

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**На правах рукописи**

**ДУШКИНА МАРИЯ АЛЕКСЕЕВНА**

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
д.т.н., профессор  
Казьмина О.В.**

**Томск – 2015**

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР, ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	8
1.1. Сырье для пеностекольных материалов .....	9
1.2 Технология получения пеностекольных материалов.....	19
1.3 Функциональные свойства и области применения пеностекольных материалов .....	29
1.4 Постановка целей и задач работы .....	37
2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	42
2.1. Характеристика сырья и исходных материалов .....	42
2.1.1 Кремнеземистое сырье .....	42
2.1.2. Вспомогательные материалы.....	50
2.2. Методология работы и методы исследования .....	54
2.2.1. Методология работы.....	54
2.2.2. Физико-химические методы исследования.....	56
2.2.3 Методы исследования характеристик стеклогранулята и готового ПСКМ.....	60
3. ТОНКОДИСПЕРСНОЕ КРЕМНЕЗЕМИСТОЕ СЫРЬЕ И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТЕКЛОГРАНУЛЯТА НА ЕГО ОСНОВЕ .....	64
3.1 Сравнительный анализ тонкодисперсных песков .....	65
3.2. Теоретическое обоснование составов низкотемпературного стеклогранулята.....	69
3.3 Определение граничных значений химического состава кремнеземистого сырья для получения низкотемпературного стеклогранулята .....	74
3.4. Исследование процессов силикато- и стеклообразования в шихтах на основе кремнеземистого сырья.....	85
3.4.1 Термообработка шихт на основе стекольных песков .....	85
3.4.2 Термообработка шихты на основе строительных песков.....	89
3.4.3 Термообработка шихт на основе аморфно-кристаллического сырья ..	92

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 .....	96
4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ВСПЕНИВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ .....	98
4.1 Особенности вспенивания пенообразующих смесей из стеклогранулята на основе кварцевых песков, их структура и свойства .....	98
4.2 Особенности вспенивания пенообразующих смесей из гранулята на основе строительных песков, их структура и свойства .....	107
4.3 Технологические особенности получения ПСКМ на основе кварцевых и строительных песков .....	114
4.3.1 Технологические особенности подготовки стекольных песков .....	114
4.3.2. Технология получения ПСКМ.....	125
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 .....	132
5. КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ К ВНЕШНИМ ФАКТОРАМ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ .....	134
5.1 Исследование устойчивости пеностеклокристаллических материалов к биокоррозии .....	135
5.2 Устойчивость пеностекольных материалов к агрессивным средам.....	145
5.3 Перспективы применения пеностеклокристаллических материалов как поглотителя электромагнитного излучения .....	153
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 .....	164
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ .....	166
Список литературы .....	169
Приложение 1 .....	187
Приложение 2 .....	188
Приложение 3 .....	189
Приложение 4 .....	190
Приложение 5 .....	191
Приложение 6 .....	193
Приложение 7 .....	195
Приложение 8 .....	196

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** В настоящее время актуальными являются вопросы разработки эффективных материалов полифункционального назначения, получаемые по технологиям, основанным на принципах ресурсосбережения и энергоэффективности. Реализация энергоэффективности осуществляется путем использования теплоизоляционных материалов и уменьшения энергоемкости их производства. Эффективными теплоизоляторами, обладающими важным комплексом свойств, являются пеностекольные материалы. Наряду с низкой теплопроводностью и плотностью при относительно высокой прочности материал относится к классу экологически безопасных и долговечных.

Ресурсосбережение предполагает использование отходов и побочных продуктов обогащения минерального сырья, которое имеется в значительных объемах. Предварительные исследования, проводимые в Томском политехническом университете, показали, что предпочтительны тонкодисперсные (менее 100 мкм) кремнеземистые материалы с высокой долей аморфной составляющей. На основе такого сырья синтез стеклогранулята, являющегося исходным сырьем для пеностеклокристаллических материалов, можно осуществлять при температурах ниже 950 °С без применения стекловаренных печей, что значительно снижает энергозатраты. В случае расширения сырьевой базы за счет использования кристаллического кремнеземистого сырья с дисперсностью до 300 мкм необходимо проведение дополнительных исследований по разработке составов и технологии получения пеностеклокристаллических материалов.

Актуальными также являются исследования других функциональных свойств пеностекольных материалов, например, способности поглощать электромагнитное излучение, что расширяет области применения и предполагает широкий спектр свойств многофункционального материала.

**Объекты исследования** – пеностеклокристаллические материалы из низкотемпературного стеклогранулята, синтезированного на основе отсеков стекольных, строительных песков и шихтофа.

**Предмет исследования** – физико-химические процессы силикато- и стеклообразования, протекающие при термообработке шихт на основе тонкодисперсного кремнеземистого сырья, особенности его подготовки, состав и свойства пеностеклокристаллических материалов.

**Цель работы:** разработка составов и технологии получения пеностеклокристаллических материалов с повышенными физико-техническими характеристиками на основе кремнеземистого сырья.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены **задачи:**

- Исследование возможности использования кремнеземистого сырья для низкотемпературного синтеза стеклогранулята;
- Разработка составов стеклогранулята и шихт для его получения;
- Исследование физико-химических процессов синтеза стеклогранулята;
- Установление оптимальных параметров подготовки кремнеземистого компонента и получения стекольных шихт на его основе;
- Разработка технологии получения пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземистого сырья и определение их основных свойств,
- Исследование биостойкости, химической устойчивости пеностекольных материалов модельных составов к действию различных реагентов и радиопоглощающей способности материала.

### **Научная новизна**

1. Установлены области составов гранулята по основным оксидам  $\text{Na}_2\text{O}$  16 – 21,  $\text{CaO}$  5 – 11,  $\text{SiO}_2$  73 – 74 мас. %, обеспечивающие получение стеклофазы более 75 мас. % при температуре  $850 \pm 20$  °C с использованием стекольного песка ( $\text{SiO}_2 \geq 98$  мас. %) и шихтофа ( $\text{SiO}_2 \geq 92$  мас. %). Синтез гранулята на основе строительного песка ( $\text{SiO}_2 \geq 75$  %), отличающегося повышенным содержанием

CaO (> 7 мас. %) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (> 7 %), осуществляется из двухкомпонентной шихты при более высоких температурах 930 ± 20 °С.

2. Установлено, что гранулят с необходимым количеством стеклофазы при температурах синтеза до 900 °С не образуется из шихты на основе кварцсодержащего сырья с дисперсностью до 300 мкм. Достаточное количество стеклофазы (85 ± 5 %) достигается при совместной механоактивации песка с содой песка в соотношении 95:5 мас. % соответственно, что интенсифицирует процессы силикатообразования, при этом температура плавления шихты снижается с 864 до 776 °С, а содержание стеклофазы в среднем на 5 и 15 % выше по сравнению с использованием отдельно активированного песка и активированной смеси песка с содой в полном объеме.

3. Установлено, что коэффициент поглощения электромагнитного излучения (26 – 260 ГГц) пеностеклокристаллического материала увеличивается в 1,6 раза, по сравнению с пеностеклом, и приближается к коэффициенту поглощения пеностекла с добавкой ильменита (FeTiO<sub>3</sub>) в количестве 1,5 мас. %, что связано с присутствием в межпоровой перегородке материала частиц остаточной кристаллической фазы с дефектной структурой.

#### **4. Практическая значимость работы**

1. Предложены составы стекольных шихт для синтеза гранулята по низкотемпературной технологии (при температурах, не превышающих 950 °С) при содержании стеклофазы не менее 75 %;

2. Предложен способ механоактивации тонкодисперсного стекольного песка совместным помолом с содой в соотношении 95:5 мас.%, позволяющий синтезировать из шихты на его основе не менее 75 % стеклофазы при температурах 850 ± 20 °С;

3. Предложена технология получения пеностеклокристаллических материалов, предусматривающая в зависимости от используемого кремнеземистого сырья синтез гранулята путем низкотемпературной обработки шихты или с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

**Апробация работы.** Результаты исследований, проведенных в результате написания диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: XIX, XX Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2013, 2014); XIV, XV, Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2013, 2014); 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials: October (Berlin, 2013); X Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2013) Всероссийская научная конференция с международным участием «Полифункциональные материалы и технологии» (Томск, 2013), 24-ая Международная Крымская конференция «СВЧ–техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 2014); Международная конференция многоуровневых систем-2014. «Моделирование, эксперимент, приложения» (Томск, 2014 г); 2nd International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC 2014) (Madrid, 2014); I Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: идеи и перспективы» (Томск, 2014), а также на семинарах кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ.

### **Публикации.**

По материалам диссертационной работы опубликована 21 работа в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах всероссийских и международных конференций, в том числе 8 статей в журналах по списку ВАК, получено 2 патента РФ. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Душкиной М.А. или при ее непосредственном участии.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения и пяти глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 165 наименований и 8 приложений. Работа изложена на 197 стр. машинописного текста, включая 94 рисунка, 44 таблицы.

## 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР, ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пеностекло имеет гетерогенную структуру и представляет собой ячеистое стекло, состоящее из множества пузырьков сферической или гексагональной формы размером 0,5 – 1,5 мм, с пористостью свыше 90 %.

В настоящее время, наряду с традиционным пеностеклом, начало разработок и производства которого относится к 30 – 40-м годам XX в. [1], развиваются и другие способы получения и виды пеностекольных материалов, которые можно отнести к композиционным (рисунок 1.1). Под «традиционным» пеностеклом понимаются материалы, получаемые из вторичного стеклобоя или специально сваренной стекломассы. Как правило, такое пеностекло не имеет в своем составе кристаллической фазы и обладает пористой структурой, которая может слагаться как замкнутыми ячейками, при использовании углеродистых газообразователей, так и сообщающимися порами, при использовании карбонатов [2, 3]. Равномерность распределения и величина пор определяется исходным сырьем и технологией получения.

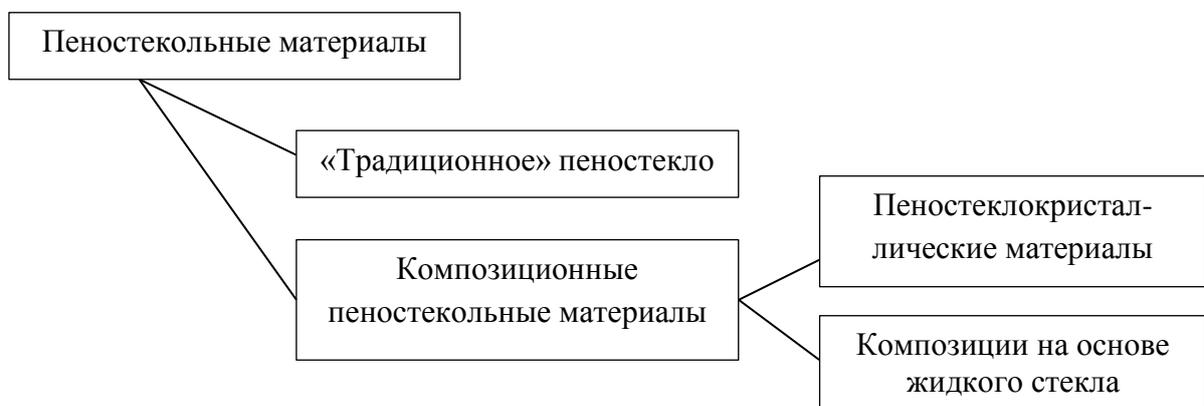


Рисунок 1.1 – Виды пеностекольных материалов

Пеностеклокристаллические материалы (ПСКМ) представляют собой вспененную стекловидную матрицу, в которой присутствует кристаллическая фаза, оказывающая влияние на свойства готового материала. Такой материал можно получать из низкотемпературного стеклогранулята, синтезируемого при температурах до 950 °С на основе природного или техногенного сырья.

## 1.1. Сырье для пеностекольных материалов

Основной составляющей пеностекольных материалов является стеклофаза, ее количество и состав регулируются путем использования различных компонентов (рисунок 1.2). Выбор компонентов для пенообразующей шихты определяется технологией получения конечного продукта, а также доступностью того или иного вида сырьевых ресурсов.



Рисунок 1.2 – Исходные сырьевые материалы для получения пеностекла

Наиболее распространен выпуск пеностекла на основе *стеклобоя* (Foamglas® - Pittsburgh Corning, Пеноситал – Пермь и др.), такой подход не только позволяет утилизировать некондиционную продукцию стекольных производств и часть бытовых отходов, но и снижает энергетические затраты при производстве, в виду использования готового стекла.

Оптимальным для получения качественного пеностекла является первичный промышленный стеклобой с постоянным химическим составом. В таком случае возникает необходимость привязки выпуска пеностекла к конкретному стекольному крупнотоннажному производству, способному обеспечить необходимые объемы стеклобоя. Необходимо учитывать, что практически весь промышленный стеклобой возвращается обратно в производство, а существующие технологии получения пеностекла на его основе носят опытно-промышленный характер. Поэтому целесообразно использование вторичного или бытового стеклобоя.

При производстве пеностекла из вторичного стеклобоя наиболее подходящими являются составы тарных стекол, известны также технологии на

основе листового стекла [3 – 9]. В литературе приводятся данные об использовании в производстве пеностекла автомобильных стекол, технология включает термическую деструкцию (при температуре 520 °С) полимерной пленки, входящей в состав композиции и совместный помол автомобильного и тарного стеклобоя в соотношении 1:4. Формованные с использованием раствора жидкого стекла гранулы вспучивают при температуре 780 °С [10]. За рубежом одним из современных направлений исследований в области получения пеностекла является использование боя электронно-лучевых трубок (ЭЛТ), мониторов компьютеров и экранов телевизоров [11 – 17].

В случае использования бытового стеклобоя в виду его разнородности возникают сложности связанные с соблюдением постоянства химического состава стекла, отклонения от которого могут привести к нестабильности ряда свойств конечной продукции. Для усреднения состава разнородного стеклобоя предложен способ предусматривающий использование жидкого стекла. Измельченный порошок разнородного стеклобоя смешивают с жидким стеклом и подвергают термической обработке. В результате сложных физико-химических процессов происходит частичное разрушение стеклофазы и снижается склонность стекла к кристаллизации. При химическом взаимодействии жидкого стекла и стеклобоя на поверхности последнего образуются силикаты, которые содержат связанную воду, способствующую при вспенивании газообразованию [18].

Возможность использования несортного стеклобоя для получения пеностекла путем направленного синтеза наноразмерных структур на поверхности диспергированного стекла показана в работе [19].

В некоторых странах, включая Россию, слабо налажен массовый сбор и сортировка стеклобоя, поэтому встает вопрос о расширении сырьевой базы для получения пеностекольных материалов. Одним из вариантов решения вышеизложенных трудностей использования стеклобоя является *синтез стекла для пеностекольных материалов с применением кремнеземистого*

*природного и техногенного сырья*. При этом процесс синтеза стеклофазы можно осуществлять двумя способами:

1. Специальная варка стекла. Процесс аналогичен традиционной варке стекла, за исключением отсутствия стадии осветления, что несколько позволяет снизить температуры (до 1300 – 1400 °С) синтеза, однако является весьма энергоемким и требует сложного аппаратного оформления с применением дорогостоящих стеклостойких огнеупоров.

2. Получение стеклокристаллического продукта, так называемого стеклогранулята, содержащего от 75 % стеклофазы. Технология позволяет снизить температуры получения до 800 – 950 °С, не требуя привлечения энергоемких сложных в эксплуатации стекловаренных печей [20].

Для реализации вышеуказанных вариантов могут быть использованы одни и те же сырьевые материалы. В производстве стекла применяют две группы сырьевых материалов: основные – стеклообразователи и вспомогательные. Сырье, используемое при получении стеклогранулята для пеностекольных материалов, также подчиняется вышеуказанной классификации.

При выборе *основного компонента* для выпуска пеностекольного материала в промышленном масштабе должны быть соблюдены следующие необходимые условия: достаточный объем и доступность сырья, его постоянный химический состав. В качестве стеклообразователей зачастую применяется кремнеземсодержащее сырье, которое может быть различным по своему происхождению, содержанию основного стеклообразующего оксида и фазовому составу (рисунок 1.3). В качестве природного кремнеземистого сырья для получения пеностекольных материалов могут быть использованы традиционные для стекловарения минеральные ресурсы (кварцевые пески, диатомит, опока, цеолитсодержащий туф) [20 – 24].

Актуальным вопросом является использование в производстве пеностекольных материалов техногенных отходов. В частности перспективным

сырьем являются золошлаковые отходы ТЭС, что подтверждается многочисленными исследованиями в данном направлении, предлагающими как варку стекла, так и низкотемпературный синтез гранулята [25 – 34].



Рисунок 1.3 – Классификация кремнеземистого сырья для получения пеностекольных материалов

Анализ специальной литературы показал также возможность использования таких материалов как:

- отходы алмазобогащения, содержащие в своем минералогическом составе 70 % серпентина, 28 % доломита и 2 % кальцита, вводимые в

количестве 10 – 20 % в дополнение к стеклобою при составлении пенообразующей смеси [35];

- аморфный микрокремнезем, используемый как в технологии получения низкотемпературного стеклогранулята [36], так и при получении пеностекла по щелочной технологии [37];

- регенерированные пески [34],
- осадки водохранилищ [38] и др. отходы.

Стоит отметить, что при выборе кремнеземистого сырья предпочтение стоит отдавать местному сырью, так как данный компонент в технологии является основным, а транспортирование на дальние расстояния значительных объемов сырья будет повышать стоимость конечной продукции. С этой точки зрения практический интерес вызывает использование песков, которые распространены повсеместно. В виду строгой регламентации химического и гранулометрического состава не все пески пригодны для стекловарения [39]. Альтернативой является получение низкотемпературного синтеза стеклогранулята на основе кремнеземистого сырья, которое может потребовать доизмельчения до размеров частиц менее 100 мкм. Учитывая, что наиболее распространены пески с высоким содержанием примесей, требуется уточнение составов кремнеземистого сырья, пригодного для получения ПСКМ.

С целью регулирования вязкостных свойств стекла в составы шихт вводят **щелочноземельные компоненты** через карбонатное сырье: доломитовые породы, мел, известняк, мраморная крошка и другие. В качестве **плавней**, понижающих температуру пиропластичного состояния, в зависимости от используемой технологии и планируемых характеристик готового продукта, могут использоваться сода, поташ, бура, борная кислота или растворы едких щелочей. При использовании соды или поташа, которые вступая в реакции с кремнеземистым и щелочно-земельными компонентами, способны образовывать легкоплавкие эвтектики, существенно снижается температура достижения пиропластичного состояния. При этом в зависимости от конечного

содержания в продукте кристаллической фазы температура синтеза стеклофазы находится на уровне 850 – 1350 °С.

Для обеспечения реакций вспенивания применяют различные *газообразователи* (таблица 1.1), при этом вид и количество последних оказывает значительное влияние на структуру пеностеклового материала, что в свою очередь во многом определяет свойства конечного продукта.

Таблица 1.1 – Основные типы газообразователей

Тип газообразователя	Применяемые соединения	Характерные особенности получаемого пеностекла (структура)
Нейтрализационные	карбонаты: мел, мраморная крошка и др.	крупнопористое, высокая доля сообщающихся пор, чаще неравномерная пористость
Окислительно-восстановительные	Углеродистые твердофазовые: сажа, антрацит, уголь, коксик, графит, карбид кремния и др.; жидкофазные – глицерин.	мелкопористое, с однородным распределением пор

С целью предотвращения преждевременного газообразования рекомендуется применять газообразователи с температурой разложения на 150 – 200 °С выше температуры размягчения стекла; а для равномерного распределения твердофазового газообразователя в стеклопорошке – газообразователи с дисперсностью превышающей дисперсность стеклопорошка [40, 41].

При использовании углеродистых газообразователей для обеспечения процессов вспенивания рекомендовано присутствие 0,1 – 0,4 % окислителя ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и др.) [3]. Помимо традиционных окислителей при вспенивании пенообразующих смесей на основе натрий-кальций-силикатного стекла и карбида кремния, известно применение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [42].

Эффективным в качестве газообразователя является использование жидкого стекла и растворов глицерин – жидкое стекло. На базе композиций данного состава готовят газообразователи, применяемые в промышленном выпуске пеностекла, например, в Европе так получают пеностекло под маркой

Foamglas. Жидкофазный газообразователь не только обеспечивает вспенивание, но и упрощает процедуру компактирования, так как выступает одновременно в качестве связующего. Апробированы различные соотношения жидкое стекло-глицерин для вспенивания порошка на основе тарного стекла. Из диапазона 2 – 5 % жидкого стекла и 1 – 1,5 % глицерина установлено оптимальное соотношение 5 % жидкого стекла и 1,5 % глицерина, позволяющее получать пеностекло с плотностью 130 – 260 кг/м<sup>3</sup> при температуре 850 °С [43].

Кроме распространенных моно- и бикомпонентных газообразователей предлагаются газообразователи сложного состава. Например, для получения звукоизоляционного пеностекла на основе стеклобоя (таблица 1.2) рекомендован совместный помол стеклобоя, карбонатного газообразователя и железа с целью увеличения площади контакта стеклопорошка и газообразователя, что обеспечивает образование мелких пор. Карбонатная крупка (с размером частиц 0,5 – 2,5 мм) добавляется к готовой смеси для создания более крупных эллипсообразных пор. При взаимодействии, высвобождающихся из карбонатной крупки, оксидов кальция и магния с оксидами железа образуются соединения  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  – ферриты кальция. Карбонатная крупка должна находиться в избытке (на 30 – 50 %) по отношению к оксиду железа. При использовании такого газообразователя получают пеностекло плотностью 150 – 200 кг/м<sup>3</sup>, прочностью на сжатие 6,2 МПа, водонасыщением 5 – 10 %, с индексом звукоизоляции шума 60 – 80 Дб [44].

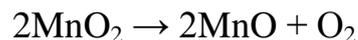
Таблица 1.2 – Состав сложного газообразователя

Компонент	Карбонатный газообразователь	Карбонатная крупка (мел, доломит и др.)	Оксид железа
Количество, мас. %	0,5 – 5	5 – 10	0,5 – 7

Также перспективным является введение в состав газообразователя различных отходов производств. Например, в качестве газообразователя используют тонкодисперсный отход сахарного производства в количестве 3 мас. %, который на 50 % состоит из  $\text{CaCO}_3$ , на 30 % из  $\text{CaO}$  и на 20 % из углеродных соединений. Карбонатная составляющая газообразователя

обеспечивает создание крупных ячеек, а его органическая составляющая приводит к образованию мелких пор в межпоровых перегородках, благодаря чему удастся получить тепло-звукоизоляционное пеностекло, повышенной, по сравнению с пеностеклом на карбонатном газообразователе, механической прочности [45].

Ведутся исследования в направлении применения нетрадиционных газообразователей. Авторами [46] установлена возможность применения в качестве газообразователя отходов полировки художественного стекла, образующихся в значительных количествах на стекольных предприятиях, например для заводов Венеции до 200 т/год. Указанные отходы представляют собой смесь порошка стекла и карбида кремния (до 50 мас. %), который в чистом виде является хорошим вспенивающим агентом для пеностекла, но достаточно дорогим продуктом. Пеностекло получают на основе натрий-кальциевого силикатного листового стекла по традиционной порошковой технологии, используя высушенные отходы полировки стекла с размерами частиц до 50 мкм в количестве 2,5 – 17,5 мас. %. Для интенсификации процессов вспенивания дополнительно вводят  $MnO_2$ , выполняющий роль окислителя:



Вспенивание проводят при температуре 950 °С, после чего пену стабилизируют охлаждением до 600 °С и медленно отжигают. Полученное пеностекло в своем составе содержит кристаллическую фазу, представленную девитритом и волластонитом, которые способствуют повышению прочности конечного продукта. По предложенному способу, варьируя количество отходов и  $MnO_2$  в шихте, получают химически стойкое пеностекло с различной плотностью, механической прочностью и пористостью до 92 %.

Другим вариантом использования нестандартного вспенивающего агента являются отходы гипсовых форм для литья керамики, содержащие  $CaSO_4$ . Применение указанных отходов в количестве 5,88 мас. % позволяет получить

пеностекло из листового и тарного стеклобоя при температуре вспенивания 900 °С с плотностью в диапазоне 470 – 720 кг/м<sup>3</sup> [4].

При использовании в технологии пеностекла едких щелочей синтез стеклофазы обеспечивается за счет образования гидросиликатов натрия (калия) при взаимодействии раствора щелочи и кремнезема наполнителя, в качестве которого использовано природное минеральное сырье (цеолитовая порода, трепел, перлит) или техногенные отходы, например, микрокремнезем [24, 37]. Для регулирования поровой структуры пеностекла рекомендовано применение смеси едких щелочей КОН и NaOH для сырьевых смесей, описываемых системой Na<sub>2</sub>O – CaO – SiO<sub>2</sub>. Применение только КОН ведет к получению материала повышенной плотности, а применение только едкого натра хотя и позволяет получить материал с низкой плотностью из-за высокой подвижности ионов Na<sup>+</sup> в родственной ему системе, но приводит к чрезмерному укрупнению и схлопыванию пор. Это объясняется явлением двухщелочного эффекта [44].

Использование в сырьевой смеси едких щелочей, позволяет снизить температуры вспенивания до 750 – 850 °С, упростить технологическую цепочку производства за счет исключения отдельной стадии синтеза стекла и получить пеностекольный материал низкой плотности 150 – 300 кг/м<sup>3</sup>. Однако использование агрессивных реагентов сопровождается рядом трудностей: высокая стоимость щелочи повышает себестоимость выпускаемой продукции, а высокая агрессивность растворов требует соблюдения техники безопасности и использование стойкого к коррозии производственного оборудования. Кроме того едкие щелочи, входящие в состав сырьевой смеси для пеностекла, негативно сказываются на некоторых свойствах, например, понижают водостойкость и повышают водопоглощение.

Известно, что жидкое стекло способно при нагревании до 120 – 500 °С образовывать твердую пену, плотностью от 50 кг/м<sup>3</sup> [48]. Применяемые для получения жидкостекольных композиций материалы можно условно разделить на три группы: связующее – жидкое стекло, наполнитель – минеральные наполнители и технологические добавки, и отвердители. Приведенная

классификация добавок вводимых в жидкое стекло (таблица 1.3) [49], не является жесткой, поскольку одна и та же добавка одновременно может оказывать комплексное воздействие на жидкостекольную композицию.

Таблица 1.3 – Классификация добавок для пеностекольных материалов на основе жидкого стекла

<i>Тип</i>	<i>Роль</i>	<i>Примеры добавок</i>	<i>Примечание</i>
Инертные	Каркасообразующий компонент изделия, упорядочивает макроструктуру пеноматериала	Кварцевый песок, трепел, диатомит, дегидратированный бурый железняк, MgO, CuO	При превышении предельного количества в смеси негативно сказывается на вспучивающейся способности композиции из-за образования кремнегеля.
Гелеобразующие	Частичное разрушение полимерной структуры жидкого стекла из-за гелеобразования	Кремнефтористый натрий, этиловый спирт, борная кислота, водорастворимые соли щелочноземельных и тяжелых металлов	При превышении предельного количества полное разрушение полимерной структуры жидкого стекла, с ухудшением поризационной способности
Термо-реактивные	При нагревании разлагаются, с выделением газа	CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> , бурый железняк, магний углекислый основной и др.	

При выборе минеральных наполнителей учитывается следующее:

- водостойкие силикаты улучшает свойства конечного продукта,
- возможность химического взаимодействия продуктов твердения,
- распределение неводостойких добавок в структуре силикатного материала [47].

Для получения пеностекла чаще всего используют натриевое жидкое стекло. В результате термообработки жидкого стекла смешанного с минеральным наполнителем образуется жесткий пористый каркас. Пеноматериалы, полученные на основе жидкостекольных композиций, отличаются повышенной пористостью и пониженной плотностью, что выгодно отличает их от других видов пеноматериалов, однако проигрывают им по прочностным характеристикам и водостойкости.

Таким образом, анализ научно-практических работ показывает актуальность вопросов расширения сырьевой базы для получения пеностекольных материалов.

## 1.2 Технология получения пеностекольных материалов

Наиболее распространенным способом получения пеностекла, используемым в промышленном масштабе, является **порошковый способ**, принципиальная схема которого представлена на рисунке 1.4. Данный способ позволяет получать пористую структуру с равномерным распределением пор различных размеров. Порошок стекла, как уже отмечалось ранее, может быть получен из стеклобоя, специально сваренной стекломассы или стеклогранулята (рисунок 1.5).



Рисунок 1.4 – Схема производства пеностекольных материалов по порошковому способу

В случае использования вторичного стеклобоя предусматривают линии по его подготовке, применение исходных сырьевых материалов также сопровождается технологическими операциями обработки, которые аналогичны стадиям традиционной технологии стекла [51]. Составление шихты проводят с помощью автоматизированных дозирочно-смесительных линий (ДСЛ). Уплотнение предварительно увлажненных шихт (до 7 %), осуществляемое с целью повышения технологических свойств, проводят гранулированием или прессованием (рисунок 1.5).

В случае специальной варки стекла используют электрические или газопламенные стекловаренные печи. Температура варки находится на уровне 1300 – 1400 °С, что несколько ниже ввиду исключения стадии осветления стекломассы. Хорошо проваренную и гомогенизированную стекломассу быстро охлаждают, как правило, сливая в холодную воду, получая стеклогранулят.

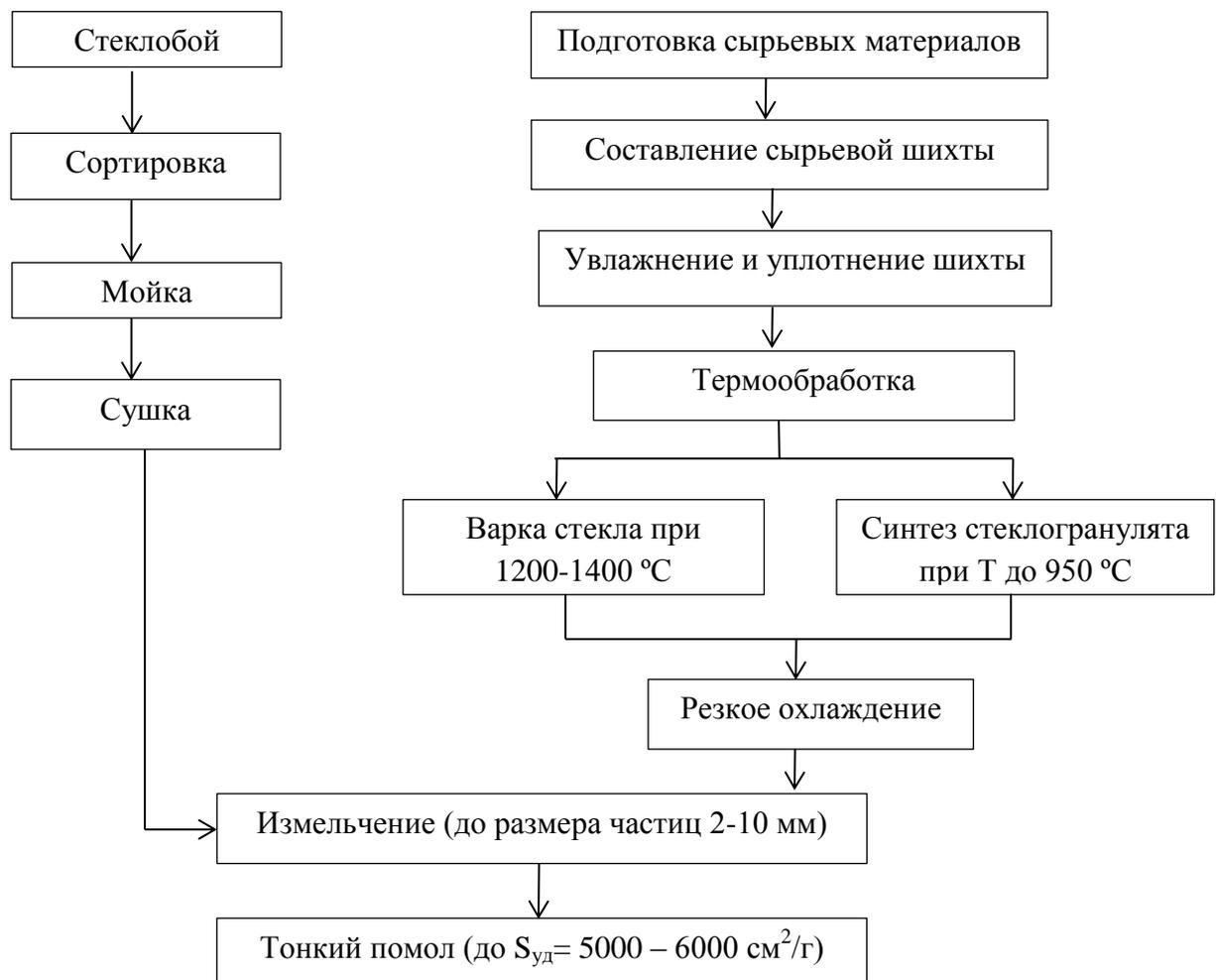


Рисунок 1.5 – Схема получения стеклопорошка

При подготовке низкотемпературного *стеклогранулята* в качестве тепловых агрегатов рекомендованы вращающиеся или конвейерные печи, для предотвращения налипания стекломассы к рабочим частям печи используют технологию обжига со «спутником» или присыпку из тугоплавкого материала (например, каолин) соответственно. Температурный интервал обработки шихт для низкотемпературного стеклогранулята должен отвечать фазовому переходу шихты из твердого состояния в вязкотекучее (с образованием расплава в количестве не менее 75 %), что определяется составом шихты, а также природой ее главного компонента. Режим термообработки подбирается индивидуально для каждого состава шихты. Стоит отметить, что температура обработки шихты повышается с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$ , так например, при синтезе стеклогранулята из цеолитов содержащих 63 мас. %  $\text{SiO}_2$  температура обработки составляет 800 °С, а из маршаллита, содержащего  $\text{SiO}_2$  95,7 мас. % – 885 °С [52, 53]. В ходе термической обработки важно регулирование количества расплава, так как его избыток, который может быть вызван чрезмерно быстрым прогревом шихты, ведет к нежелательному полному расплавлению гранулята.

Необходимым условием синтеза стеклогранулята с остаточным содержанием кристаллической фазы не более 25 % по низкотемпературной технологии является применение кремнеземсодержащих компонентов (содержание  $\text{SiO}_2 \geq 80\%$ ) в тонкодисперсном состоянии. Вышеизложенное обосновывает необходимость тонкого измельчения (размер частиц  $\leq 100$  мкм), а в случаях использования кремнеземистого сырья с высоким содержанием кристаллической фазы еще и для повышения реакционной способности, путем механоактивации [52]. Данная операция ведет к увеличению дефектности поверхности частиц и их аморфизации, что способствует понижению температур стеклообразования. Снижение температуры (в среднем на 70 °С) ускоряет процесс силикато- и стеклообразования за счет увеличения свободной энергии частиц, уменьшения путей диффузии и образования аморфных слоев [54].

Главными достоинствами технологии ПСКМ через получение низкотемпературного стеклогранулята является снижение температур синтеза стеклофазы, а также исключение необходимости применения стекловаренных печей.

Перспективным современным направлением получения силикатных расплавов является использование плазменной технологии. Известны работы по получению расплавов из золошлаковых отходов, кварцевого песка, базальта. Данная технология вызывает практический интерес и для получения стеклофазы, пригодной для вспенивания. Основным преимуществом плазменных технологий является значительная разница температур плазменного потока и температуры плавления силикатов более 1000 °С, что обеспечивает плавление силикатных частиц размером до 2 мм в течение 3 секунд [55 – 57]. В работе [57] показано, что реализуемое в плазменном реакторе температурное поле 3000 – 3500 °С обеспечивает расплавление силикатных смесей с температурами плавления до 1700 °С. При попадании частицы кварца радиусом 1 мм в высокотемпературный силикатный расплав ее полное расплавление происходит за 2,6 секунды, частицы радиусом 0,2 мм расплавляются за 0,1 секунды.

Измельчение полученного стекла проводится в щековых или молотковых дробилках, с применением при необходимости сушки в сушильных барабанах. При измельчении стекла до высокодисперсного состояния могут возникнуть такие трудности, как агломерация уже тонкоразмолотых частиц, налипание их на стенки барабана и мелющие тела, поэтому необходимо тщательно подбирать режим помола (время, скорость вращения барабана), контролировать влажность подаваемого на помол материала, а также предусмотреть возможность использования ПАВ.

Пенообразующую смесь готовят либо в смесителях (в случае использования жидкофазного газообразователя), либо путем совместного помола стеклопорошка и газообразователя. При использовании твердых газообразователей неподходящих по гранулометрическому составу, необходим

предварительный помол. Рекомендованный средний размер зерна твердофазного газообразователя составляет порядка 10 мкм, при удельной поверхности 5000 – 7000 см<sup>2</sup>/г. Отмечено [3], что длительный совместный помол стекла и газообразователя может привести к потере активности газообразователя.

Уплотнение пенообразующей смеси можно осуществлять различными способами. При получении гранулированного материала шихту окатывают на тарельчатом грануляте с добавлением в качестве связки раствора жидкого стекла или воды. При получении блоков или плит могут быть использованы формы, которые изготавливают из жаропрочной стали, или засыпка смеси на стекловолоконный холст, подаваемый на транспортерную жаропрочную ленту. Во избежание налипания стекла на рабочие части печного оборудования применяют обработку форм и холста защитной смазкой, например меловой или каолиновой суспензией, а также обжиг со спутником – в случае термообработки гранулированной пенообразующей смеси во вращающейся печи.

Получение блоков или плит пеностекла предусматривает стадию отжига. В зависимости от того производится ли отжиг в отдельной печи или нет выделяют двухстадийный и одностадийный способ производства по порошковому методу. Для сокращения продолжительности отжига и длины печей разрабатывают специальные нелинейные температурные режимы, кроме того может использоваться принудительное охлаждение [1].

В случае получения блочного пеностекла после вспенивания требуется дополнительная механическая обработка с целью придания правильной геометрической формы, для этого блоки опилоывают и при необходимости шлифуют. Готовый пеноматериал упаковывают и складывают, ввиду климатической устойчивости продукта, склады пеностекла могут быть холодными.

В специальной литературе и патентах приводится описание различных способов получения пеностекольных материалов. При вспенивании помимо

традиционных тепловых агрегатов, таких как конвейерные или трубчатые печи могут использоваться другие устройства. Например, исследована возможность вспенивания пенообразующих смесей посредством микроволновой энергии [58]. Известны способы получения пеностекла в специфических агрегатах. Так существует способ, при котором пеностекло получают путем напыления гранул пенообразующей смеси размером 1 – 3 мм в формы с последующим оплавлением и вспениванием их в монолитный блок в реакторе плазмотрона. Характеристики полученного пеностекла позволяют использовать его как изоляционный материал, однако предложенный способ основан на использовании плазмотрона, являющегося сложным в обслуживании оборудовании, кроме того в качестве плазмообразующего газа используется аргон с расходом  $1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ , стоимость которого повышает себестоимость конечного продукта [59].

Известен способ получения вакуумного пеностекла. Стеклопорошок с размером частиц менее 200 мкм нагревают в специальных печах с газовой средой гелия при давлении газа 0,2 – 0,5 МПа до температуры 600 – 800 °С. Расплавленная стекломасса выдерживается в зоне нагрева, при этом идет процесс насыщения стекломассы гелием за счет адсорбции. Затем избыточное давление сбрасывается, а оставшийся газ откачивается вакуумным насосом до давления 10 – 100 Па, в результате чего происходит вспенивание стекломассы растворенным в ней газом. Поддерживая разрежение в печи, полученное пеностекло охлаждают до комнатной температуры. Достоинством способа является получение равномерной структуры пеностекла с несообщающимися порами, кроме того способ не требует введения дополнительных газообразователей. К недостаткам способа можно отнести сложность оборудования, применяемого при вспенивании, высокую стоимость гелия, а также длительность процесса [60].

Существует ряд способов получения пеностекольных материалов с использованием едкой щелочи. Такая технология включает в себя:

- подготовку сырьевых материалов,

- составление сырьевой шихты, включающую смешивание щелочного раствора с кремнеземистым сырьем и добавками,
- формование сырьевых заготовок (гранулирование, пластичное формование),
- сушку (при нормальных условиях или под действием повышенной температуры),
- термообработку – вспенивание.

В патентном описании [37] авторами предлагается способ получения пеностекла с пониженной плотностью 200 – 300 кг/м<sup>3</sup> при температурах термообработки пенообразующей смеси до 780 °С и последующем отжиге при 780 – 360 °С. В качестве сырьевых материалов используются вспученный перлит, микрокремнезем, щелочь и вода. Сырьевая смесь отличается повышенной до 40 % влажностью, а при ее подготовке в смесителе за счет взаимодействия микрокремнезема, щелочи с горячей водой образуются гидросиликаты натрия, обеспечивающие синтез стеклофазы. В предложенном способе газообразователь дополнительно не вводится, так как микрокремнезем содержит в своем составе углерода до 0,9 мас. % и карбида кремния до 0,5 мас. %, что является достаточным для обеспечения вспенивания сырьевой смеси. При термообработке такой шихты в замкнутом объеме вспенивание протекает в два этапа: предварительная поризация за счет образования водяных паров при резком нагреве влажной смеси, окончательное вспенивание – за счет выделения газообразных продуктов при окислении углерода и карбида кремния. Предложенный способ выгодно отличается упрощением технологии подготовки пенообразующей смеси и снижением температуры вспенивания, а также позволяет утилизировать такой побочный продукт металлургии как микрокремнезем.

Для сокращения в шихте доли едкой щелочи предлагается вводить оксиды щелочных металлов общей долей 8 – 30 мас. % частично в виде щелочи 2 – 12 % от массы вводимого кремнеземистого сырья (трепел), остальное – через соду или поташ. Подготовленную путем смешивания смесь гранулируют

и проводят двухстадийную термообработку при 550 – 600 °С, затем после помола, проводимого с целью гомогенизации, при 700 – 850 °С. Получают пеностекло плотностью 320 – 420 кг/м<sup>3</sup> прочность при сжатии 55 – 65 кг/см<sup>2</sup>, теплопроводность 0,091 – 0,1 Вт/м град. Достоинством способа является сокращение доли дорогостоящей щелочи и снижением агрессивности сырьевой смеси [61].

Известен способ получения пеностекла с использованием едких щелочей по технологии, снижающей агрессивное воздействие на печное оборудование. В предлагаемом способе используют двухкомпонентную шихту из цеолитовой породы (75 – 85 мас. %) и водный раствор гидроксида натрия (15 – 25 мас. %). Устранение вредного воздействия едкой щелочи достигается тем, что часть щелочи сорбируется пустотами цеолита при перемешивании шихты, а оставшийся свободный NaOH карбонизируется в присутствии углекислого газа воздуха при выдержке гранулированной смеси на воздухе в течение 1 – 4 суток. Образующийся трон ( $\text{Na}_3[\text{CO}_3][\text{HCO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) при нагревании разлагается с выделением  $\text{CO}_2$  и воды безвредных для печей. Гранулы засыпают в формы и проводят вспенивание при 680 – 850 °С. Преимуществом такого способа является получение пеностекла плотностью 150-600 кг/м<sup>3</sup>, снижение действия вредных факторов при использовании в технологии пеностекла едких щелочей, что позволяет применять традиционное оборудование при термообработке. Лимитирующей стадией данной технологии является выдерживание гранул сырьевой смеси для полной карбонизации едкой щелочи, поэтому при организации технологического процесса необходимо предусматривать получение требуемого запаса сырьевых гранул и место для их хранения [24].

Использование щелочной технологии позволяет упрощать технологическую схему производства и получать материал низкой плотности, однако, использование гидроксидов в технологии пеностекольных материалов имеет свои недостатки: агрессивное воздействие на оборудование, токсичность и высокая стоимость едких щелочей.

Другим способом получения пеностекельных материалов является технология получения композиций на основе жидкого стекла, которая привлекательна снижением энергетических затрат, поскольку позволяет получать пеноматериал при температурах до 500 °С. Процесс получения жидкостекельных композиций, может быть описан схемой, предложенной на рисунке 1.6. Указанная технология может базироваться как на использовании готового жидкого стекла, так и на предварительном получении жидкого стекла и дальнейшем его использовании. В последнем случае предусматривают стадии получения силикат-глыбы, ее роспуск в автоклаве. Важной стадией является процесс приготовления исходной смеси жидкого стекла и добавок. С увеличением доли добавок уменьшается поризационная способность жидкого стекла, поэтому большое внимание уделяют подбору количеству вводимых наполнителей.

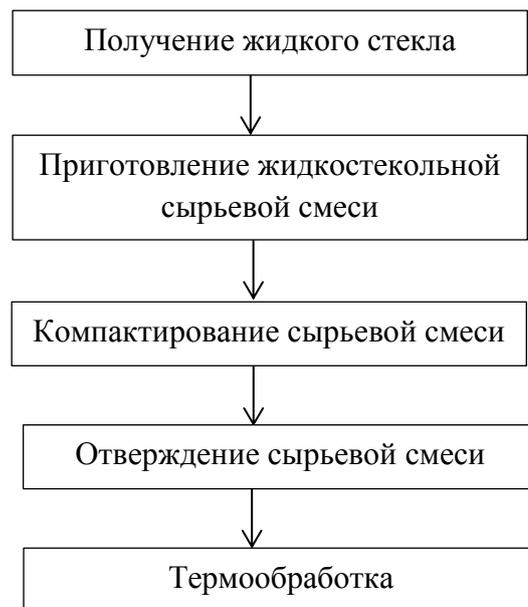


Рисунок 1.6 – Схема получения пеностекла на основе жидкостекельных композиций

Подготовленную сырьевую смесь формуют в виде гранул и заполняют ими формы для вспенивания (в случае получения блоков). Приготовленные сырьевые смеси для жидкостекельных композиций проходят стадию отверждения, которая может протекать в результате либо потери влаги системой при нормальной температуре или при нагревании свыше 100 °С, либо

под действием специальных отвердителей. Основным источником газов при порообразовании является вода, входящая в структуру жидкого стекла, которая под действием температуры переходит в пар и вспенивает подготовленную сырьевую смесь. Вспенивание протекает поэтапно. Сначала при температуре 100 – 120 °С затвердевшая сырьевая композиция переходит в псевдопиропластичное состояние, начинается интенсивное увеличение объема. Затем при температурах 130 – 150 °С протекает интенсивное выделение свободной и адсорбционной влаги, что вызывает активную поризацию системы. Завершающим этапом, протекающим при температурах свыше 150 °С, является окончательная перестройка структуры за счет удаления конституционной воды [48]. Вспенивание возможно осуществлять как под действием теплового потока, так и под действием СВЧ поля.

Предлагаются различные варианты получения жидкостекольных композиций. Один из способов предусматривает использование жидкого стекла с отвердителем в качестве которого рассмотрен раствор  $\text{CaCl}_2$ , в качестве минерального наполнителя выступают тремолит, волластонит диопсид, молотый фарфор и порошок обожженной глины в количестве 10 – 30 %. Технология включает подготовку сырьевой смеси, гранулирование, сушку и вспенивание в температурном диапазоне 300 – 400 °С [50].

По другому способу жидкое стекло предварительно отверждают добавкой карбоната магния в количестве 3 – 10 %, полученную сырьевую смесь высушивают, а после измельчения термообрабатывают при 150 – 500 °С, при этом температура определяется требуемым коэффициентом вспенивания [62]. Главным достоинством рассмотренной технологии является существенное снижение температур вспенивания, однако, получаемые композиции имеют малую водостойкость, что существенно сокращает возможные области применения.

На сегодняшний день мировым лидером по выпуску пеностекла является фирма «Питтсбург Корнинг» (США), она выпускает пеностекольный продукт под маркой «Foamglas», производства компании действуют как на территории

США так и в Европейских странах (Германия, Бельгия), лидирует по объемам выпуска «Питтсбург Корнинг Европа» (Бельгия) – 860 тыс.м<sup>3</sup>/год. Еще одной распространенной маркой пеностекла на рынке является о «НеоТим» (Китай). В странах СНГ лидирует Гомельский стекольный завод (Белоруссия) с объемом производства около 36 – 40 тыс. м<sup>3</sup>/год. В России действуют несколько заводов «СТЕС» (г. Владимир), «АйСиЭм Гласс Калуга» (г. Калуга), Пермское производство пеносиликатов (г. Пермь), а также ряд опытных производств, однако их объемы выпуска не покрывают потребности в пеностекле, поэтому материал экспортируется. Все действующие производства придерживаются порошковой технологии.

### 1.3 Функциональные свойства и области применения пеностекольных материалов

На сегодняшний день пеностекольные материалы представлены различными формами выпуска (рисунок 1.7), что объясняется благоприятным сочетанием таких свойств материала как прочность, простота обработки, стабильность и др.



Рисунок 1.7 – Формы выпуска пеностекла

Специфика применения любого материала определяется совокупностью его функциональных свойств. Пеностекольные материалы обладают уникальным набором свойств, благодаря которым находят многочисленные области применения.

Пеностекольные материалы обладают низкой плотностью, достаточной механической прочностью и низким водопоглощением, основные характеристики пеностекла приведены в таблице 1.4. Численные значения тех или иных характеристик пеностекла могут быть различными в зависимости от используемого сырья и технологии производства. Так пеностекольные композиции на основе жидкого стекла отличаются низкой прочностью и высокой теплоизоляционной способностью, однако уступают традиционному пеностеклу и ПСКМ по показателям прочности, водостойкости и водопоглощению.

Стоит отметить также такие свойства пеностекла как:

- **простота обработки и монтажа** (легко поддается механической обработке столярными инструментами, хорошо клеится, крепится и связывается любым штукатурным составом, клеем, мастикой и т.п.),
- **стабильность физических параметров** (не дает усадки, не изменяет с течением времени геометрические размеры строительных конструкций под действием веса эксплуатационных нагрузок),
- **устойчивость к химическому и биологическому воздействию** (не разрушается химическими реагентами (за исключением плавиковой кислоты),
- «непроходимо» для всех грызунов и насекомых, а также не повреждается корнями растений, устойчиво к действию микроорганизмов.

Помимо вышесказанного важным является то, что пеностекольные материалы безопасны при использовании вследствие таких свойств как: санитарная безопасность (отсутствие вредных выделений); негорючесть (при нагревании до высоких температур не выделяет токсичных газов или паров, так как не содержит в своем составе окисляющихся соединений).

Основным направлением использования пеностекольных материалов является тепло- и звукоизоляция (для теплоизоляции предпочтительно пеностекло с замкнутыми порами, для звукоизоляции – с сообщающимися), а также применение в составе композиционных материалов (рисунок 1.8). В российских климатических условиях, предполагающих значительные перепады

температур и высокую влажность, пеностекло является наиболее долговечным и надежным изоляционным материалом

Таблица 1.4 – Основные характеристики пеностекла

<i>Характеристика</i>	<i>Значение показателя</i>	<i>Примечание</i>
<i>Средняя плотность.</i>	от 160 – 180 до 200 – 300 кг/м <sup>3</sup> для различных видов пеностекла	Определяющий фактор теплопроводности и механической прочности
<i>Теплопроводность</i>	$\lambda = 0,06 - 0,09$ Вт/м·К	Основной вид теплообмена – конвекция, поэтому мелкопористое пеностекло обладает более низкими значениями $\lambda$
<i>Механические свойства</i> (прочность пеностекла с плотностью 180 - 200 кг/м <sup>3</sup> ): <ul style="list-style-type: none"> <li>• на сжатие,</li> <li>• на изгиб,</li> <li>• на растяжение,</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,5 – 1,2 Мпа,</li> <li>• 0,59 – 0,69 Па,</li> <li>• 0,44 – 0,49 Па.</li> </ul>	За счет собственных физических свойств может нести часть нагрузки, способно без дополнительного крепления выдерживать давление, обусловленное собственным весом, в пределах двух этажей, а также удерживать значительный вес кровли.
<i>Морозостойкость</i>	50 циклов попеременного замораживания при -30 <sup>0</sup> С и оттаивании при 15 -20 °С	Пеностекло, с заполненными порами морозостойко до низких температур порядка -180 °С.
<i>Сорбционные свойства:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• сорбционная влажность,</li> <li>• водопоглощение</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,1 – 1,8%,</li> <li>• 3 – 5% - тепло- и звукоизоляционное, 65 – 75 % –</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Кинетика увлажнения определяется гидролитической устойчивостью и характером структуры;</li> <li>• Накопление влаги только в поверхностном слое разрушенных при механической обработке ячеек; не зависит от периода полного увлажнения;</li> </ul>
<i>Звукопоглощение</i>	коэффициент звукопоглощения 0,4 – 0,5 (у пеностекла с сообщающимися порами)	Звукопоглощение не изменяется в широком диапазоне частот от 250 до 4000 Гц



Рисунок 1.8 – Основные области применения пеностекла

Гранулированное пеностекло мелкой фракции или пеностекольную крошку, являющуюся отходом после механической обработки блоков, можно применять в составе теплоизоляционных штукатурных смесей. Так в патентном описании [63] авторами предложена штукатурная смесь, в состав которой в качестве компонента, задающего основные теплоизоляционные свойства, вводят 20 – 25 мас. % пеностекольной фракции 0,5 – 4 мм с плотностью 140 – 150 кг/м<sup>3</sup>.

Известны варианты получения цветного облицовочного пеностекла по щелочной технологии из смеси стеклобоя и алюмосиликатных пород (базальта и перлита). Цвет пеностекла задается либо цветом используемого стеклобоя, либо дополнительным введением красителей, в качестве которых используют такие соединения как оксиды хрома, титана, меди, железа, сульфиды металлов. Предпочтение отдают способам поверхностного окрашивания путем создания своеобразной глазурированной поверхности. Стоит отметить, что объемное окрашивание высокоплотных пеностекол (900 – 1600 кг/м<sup>3</sup>) трудноосуществимо, так как введение красителей может повлечь повышение вязкости системы при термообработке, что затрудняет процесс вспенивания [47].

Перспективными на сегодняшний день считаются ***пеностекольные материалы специального назначения.***

Одним из направлений исследований в области пеностекла является получение пеностекла повышенной прочности, что возможно за счет его армирования. Существуют варианты армирования блоков пеностекла с использованием металлических каркасов [64], другим вариантом упрочнения является использование стекловолокна [65]. Эффективным является армирование межпоровых перегородок, осуществляемое наличием кристаллической фазы. Кристаллическая фаза может являться как остаточной [66], так и вновь синтезируемой (направленная кристаллизация). В межпоровых перегородках наиболее эффективным является наличие кристаллической фазы наноразмерного диапазона (10 – 400 нм).

Исследователями [67] предложено получение пеностекляного материала предназначенного в качестве фильтра для очистки питьевой воды. Пеноматериал получают из композиции стеклобоя и глины, с добавлением в качестве вспенивающего агента кокса и древесных опилок; модифицирование получаемого пеностекла осуществляют его обработкой реагентами, содержащими соединения марганца.

Варьирование компонентного состава и технологического режима получения материала позволяет получать пеностекло со специальными свойствами. Так, например, в патентном описании [68] предлагается вариант получения пеностекла с радиозащитными свойствами. Такое пеностекло получают на основе цеолитовой породы в количестве 57 – 84,5 мас.%, углеродистого газообразователя – 0,3 – 0,5 мас. % и соединения, обеспечивающего радиозащитные свойства – 15 – 40 мас. %. В качестве последнего используют оксиды и соли свинца, висмута и бария. Нижняя граница объясняется обеспечением необходимым уровнем радиозащитных свойств материала, а верхняя – обеспечением поддержания необходимого уровня вязкости стекляной массы, гарантирующего устойчивость пены. Для данных составов характерны следующие параметры получения: температурный диапазон вспенивания 750 – 890 °С, время изостатической выдержки 15 – 60 мин, стабилизация пены путем быстрого (1 – 2 часа) охлаждения до 600 °С и отжиг не менее 8 часов. Такой режим позволяет получить пеностекло с плотностью 150 – 600 кг/м<sup>3</sup> и высокими радиозащитными свойствами, что позволяет сократить толщину материала, необходимую для 2-х кратного снижения  $\gamma$ -излучения, с 300 мм – для обычного пеностекла до 80 – 160 мм в зависимости от исходной сырьевой смеси и технологического режима подготовки. Кроме того, введение в состав шихты компонентов с радиозащитными свойствами, выступающих в роли плавней, позволяют снизить температуры вспенивания.

Одним из перспективных направлений применения пеностекла является его использование в спецтехнике (подводных лодках, атомных реакторах,

авиатехнике и др.). Известно использование пеностекла в устройстве подводного аппарата. Жесткая оболочка из пеностекла (рисунок 1.9.), находящаяся между стеклометаллокомпозитными стенками корпуса аппарата, повышает устойчивость цилиндрической оболочки корпуса за счет увеличения ее толщины и собственных механических свойств пеностекла, при этом практически не увеличивает общую массу аппарата и поддерживают необходимый уровень плавучести. Техника изготовления таких корпусов устроена так, что пеностекло не устанавливают между стенками оболочки, а синтезируют его внутри при температуре 750 °С [69].

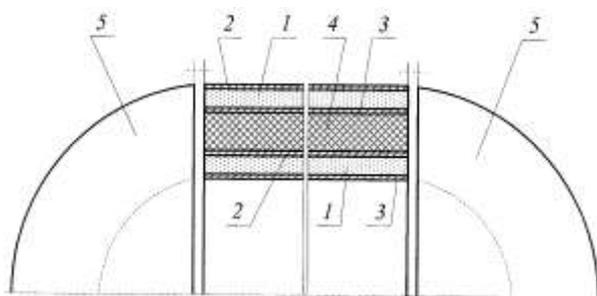


Рисунок 1.9 – Схема конструкции корпуса подводного аппарата:  
1 –цилиндрическая оболочка из стеклянного слоя; 2-3 – металлическое покрытие, 4- жесткая оболочка из пеностекла, 5 – торцевые крышки.

Порошок пеностекла может быть использован как компонент смазочного материала, используемого для тяжело нагруженных узлов трения, например в механизмах железнодорожного транспорта. Пеностекло в таком случае выступает в роли модификатора контактных поверхностей, при этом образует граничные слои силикатов железа, показывая улучшенные трибохарактеристики. Порошок пеностекла вводится в битумно-графитовую композицию наряду с другими добавками в количестве 5 – 10 мас. % [70].

Актуальными в настоящее время являются исследования возможности использования пеностекла в качестве поглотителя электромагнитного излучения (ЭМИ). Радиопоглощающие материалы применяются для решения проблем электромагнитной совместимости, защиты информации от несанкционированного доступа, защиты биологических объектов от электромагнитного излучения, а также для снижения радиолокационной

заметности объектов военного и гражданского назначения. Разработками радиопоглощающих материалов занимаются во всем мире [71 – 76].

Пеностекло относится к перспективным поглотителям, отвечающим таким требованиям как, экологическая безопасность, негорючесть, отсутствие вредных выбросов при нагревании, а также долговечность. Радиопоглощающие свойства пеностекла обеспечиваются пористой структурой материала и наличием углеродсодержащего компонента, используемого в качестве газообразователя. Пеностекольные материалы обладают такими важными преимуществами по отношению к традиционным поглотителям, как прочность и небольшой вес.

Известны работы по модифицированию пеностекла с целью повышения его поглощающей способности электромагнитного излучения (ЭМИ). Так в работе [77] предлагается получать пеностекло с добавками оксида цинка. В качестве сырья используют следующие химические реагенты:  $\text{SiO}_2$  (60 мас. %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4,5 мас. %),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (17 мас.%),  $\text{NaOH}$  (13,5 мас. %),  $\text{KOH}$  (4,5 мас.%), графит (2 мас. %). Дополнительно вводят оксид цинка в количестве от 5 до 27 мас. %. Пеностекло получают спеканием полученной смеси при скорости нагрева 5 °С /мин при температуре 750 °С в течение 30 мин с последующим охлаждением. Получаемый материал показал потери на отражение ниже -10 ДБ в диапазоне 11,3 – 12,4 ГГц, а минимальный коэффициент отражения составил -15,6 ДБ на частоте 12,0 и 12,4 ГГц. Поглощающую способность получаемого материала предлагается контролировать изменением количества вводимого оксида цинка.

В работе [78] приведены данные по пеностеклу, полученному с использованием углеродсодержащего газообразователя – карбида кремния в количестве от 1 до 35 вес. %. Заявленное пеностекло характеризуется следующими свойствами на частоте 100 ГГц: коэффициент поглощения от 6 до 19 дБ/см и коэффициент отражения от -24 до -12 дБ. Данное пеностекло имеет повышенную плотность (более 450 кг/м<sup>3</sup>) и прочность материала (до 10 МПа), что осложняет технологию изготовления элементов различной геометрической

формы. Количество вводимого карбида кремния, составляет до 39 мас.%, что является достаточно затратным.

Таким образом, вопросы разработки пеностекла специального назначения требуют дальнейшего анализа и продолжения исследований в данном направлении.

#### **1.4 Постановка целей и задач работы**

В России промышленная и строительная индустрия развивается в жестких климатических условиях, поэтому требуется использование стабильных, безопасных и долговечных теплоизоляционных материалов. Наиболее эффективными для этих целей являются пеностекольные материалы. За рубежом подобные материалы распространены и широко используются для создания энергоэффективных сооружений и конструкций, однако в России пеностекло применяется недостаточно широко. Это связано с высокой себестоимостью продукта, ввиду значительной энергоемкости технологии, отсутствием производства пеностекла в достаточных объемах, что в свою очередь осложняется проблемами сырьевой базы. Причиной малого применения пеностекла является также отсутствие нормативно-правовой базы, регулирующей применение эффективной теплоизоляции. Таким образом, приоритетными направлениями исследований в данной области являются вопросы снижения энергоемкости производства и расширения сырьевой базы.

Сокращение энергетических затрат на производство возможно за счет использования стеклобоя, который является основным сырьем у зарубежных производителей, благодаря хорошо организованной системе сбора и сортировки вторичного сырья. Стабильно ведется использование тарного и листового стеклобоя, а также активно внедряются технологии, основанные на использовании электронно-лучевых трубок мониторов компьютеров и телевизоров. В России подобная система практически отсутствует. В связи с чем, актуальными остаются вопросы вовлечения различных видов сырья, что подтверждается многочисленными исследованиями в области получения

пеностекольных материалов на базе как традиционных, так и некондиционных для стекловарения материалов, позволяющих частично или полностью заменить стеклбой.

Специальная варка стекломассы хоть и решает вопрос получения качественного для вспенивания стекла, однако является весьма энергоемкой (1200 – 1300 °С) и не позволяет снизить производственные издержки. Альтернативой данному способу получения пеностекла является щелочная технология, основанная на использовании едких щелочей, и технология получения жидкостекольных композиций. Оба варианта позволяют снизить энергозатраты на производство пеноматериалов, которые получают с относительно низким значением плотности, однако уступают классическому пеностеклу по водостойкости.

Поиском путей решения указанных проблем занимаются научные коллективы БГТУ им. В.Г. Шухова г. Белгород (Н.И. Минько, О.В. Пучка и др.), ПГУ г. Пермь (А.А. Кетов, А.И. Пузанов), ВСГУ г. Улан-Удэ (Д.Р. Дамдинова, В.Е. Павлов и др), ВлГУ г. Владимир (А.И. Христофоров, А.Ю. Канаев и др.), СФУ г. Красноярск (А.Е. Бурученко А.А. Середкин и др.), ЮРГТУ г. Новочеркасск (Е. А. Яценко, В.А. Смолий и др.). ИГМ СО РАН (Л.К. Казанцева, Г. И. Стороженко и др.) и др.

Настоящая работа является продолжением исследований, проводимых на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета в области пеностеклокристаллических материалов (ПСКМ). Рассматриваемая в данной работе двухстадийная технология ПСКМ включает стадию синтеза низкотемпературного (до 950 °С) стеклогранулята, и стадию вспенивания пенообразующей смеси, полученной на его основе. Стеклогранулят должен отвечать определенным требованиям по фазовому составу, содержание не менее 75 % стеклофазы, и быть пригодным для вспенивания.

Получение пеностекольного материала по данной технологии позволяет существенно расширить сырьевую базу производства и вовлечь в технологию

распространенное, относительно дешевое, некондиционное для классического стекловарения сырье. В настоящей работе в качестве основного кремнеземистого компонента шихты рассмотрены отсеvy стекольных и строительных песков, сиштоф, отличающиеся по дисперсности (рисунок 1.10).

Благоприятным для низкотемпературного синтеза стеклогранулята является использование кремнеземистого сырья с высокой долей аморфной фазы. В случае применения кристаллического сырья необходима активация тугоплавких кремнеземистых компонентов, направленная на повышение дисперсности кремнезема и частичной аморфизации его поверхности. При этом необходимо установить оптимальные режимы активации для разнообразного кремнеземистого сырья. Подобные операции направлены на ускорение лимитирующей стадии стеклообразования – растворение зерен кристаллического кварца.

Приведенная технология позволяет получать материал сопоставимый по характеристикам с классическим пеностеклом и отличающийся повышенной прочностью за счет армирования межпоровой перегородки частицами кристаллической фазы. Такой вариант получения пеноматериала имеет более высокие энергетические затраты по сравнению с щелочной и жидкостекольной технологией, но позволяет получить теплоизоляционно-конструкционный материал с низким водопоглощением. При этом энергетические затраты на производство ПСКМ существенно ниже в сравнении со способом получения стекла в стекловаренных печах.

Другая актуальная задача в области получения пеностекольных материалов касается вопроса регулирования свойств материала с целью расширения области его применения. В настоящее время разработка материалов полифункционального назначения относится к приоритетным направлениям исследований. Анализ литературных данных показал, что данные вопросы изучены недостаточно подробно и требуют проведения дополнительных исследований.

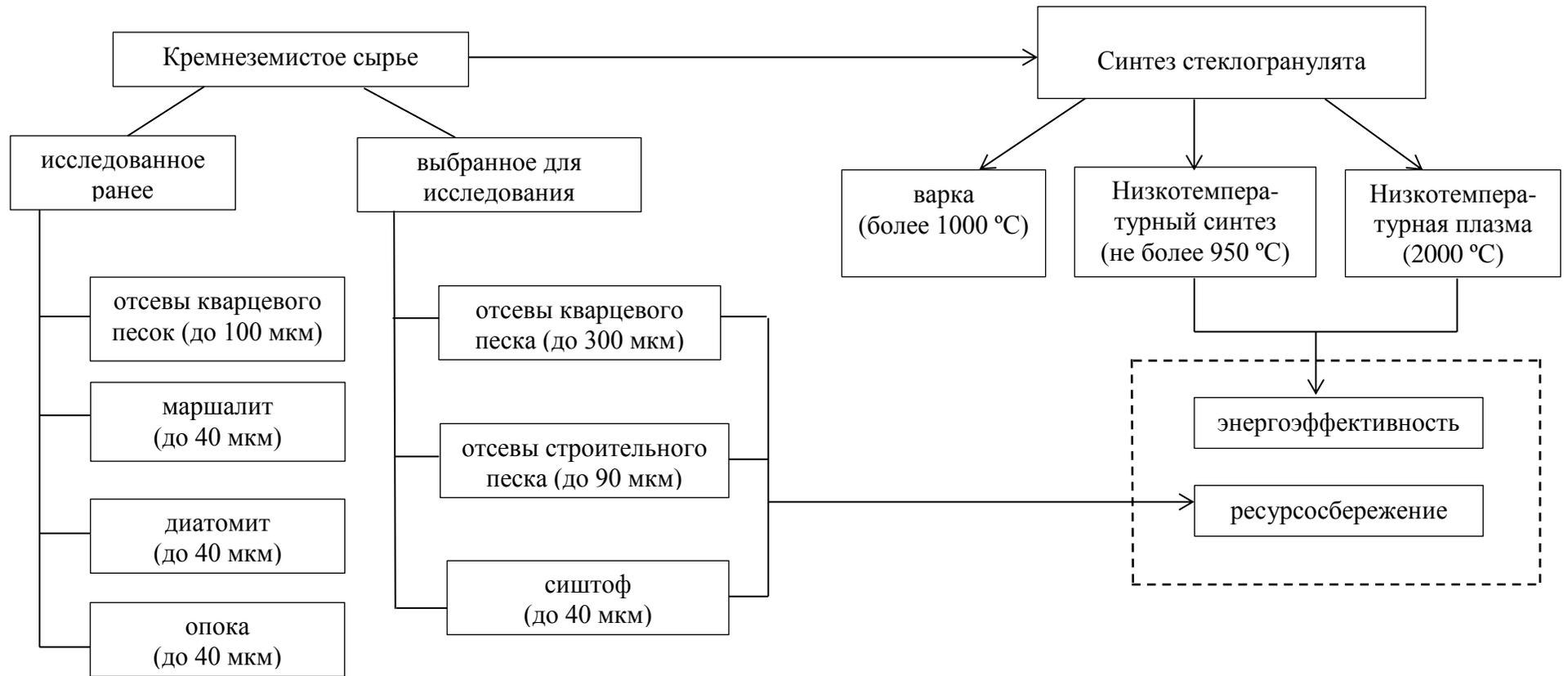


Рисунок 1.10 – Кремнеземистое сырье для стеклогранулята и способы получения стеклофазы на его основе

Таким образом, данная работа основана на принципах ресурсосбережения и энергоэффективности технологии получения полифункциональных материалов (рисунок 1.10). Энергоэффективность заключается в низкотемпературном синтезе стеклогранулята. Ресурсосбережение предусматривает использование доступного и распространённого природного сырья, а также промышленных отходов. Полифункциональность предполагает широкий спектр свойств пеностеклокристаллического материала и различные области его применения.

**Цель работы:** разработка составов и технологии получения пеностеклокристаллических материалов с повышенными физико-техническими характеристиками на основе кремнеземистого сырья.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены **задачи:**

- Исследование возможности использования кремнеземистого сырья для низкотемпературного синтеза стеклогранулята;
- Разработка составов стеклогранулята и шихт для его получения;
- Исследование физико-химических процессов синтеза стеклогранулята;
- Установление оптимальных параметров подготовки кремнеземистого компонента и получения стекольных шихт на его основе;
- Разработка технологии получения пеностеклокристаллических материалов на основе тонкодисперсного кремнеземистого сырья и определение их основных свойств,
- Исследование биостойкости, химической устойчивости пеностекольных материалов модельных составов к действию различных реагентов и радиопоглощающей способности материала.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристика сырья и исходных материалов

Как отмечалось ранее (Глава 1), все сырье для получения пеностекла можно условно разделить на основные и вспомогательные материалы, предназначенные для синтеза стеклогранулята, и компоненты, влияющие на процесс вспенивания.

Одним из наиболее часто встречающихся побочных продуктов и отходов переработки рудного и нерудного минерального сырья является тонкодисперсные кремнеземистые материалы. Использование данных побочных продуктов в традиционных строительных технологиях и производстве стройматериалов затруднительно, так как материалы не отвечают соответствующим требованиям. В тоже время такое сырье представляет практический интерес для технологии ПСКМ.

В настоящей работе выбраны следующие виды тонкодисперсного кремнеземистого сырья: побочный продукт выделения кварцевого концентрата – отсеvy песков Туганского месторождения Томской области, отход, полученный при обогащении кварцевой породы на территории Германии, отход кислотной переработки алюмосодержащего сырья – сиштоф (компания «РУСАЛ»). В качестве вспомогательного сырья применялись доломит, сода и ряд корректирующих добавок, основным газообразователем являлась сажа. В данном разделе приводится характеристика, использованных сырьевых материалов.

#### 2.1.1 Кремнеземистое сырье

Ранее было установлена возможность применения *песков Туганского месторождения* для классической варки тарного стекла при температурах порядка 1200 °С [79]. В настоящей работе исследовалась пригодность данных песков для синтеза низкотемпературного стеклогранулята. Исследуемый

материал представляет собой отсеvy кварцевого песка, образующегося при проведении первичного обогащения циркон-ильменитовых пород на ОАО ТГОК «Ильменит» [80, 89]. Месторождение расположено в 30 км к северо-востоку от г. Томска, с общим запасом песков 124,7 млн. м<sup>3</sup>. Это позволяет рассматривать данный материал в качестве основного сырьевого компонента для производства ПСКМ.

Согласно химическому составу (таблица 2.1), рассматриваемый песок можно охарактеризовать как высококремнеземистый материал, с суммарным содержанием красящих примесей порядка 0,15 мас. %, благодаря чему данные пески отвечают требованиям ГОСТ 22551-77 [39], предъявляемым к химическому составу кварцевого сырья для стекловарения.

Таблица 2.1 – Химический состав обогащенного песка

Содержание оксидов, мас. %						
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Δm <sub>пр</sub>
98,15	0,67	0,09	0,07	0,02	0,06	0,94

Минералогический состав представлен в основном кварцевыми минералами (98 %) с примесями полевошпатовых минералов, слюды, титанистых, а также единичными включениями циркона, турмалина, пироксена, андалузита и графита (рисунок 2.1).

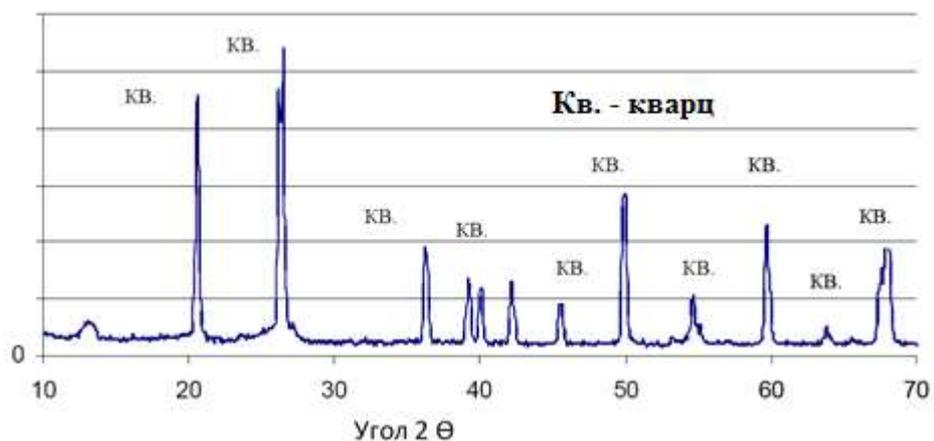


Рисунок 2.1 – Дифрактограмма туганского песка

В стекловарении требованиями ГОСТа предусмотрен зерновой состав кварцевого песка, на 85 – 90 % представленный фракцией 0,1 – 0,5 мм. При

этом для обогащенного песка количество зерен величиной более 0,8 мм должно составлять не более 0,5 %, зерен менее 0,1 мм — не более 5 %. Такой зерновой состав не вызывает затруднения при варке стекломассы. Использование тонкодисперсных песков приводит к пылению, комкованию и расслоению шихты. Согласно результатам лазерной дифракции (рисунок 2.2), исследуемый песок является некондиционным для стекловарения, так как на 98 % представлен частицами с размерами менее 0,315 мм, при этом 45 % из них имеют размер зерен менее 0,16 мм. Насыпная плотность исследуемого песка составляет 1389 кг/ м<sup>3</sup>, удельная поверхность 526 см<sup>2</sup>/г.

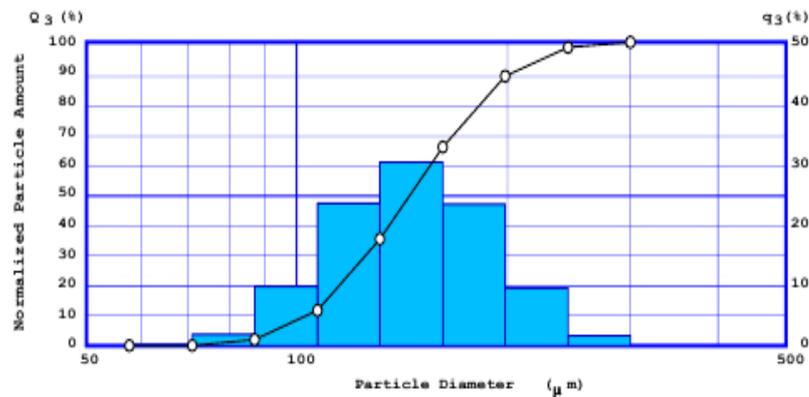


Рисунок 2.2 – Гистограмма распределения частиц песка по размерам, полученные методом лазерной дифракции

По форме зерен отсевы песка Туганского месторождения представляют собой остроугольные, оскольчатые частицы с шероховатой дефектной поверхностью, отличающейся трещиноватостью (рисунок 2.3), что свидетельствует о высокой, по сравнению с природным кварцевым песком, химической активности и ускоряет процессы силикато- и стеклообразования.

Естественная радиоактивность отсевов туганского песка согласно проведенным измерениям фона посредством универсального РСУ-01 «Сигнал-М» - гамма-спектрометра находится в пределах допустимой нормы.

По приведенным выше данным отсевы песков соответствуют требованиям к кремнеземистому сырью для синтеза низкотемпературного стеклогранулята по химическому составу, однако требуют дополнительной

подготовки, так как содержат в значительном количестве зерна размером, превышающим 100 мкм.

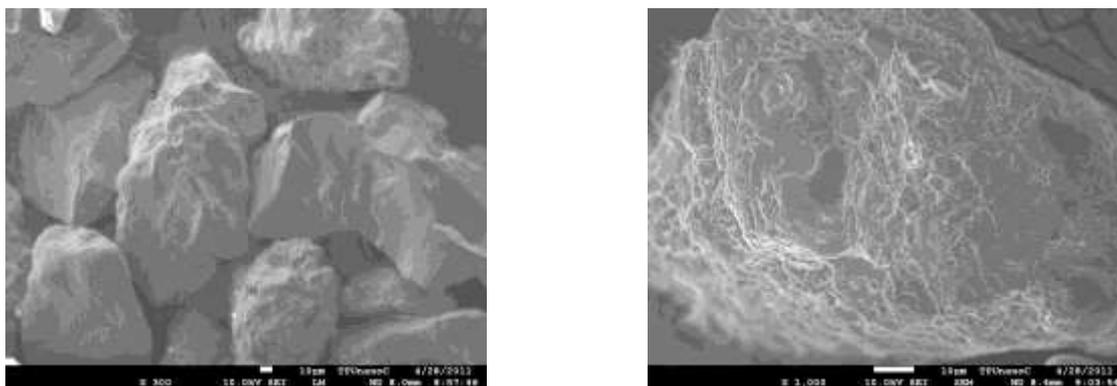


Рисунок 2.3 – Электронно-микроскопические снимки туганского песка

Вторым объектом исследования выбраны отсевы строительных песков, образующиеся в процессе обогащения кварцсодержащей породы при выделении кварцевого концентрата на территории Kraatz (Германия). Данный техногенный продукт скапливается в значительных объемах в виде шлама на местах обогатительных фабрик и вызывает экологические трудности.

По химическому составу рассматриваемый материал не соответствует требованиям ГОСТ 22551-77, так как отличается пониженным содержанием основного стеклообразователя и повышенным, по сравнению со стекольными песками, содержанием таких примесных оксидов как  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $R_2O$  и  $RO$  (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Химический состав исследуемых отсевов песка

Содержание оксидов, мас. %									
$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MnO$	$CaO+MgO$	$Na_2O+K_2O$	$P_2O_5$	$SO_3$	орг.
75,70	0,51	7,74	4,27	0,10	8,42	2,89	0,16	0,03	0,17

Как видно из рентгенограммы (рисунок 2.4) по фазовому составу материал в основном представлен кварцем со значительными примесями иллита, плагиоклаза, полевого шпата и кальцита (таблица 2.3). По гранулометрическому составу материал является высокодисперсным, о чем свидетельствуют данные ситового анализа, согласно которым более 50 % частиц имеют размер, не превышающий 60 мкм (таблица 2.3).

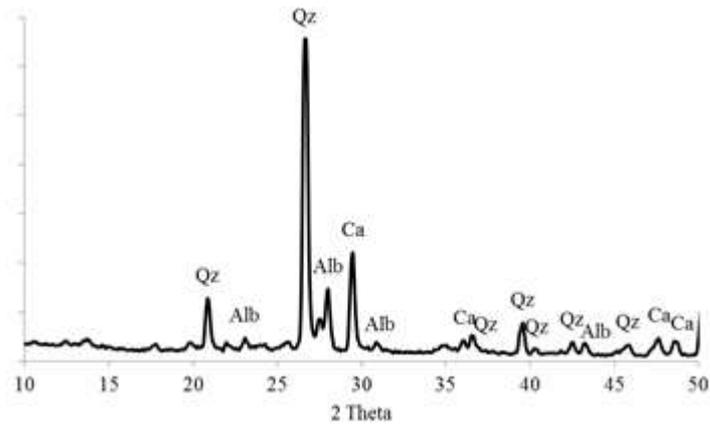


Рисунок 2.4 – Дифрактограмма отсевов строительных песков

Таблица 2.3 – Минералогический и гранулометрический состав песков

Содержание кристаллической фазы, мас. %						
Кварц	Гидро- слюды	Пла- гиоклаз	Калиевый полевой шпат	Кальцит	Рутил/ анатаз	Гидроксид железа
50	15	5 – 10	10	10 – 15	1	5
Содержание фракции с размером частиц, мас. %						
< 2 мкм			2 – 63 мкм		63 – 90 мкм	
6,8			49,7		43,5	

Приведенные выше данные показывают соответствие рассматриваемых отсевов строительных песков требованиям к кремнеземистому сырью для стеклогранулята.

**Сиштоф** представляет собой отход кислотной переработки алюмосодержащего сырья для металлургии и характеризуется высоким содержанием аморфного кремнезема в количестве 55 – 85 %.

Ранее проводились исследования возможности применения сиштофа в производстве строительных материалов таких как: керамическая плитка, тампонажные растворы, ячеистые бетоны и т.п. [82]. Вопрос использования сиштофа при получении пеностекла по щелочной технологии рассмотрен в работе [83], а его утилизация в производстве пеностеклокристаллических материалов по низкотемпературной технологии рассматривается впервые.

В работе использован сиштоф крупнейшего российского производителя алюминия и глинозема компании «РУСАЛ». По химическому составу материал

в основном представлен кремнеземом, с примесями оксидов алюминия, железа, титана и кальция (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Химический состав сиштофа

Содержание оксидов, %						
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	MgO	Δm <sub>pp</sub>
92,92	2,26	0,21	0,10	0,72	-	3,8

Сиштоф представляет собой высокодисперсный материал, что подтверждается как его высокой удельной поверхностью 36,791 м<sup>2</sup>/г, так и результатами лазерной дифракции, представленными на рисунке 2.5. На гистограмме видно, что сиштоф на 90 % представлен частицами размером до 37,5 мкм и на 100 % частицами менее 100 мкм.

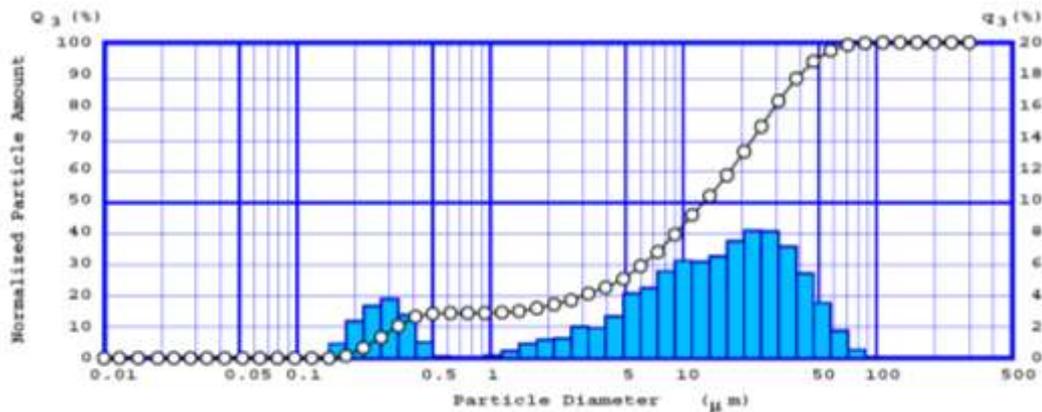


Рисунок 2.5 – Гистограмма распределения частиц сиштофа по размерам, полученные методом лазерной дифракции

Результаты рентгенофазового анализа сиштофа показали присутствие кристаллического кварца (рисунок 2.6) и аморфного гало в диапазоне углов 20 – 30°, что свидетельствует о наличии в составе сиштофа кремнезема в аморфной форме. По данным микроскопии сиштоф представлен конгломератами частиц неправильной формы с шероховатой поверхностью (рисунок 2.7). Проведенный комплексный термический анализ (рисунок 2.8) показал, что нагревание сиштофа сопровождается удалением сорбированной воды (потери массы до 200 °С и наличие эндотермического пика при 66°С), выгоранием органических примесей (экзотермический пик при 293°С), полиморфным переходом кристаллического кварца (эндотермический пик при 571°С) и плавлением (эндотермический пик при 962 °С).

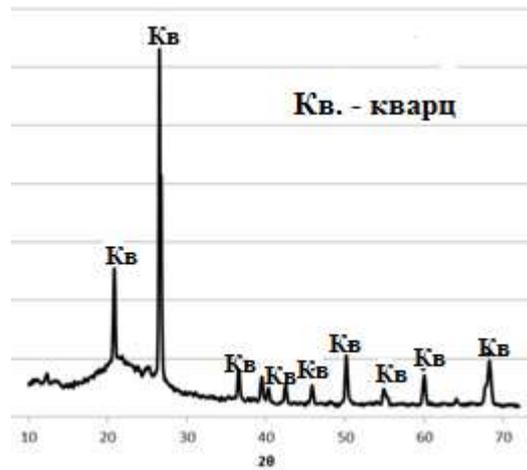


Рисунок 2.6 – Дифрактограмма шифтофа

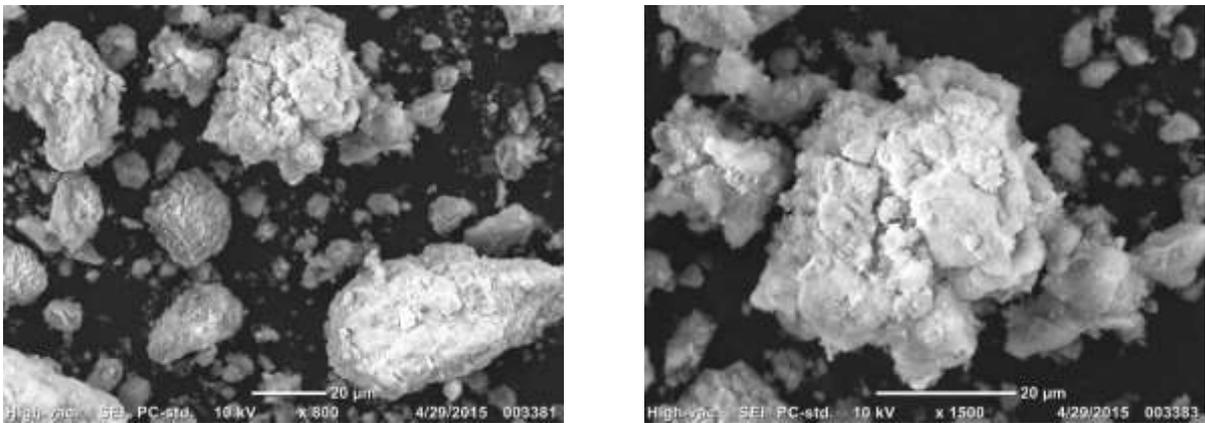


Рисунок 2.7 – Микрофотографии шифтофа

Данные ИК-спектроскопии (рисунок 2.9) показывают, что группа полос, располагающаяся в области волновых чисел  $550 - 850 \text{ см}^{-1}$ , а также интенсивная полоса  $1100 \text{ см}^{-1}$  относятся к симметричным колебаниям мостиковых связей Si – O – Si в тетраэдрах.

Таким образом, соответствие требованиям по химическому, гранулометрическому составам, предъявляемым к кремнеземистому сырью для низкотемпературного стеклогранулята, и содержание в фазовом составе значительного количества аморфной составляющей делают шифтоф перспективным сырьем в технологии ПСКМ.

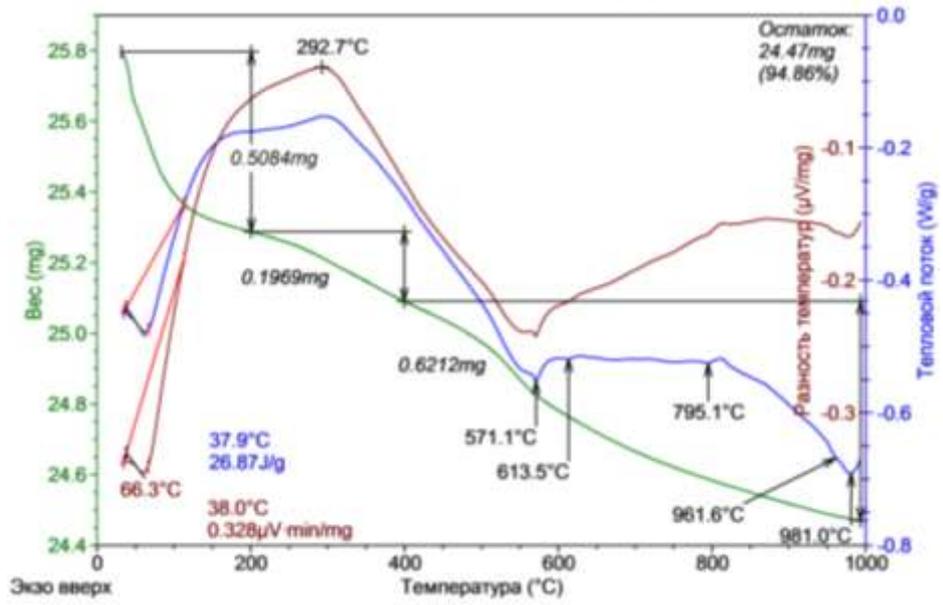


Рисунок 2.8 – TG, DTA, DTG кривые шиштофа

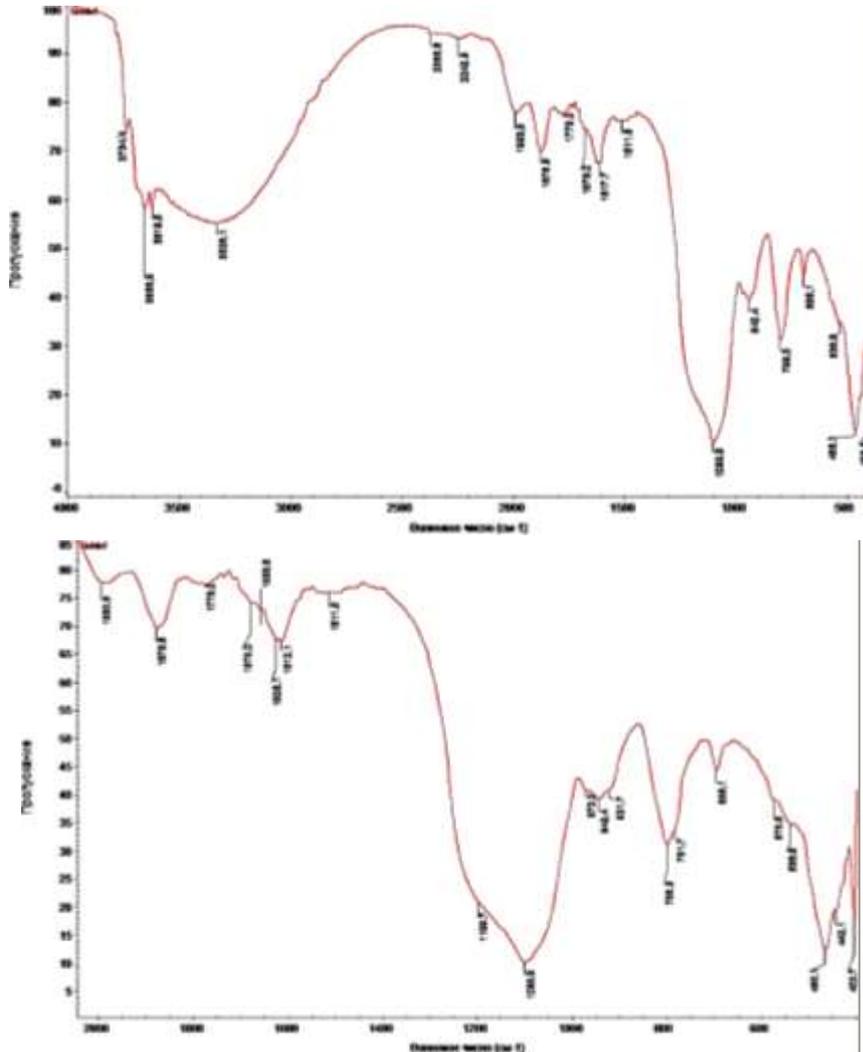


Рисунок 2.9 – ИК-спектры шиштофа

### 2.1.2. Вспомогательные материалы

С целью обеспечения необходимого состава стеклофазы и корректировки состава шихты помимо кремнеземсодержащих компонентов использовались вспомогательные компоненты.

В качестве флюсующей добавки для введения оксидов щелочных металлов применялась **кальцинированная сода**, представляющая собой синтетический продукт. В данной работе была использована сода производства г. Стерлитамак. Характеристика этого продукта отражена в ГОСТ 5100-85 Е [84]. В качестве карбонатного сырья в настоящей работе использовался **доломит** Заиграевского месторождения, отвечающий требованиям ГОСТ 23672-79 [85]. Химический состав средней пробы исследуемых материалов представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Химический состав материалов

материал	Содержание оксидов и соединений, мас. %									$\Delta m_{пр.}$
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	
сода	99	< 0,15	< 0,002	–	–	–	–	–	–	0,5
доломит	–	–	0,25	1,5	1	32	18	–	–	52,75
каолин	–	–	2,38	59,32	25,5	0,7	0,5	1,34	–	10,26
железная руда	(Na <sub>2</sub> O) 0,22	(K <sub>2</sub> O) 1,29	58,76	10,24	11,11	0,15	0,45	0,29	0,15	14,48

При составлении шихт модельных составов с повышенным содержанием оксида алюминия использовался **каолин Туганского месторождения**. По химическому составу используемый каолин не соответствует требованиям ГОСТ 19607-74, ГОСТ 21286-82 и ГОСТ 19608-84 [86 – 88], так как отличается более низким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и значительным количеством примесей SiO<sub>2</sub>, RO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> (таблица 2.5), которые не являются вредными в рассматриваемой технологии ПСКМ. Минералогический состав представлен каолинитом и кварцем (рисунок 2.10).

При нагревании каолина Туганского месторождения наблюдаемые потери массы в основном связаны с удалением сорбированной (потери массы до 200 °С) и химически связанной воды (эндотермический пик 496,5 °С).

Значительное присутствие в составе кристаллического  $\text{SiO}_2$ , подтверждается присутствием эндотермического пика при температуре  $570\text{ }^\circ\text{C}$ , характерного для полиморфного перехода  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -кварц (рисунок 2.11).

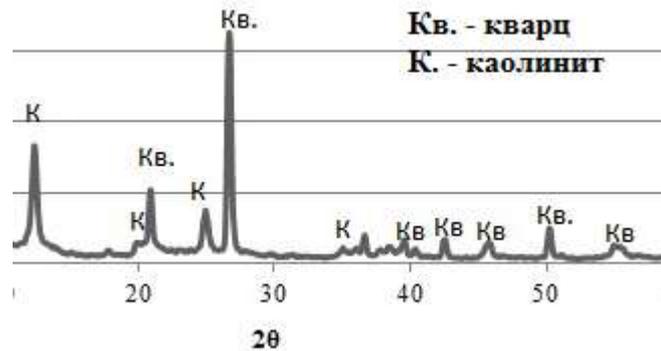


Рисунок 2.10 – Дифрактограмма каолина Туганского месторождения

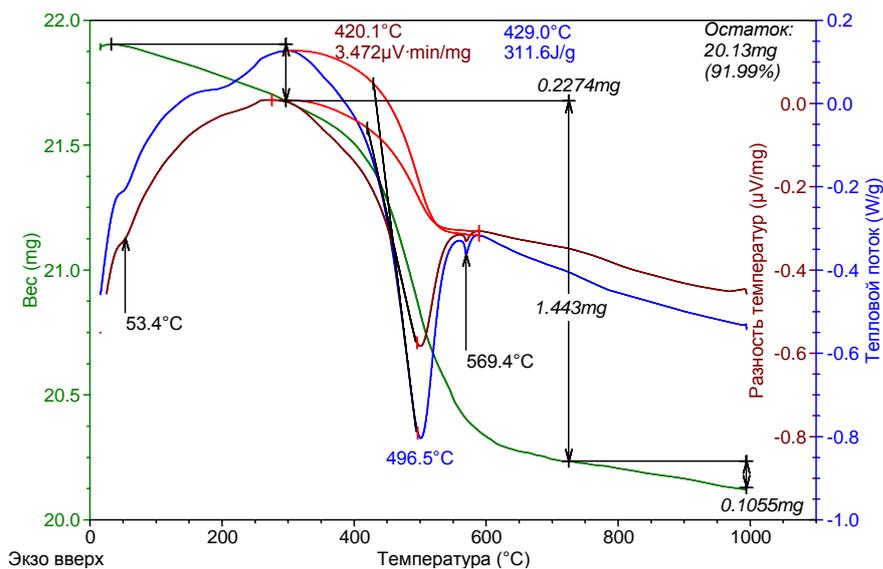


Рисунок 2.11 – TG, DTA, DTG кривые каолина Туганского месторождения

Для обеспечения повышенного содержания в шихтах оксида железа использовали *железную руду Бакчарского месторождения*, которая по химическому составу в основном представлена оксидом железа, с примесями оксидов алюминия и кремния (таблица 2.5). По минералогическому составу руда в основном представлена  $\alpha$ -гетитом (рисунок 2.12).

По данным термического анализа при нагревании руды основные потери массы связаны с удалением влаги и выгоранием органической составляющей, что не только отражается резким падением термогравиметрической кривой в

диапазоне температур от 20 до 300 °С, но и наличием эндотермических пиков при температурах 73 и 294 °С соответственно (рисунок 2.13).

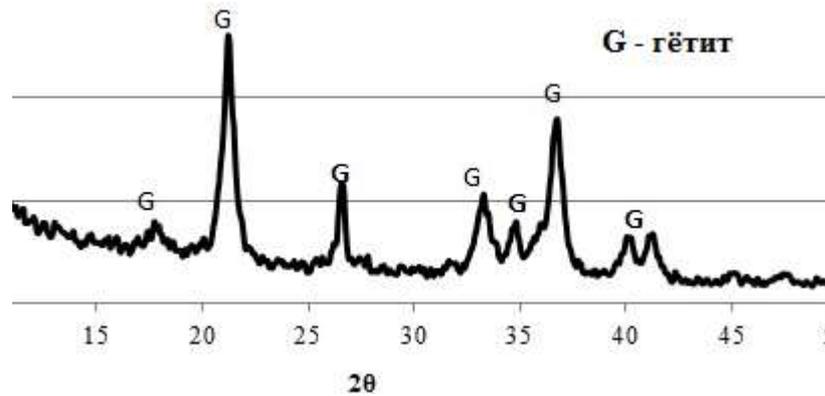


Рисунок 2.12 – Дифрактограмма железной руды Бакчарского месторождения

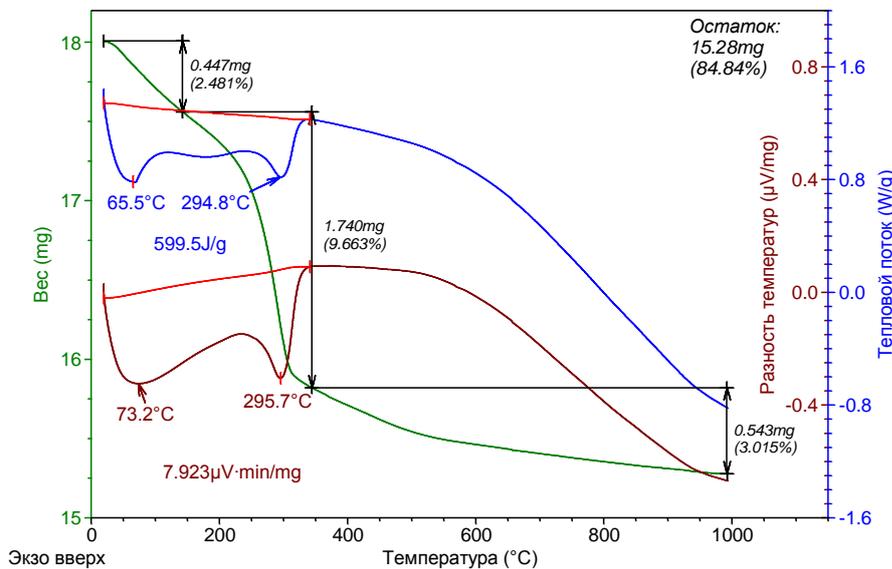


Рисунок 2.13 – TG, DTA, DTG кривые железной руды Бакчарского месторождения

Для получения «модельных составов ПСКМ» использовали *отходы электролампового стекла марки СЛ 96*, химический состав которого представлен в таблице 2.6, и жильный кварц Чупинского месторождения отличающийся высокой чистотой химического состава, с содержанием  $\text{SiO}_2$  99,9 мас. %. Предварительно стеклобой измельчали до  $S_{\text{уд}}$  5000 – 6000  $\text{см}^2/\text{г}$ , кварц до размера частиц 5 мкм. При исследовании поглощающих свойств пеностекла использовали добавки *ильменитового концентрата* производства

ОАО ТГОК «Ильменит», химический состав которого представлен в таблице 2.6.

По фазовому составу ильменитовый концентрат представлен рутилом, псевдорутилом, брукитом и кварцем (рисунок 2.14). Насыпная плотность концентрата 1,8 – 1,9 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 2.6 – Химический состав стекла и концентрата

материал	Содержание оксидов, мас. %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
стекло	71,9	0,60	0,10	5,50	3,20	16,10	0,80	1,80	–	–	–
концентрат	2,00	2,00	27,9	0,15	0,40	–	–	–	61,85	3,70	2,00

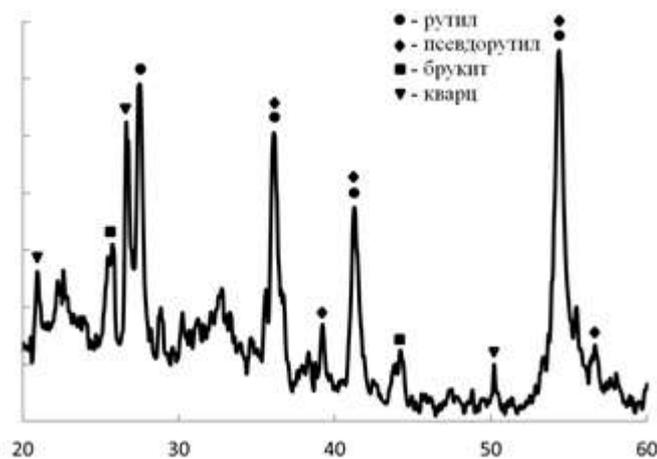
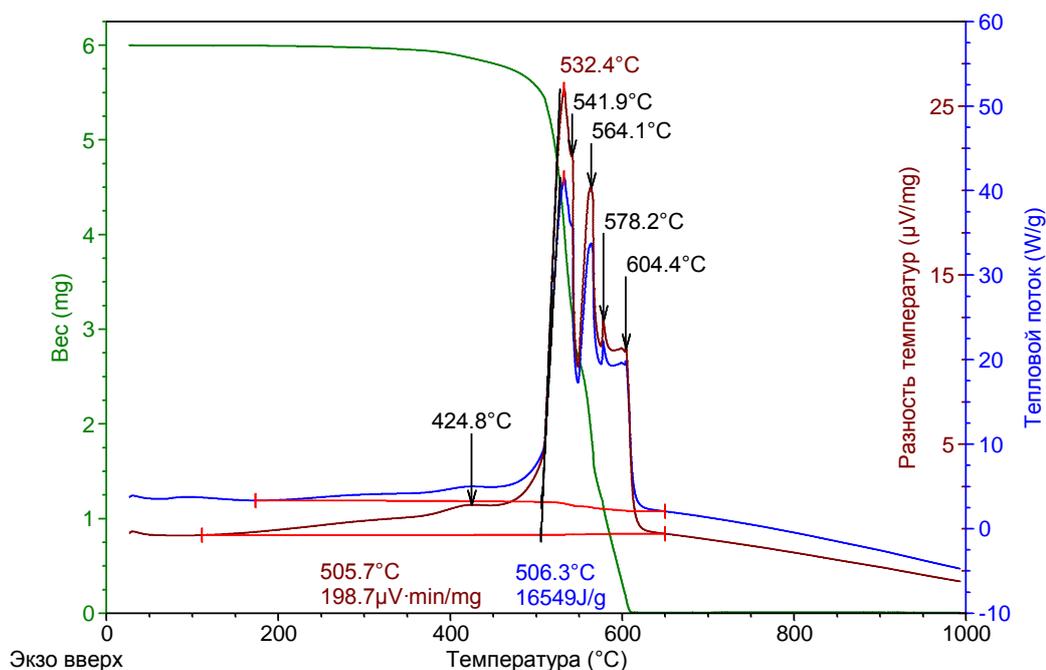


Рисунок 2.14 – Дифрактограмма ильменитового концентрата

**Натриевое жидкое стекло**, используемое в настоящей работе в качестве связующего при уплотнении сырьевых шихт и формовании гранул из пенообразующей смеси, соответствует требованиям ГОСТ 13078-81 [89].

В качестве газообразователя в работе выбран углеродистый газообразователь **сажа марки М 801**, используемая при производстве резины. Сажа представляет собой высокодисперсный порошок черного цвета, является продуктом неполного сгорания углеводородов, на 97,7 % состоит из углерода. Характер поведения применяемой сажи при нагревании отражен на термограмме (рисунок 2.15) и свидетельствует о том, что оптимальным интервалом работы данного газообразователя является диапазон температур 500 – 700°C.



**Рисунок 2.15** – Термограмма сажи М-801

В качестве окисляющих добавок в пенообразующей смеси использовались химические реагенты сульфаты калия (ХЧ, ГОСТ 4145-74) и натрия (ХЧ, ГОСТ 6318-77).

## 2.2. Методология работы и методы исследования

В настоящей работе использовались ряд традиционных физико-химических методов исследования, методик, изложенных в нормативных документах, а также специфические методики.

### 2.2.1. Методология работы

Для проведения исследований принята структурно-методологическая схема, представленная на рисунке 2.16.

На первом этапе проводится комплексное исследование свойств кремнеземистого сырья с целью определения его соответствия требованиям, предъявляемым к сырью для низкотемпературного стеклогранулята. Далее на основе анализа диаграмм состояния трехкомпонентных систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , учитывая соответствие составов стеклогранулята критериям оптимальности, определяются составы сырьевых шихт.

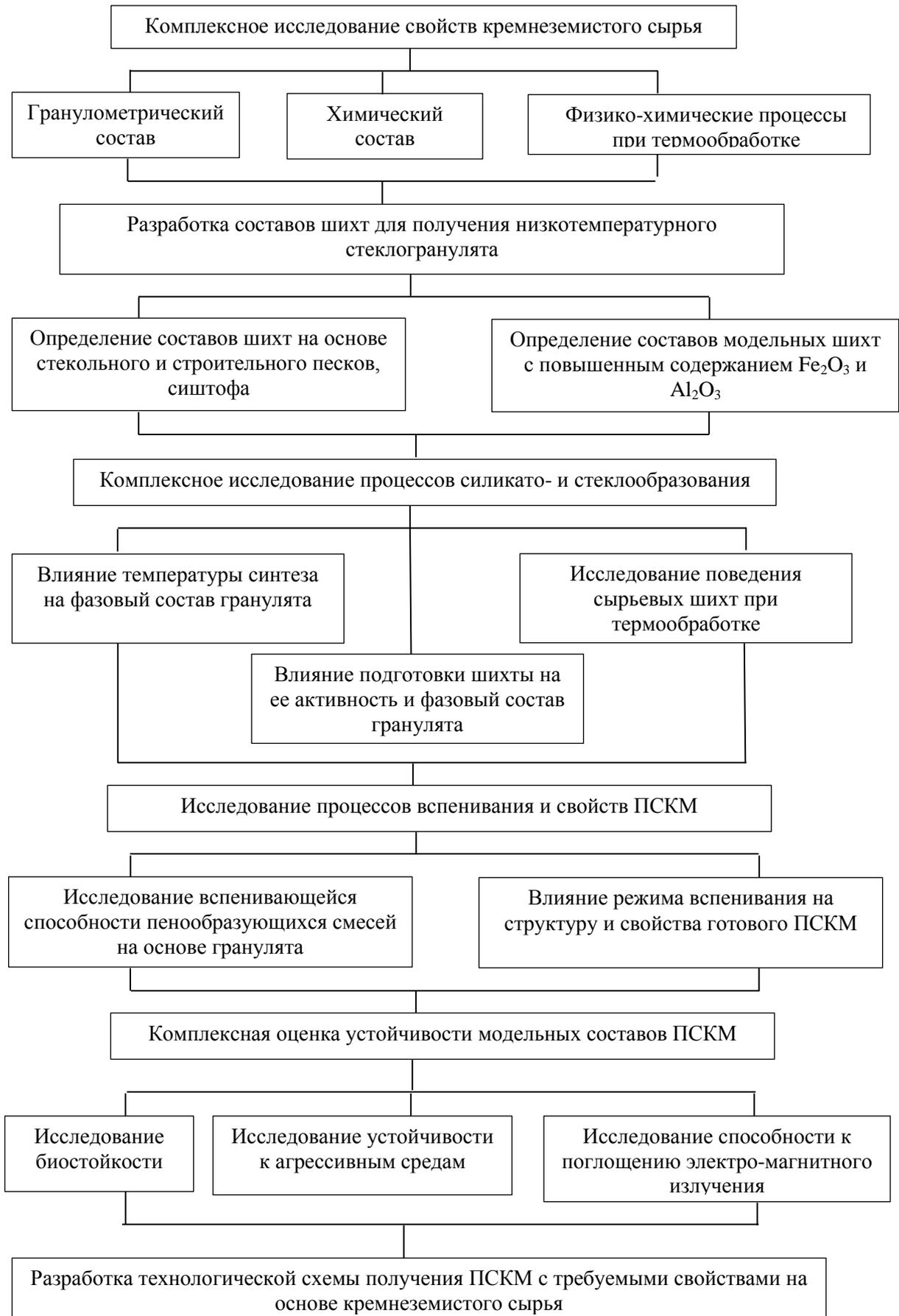


Рисунок 2.16 – Структурно-методологическая схема

Изучение процессов силикато- и стеклообразования, включающее исследование поведения сырьевых шихт при нагревании, влияние температур синтеза стеклогранулята на его свойства и способа подготовки кремнеземистого сырья на активность шихты, направлено на определение условий получения гарнулята с максимально возможной долей стеклофазы в его составе.

Исследование процессов вспенивания, заключающееся в оценке вспенивающейся способности пенообразующих смесей и влияния параметров вспенивания на структуру получаемого пеностеклового материала, позволяет выбрать оптимальный состав пенообразующей смеси и режим получения ПСКМ.

Оценка устойчивости модельных составов ПСКМ направлена на оценку стабильности свойств в условиях действия внешних факторов при эксплуатации.

### **2.2.2. Физико-химические методы исследования**

В настоящей работе с целью исследования характеристик сырьевых материалов, промежуточных и целевых продуктов, а также процессов, протекающих при подготовке сырья и получении промежуточного и целевого продукта, использована совокупность физико-химических методов исследования. Основные данные, характеризующие сущность методов, применяемых в работе методов, представлены в таблице 2.8.

*Термический анализ* применялся с целью изучения поведения исходных сырьевых материалов при нагревании, выявления оптимальных режимов предварительной подготовки сырья, исследования фазовых превращений и процессов силикато- и стеклообразования при синтезе стеклогранулята, исследования процессов растворения остаточной кристаллической фазы и кристаллизации в пенообразующих смесях. Использован синхронный анализ ТГА-ДТА-ДСК, проведенный с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА

анализатора SDT Q600 (ЦУНИО) Использован метод динамической термогравиметрии

Таблица 2.8 – Характеристика физико-химических методов исследования

Метод		Сущность метода	Интерпретация результатов
Термический анализ	Термогравиметрический	Регистрация изменений массы анализируемого вещества при его нагревании. Основной рабочий детектор – высокочувствительные термовесы.	При расшифровке ТГА и ДТА кривых опираются на принципы соответствия и характеристичности [90 – 92].
	Дифференциально-термический	Регистрация разности температур исследуемого образца и эталона, возникающей при термическом воздействии. Фиксация тепловых эффектов осуществляется посредством дифференциальной термопары.	
Рентгенофазовый анализ		Образец подвергается воздействию рентгеновского излучения с длиной волны 0,01 – 10 нм, что сопоставимо с межплоскостными расстояниями в кристаллической решетке, которая служит для рентгеновских лучей дифракционной решеткой. Условие возникновения рентгеновского максимума описывается уравнением Вульфа-Брегга: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$ где $n$ – порядок отражения; $\lambda$ – длина волны рентгеновского луча, нм; $d$ – межплоскостное расстояние, нм; $\theta$ – угол скольжения пучка лучей.	Качественный анализ заключается в сравнении экспериментальных рентгенограмм с эталонными. Количественный анализ основан на зависимости интенсивности дифракционных максимумов от содержания фазы в поликристаллическом образце [93 – 94].
Инфракрасная спектроскопия (ИК)		Регистрация колебательных спектров молекул и функциональных группировок, входящих в состав вещества при воздействии на него излучения инфракрасного диапазона (длина волн от $10^{-6}$ до $10^{-3}$ м). Спектр получается в результате энергетических переходов в молекуле, сопровождающихся поглощением электромагнитного излучения. Интенсивность поглощения света при этом описывается законом Бургера-Ламберта-Бера: $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$	При расшифровке спектров исходят из того, что поглощение является характеристичным для групп атомов, а его интенсивность пропорциональна их концентрации [92, 95, 96].
Лазерная дифракция		Измерение углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный в прозрачной среде образец. Регистрация интенсивности проводится фоточувствительным детектором.	Размеры частиц, выражаемые в виде диаметра сферы эквивалентного объема, определяют с использованием теории светорассеяния Ми [97, 98].

Метод	Сущность метода	Интерпретация результатов
БЭТ	Анализ сорбции инертного газа на твердом исследуемом предварительно прошедшем термотренировку образце при постоянной криогенной температуре (для азота 77 К) и медленном повышении давления. Результатом измерения является график изотермы адсорбции.	Исходя из адсорбированного на единицу массы количества газа и с учетом кинетического диаметра газа, используя теорию БЭТ определяют удельную поверхность [99 – 101].
Микроскопия	Оптическая Получение увеличенного изображения исследуемого объекта в результате прохождения и отражения света оптической системой (объектива и окуляра) микроскопа. Возникновение изображения описывается принципами геометрической оптики. Это изображение может рассматриваться через окуляр или выводиться на монитор компьютера, фото- и видеоаппаратуру.	Визуальная оценка морфологии и структуры исследуемых образцов. Оценка размеров структурных единиц с использованием встроенных или дополнительных устройств [102, 103]
	Электронная Формирование увеличенного изображения происходит при взаимодействии электронного пучка с веществом исследуемого образца и регистрации возникающих эффектов посредством системы детекторов, с последующим отображением результирующей на экране электронно-лучевой трубки.	
АЭС ИСП	Регистрация оптического спектра испускания термически возбужденных свободных атомов или одноатомных ионов. В качестве атомизатора используют индуктивно-связанную плазму.	Качественная идентификация возможна благодаря уникальности набора длин волн поглощения и эмиссии, возникающих при возбуждении атома. Количественный анализ заключается в измерении интенсивностей аналитических линий элементов, с последующим нахождением содержания элемента на основе градуировочных зависимостей [104, 105].

*Рентгенофазовый анализ* использован с целью изучения фазового составов исходного сырья, стеклогранулята и ПСКМ. Анализ проводился на дифрактометре общего назначения ДРОН-3М, устроенном с соблюдением схемы Брэгга – Brentana и имеющем в качестве источника излучения рентгеновскую трубку БСВ – 29 (режим работы – 40 кВ и 25 мА) с медным

анодом, а в качестве монохромора дифрагированного пучка – кристалл пиролитического графита. Исследуемые образцы предварительно растирались в агатовой ступке в порошок до размера частиц не более 63 мкм.

Качественную идентификацию рефлексов проводили с использованием программы «Crystallographica Search – Match», имеющую базу эталонных рентгенографических данных 100000 наиболее распространенных соединений. В случае количественного рентгенофазового анализа, а именно при определении объемной доли аморфной фазы в стеклогрануляте и ПСКМ рентгенограммы обрабатывались с применением программного обеспечения Renex, специализирующегося на анализе дифрактограмм с сильно-перекрывающимися рефлексами. Программа позволяет выделять площади пиков соответствующих кристаллической и аморфной фазам, по которым рассчитывается количество кристаллической фазы при использовании формулы 2.1.

$$K_{рф} = 100 - \left( \frac{1}{1 - \frac{\sum K_{р}}{\sum A_{м}}} \right) \times 100, \% \quad (2.1)$$

где  $K_{рф}$  – объемное содержание кристаллической фазы,  $\sum K_{р}$  – сумма площадей пиков кристаллической фазы,  $\sum A_{м}$  – сумма площадей областей аморфного галло.

**ИК – спектроскопия** применялась для исследования структуры исходного сырья, стеклогранулята и ПСКМ. Анализ проводился на ИК-Фурьеспектрометре Nicolet 5700 (ЦУНИО) в диапазоне от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. Исследуемые образцы подготавливались в виде тонких порошков.

**Метод лазерной дифракции** применяли с целью определения гранулометрического состава исходных сырьевых материалов, а также для оценки влияния способа подготовки тугоплавкого кристаллического компонента на его размерность. Исследования проводились с помощью лазерного дифракционного анализатора размеров частиц Shimadzu SALD-7101 (ЦУНИО), источником излучения в котором служит полупроводниковый УФ лазер с длиной волны 375 нм, диапазон измерения размера частиц

0,01 – 300 мкм. В качестве жидкости для приготовления суспензии использована дистиллированная вода.

*Метод БЭТ* использовался для определения удельной поверхности сырьевых материалов и шихт. Измерения проводились с помощью прибора NOVA 2200-е в диапазоне 0,01 – 2000 м<sup>2</sup>, с использованием азота. Очищение образца проводили путем нагрева в условиях вакуума.

*Оптическая и электронная микроскопия* проводилась с целью исследования морфологических особенностей исходного сырья, а также макро- и микроструктуры ПСКМ. Исследование макроструктуры проводилось с использованием USB Digital Microscope, дающего увеличение от 20 до 800. Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе JCM – 6000, обладающем двухкаскадной электромагнитной оптической системой, снабженной вакуумной системой, позволяющем получать увеличение от 10 до 60000.

*Атомно-эмиссионная спектроскопия* применялась для определения химического состава сырьевых материалов. Измерения проводились на атомно-эмиссионный спектрометр iCAP 6300, кислотное разложение проб проводилось с применением лабораторной микроволновой системы MARS-5 (ЦУНИО).

### **2.2.3 Методы исследования характеристик стеклогранулята и готового ПСКМ**

Для определения некоторых характеристик сырьевых материалов, промежуточного продукта – стеклогранулята и ПСКМ помимо физико-химических методов, указанных ранее, использовались общепринятые методики (таблица 2.9), регулируемые нормативной документацией. Кроме того применялся ряд специальных методик, разработанных на кафедре технологии силикатов и наноматериалов ТПУ: методика определения температуры размягчения шихт, определение прочности гранул при сжатии.

Таблица 2.9 – Методики исследования характеристик

Определяемое свойство	Объект исследования	Методика исследования
Средняя плотность гранул в кварцевом песке	Гранулы ПСКМ	ГОСТ 9758-2012 [106]
Насыпная плотность	Сырьевые материалы, гранулированный ПСКМ	ГОСТ 9758-2012[106]
Теплопроводность	Готовый ПСКМ	ГОСТ 7076-99 [107]
Водопоглощение	Гранулы и блоки ПСКМ	ГОСТ 9758-2012 [106]
Сорбционная способность	Образцы ПСКМ	по ГОСТ 17177-94 [108], ГОСТ 24816-81 [109]

Температуру размягчения проводили с использованием устройства и методики предложенной в патентном описании [110]. Исследуемая шихта (40 – 50 г) уплотняется под давлением 0,2 МПа и загружается в форму 4 (габариты  $h=50$  мм,  $d=40$  мм) и устанавливается в не разогретую цилиндрическую печь 1, снабженную термостатом для обеспечения равномерного роста температуры (скорость температурного роста 6 – 12 °С/мин); сверху материала помещается крышка из легковесного материала, в центре которой имеется отверстие. Над печью устанавливается стержень 6, с одной стороны он снабжен иглой 7, с другой стороны – датчиком перемещения.

По мере нагревания печи, шихта размягчается, и игла 7 погружается в слой испытуемого материала, в ходе эксперимента, длящегося 30 – 90 мин, через равные промежутки времени фиксируют величину погружения иглы. Зафиксированные таким образом величины позволяют рассчитать коэффициент степени погружения ( $\Delta h$ ) стержня (2.2):

$$\Delta h = [(h_0 - h_1)] \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

где  $h_0$  – первоначальная высота образца, мм;  $h_1$  – высота погружения иглы, мм.

Экспериментальные данные выражают в виде графической зависимости коэффициента степени погружения стержня ( $\Delta h$ ) от температуры нагрева шихты ( $T$ ), позволяющей определить температурный интервал размягчения шихты.

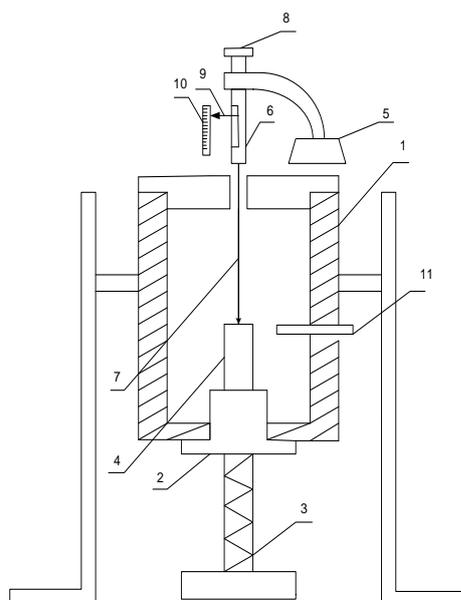
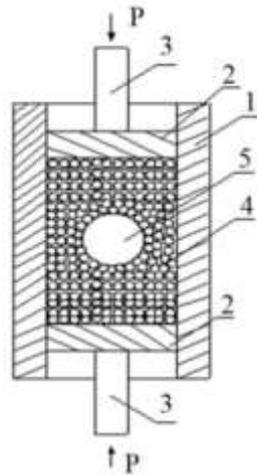


Рисунок 2.17 – Устройство для определения температуры размягчения материала: 1 – печь, 2 – подвижное основание; 3 – устройство для перемещения основания; 4 – форма; 5 – основание измерительного устройства; 6, 7 – стержень; 8 – площадка для груза; 9 – датчик перемещения; 10 – шкала измерений; 11 – термопара

Ввиду специфики применения пеностекольных материалов, важной характеристикой для них является механическая прочность. Данное свойство определяется структурой материала и его плотностью. Для гранулированных материалов контролируется плотность при сжатии.

В настоящей работе для определения прочности гранул пеноматериала использована методика, предложенная в патентном описании [111]. Прочность гранул определяли сжатием их в пресс-форме (рисунок 2.18). Суть метода состоит в том, что замеряется давление, при котором разрушается гранула, при этом давление грануле передается равномерно со всех сторон через окружающие ее гранулы упругого материала. Эластичная засыпка (полиуретан) используется для создания объемного давления на гранулу исследуемого материала: засыпка обладает высокими упруго-эластичными и износостойкими свойствами и прочностными характеристиками, находясь в подобной среде, гранула испытуемого материала плотно контактирует с гранулами засыпки, которые значительно меньше по размеру исследуемой гранулы.



**Рисунок 2.18** – Устройство для определения прочности гранулированного материала: 1 – цилиндр, 2 – поршень, 3 – шток, 4 – гранулированный полиуретан, 5 – исследуемый образец.

В пресс-форму засыпают эластичную засыпку и размещают гранулу исследуемого образца как показано на рисунке, устанавливают форму на гидропресс, на поршни через штоки подается давление, которое через гранулированную засыпку передается грануле исследуемого материала. Моменту разрушения гранулы соответствует резкое падение давления в гидросистеме гидравлического пресса, сопровождаемое специфическим щелчком. Численное значение предела прочности на сжатие гранулы вычисляют по формуле:

$$R = \frac{M \times F_{пор}}{3,14 \times d_{гр}^2}, \text{ МПа} \quad (2.3)$$

где  $M$  – показание манометра при разрушении гранулы (МПа);  $F_{пор}$  – площадь поршня гидропресса ( $50,5 \text{ см}^2$ );  $d_{гр}$  – средний диаметр гранулы (см).

### 3. ТОНКОДИСПЕРСНОЕ КРЕМНЕЗЕМИСТОЕ СЫРЬЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТЕКЛОГРАНУЛЯТА НА ЕГО ОСНОВЕ

Анализ состояния научных исследований в области получения пеностекольных материалов показал актуальность задачи расширения сырьевой базы за счет применения доступного, недорогого и распространенного сырья. Одним из самых распространенных и дешевых нерудных материалов является песок.

По происхождению условно можно выделить 2 основные группы песков: природные и искусственные, характеристика которых приведена в таблице. 3.1.

Таблица 3.1. – Классификация песков по происхождению

Наименование группы		Генезис	Разновидности
Природные		Разрушение изверженных, метаморфических и осадочных пород под действием атмосферных явлений	Аллювиальные, элювиальные, флювиогляциальные, делювиальные, морские, эоловые, пролювиальные, озерно-ледниковые
Искусственные	Из первичных горных пород	Дробление и измельчение скальных горных пород	горные, карьерные, карьерно-намывные
	Из техногенных отходов	Образование побочных продуктов в технологических процессах различных направлений	биогенные, пирогенные, хемогенные, механогенные

Природный песок представляет собой рыхлую смесь минеральных зерен различных по форме, крупностью до 5 мм, его разновидности отличаются содержанием глинистых и пылевидных частиц. В строительной отрасли наиболее широко используются аллювиальные пески, крупность которых определяется скоростью транспортирующего водного потока: чем ниже скорость, тем мельче песок и наоборот. Как правило, природные пески включают большое количество мелких фракций (менее 0,15 мм), представленных в отдельных случаях до 40 % глиной и прочими примесями.

В последнее время в виду интенсивного развития горно-обогатительной промышленности, металлургии и ряда других промышленных областей в больших объемах образуются пески техногенного происхождения (в том числе

тонкодисперсные), подробная классификация и характеристика которых приведена в работе [112]. Утилизация подобного рода отходов направлена, с одной стороны, на решение экологических проблем, с другой стороны – на решение экономических вопросов, т.к. позволяет снизить расходы на сырье для производства различных строительных материалов.

Таким образом, можно выделить класс тонкодисперсных (с размером частиц менее 300 мкм) песков различного происхождения, отличающихся друг от друга по химическому и гранулометрическому составу.

### **3.1 Сравнительный анализ тонкодисперсных песков**

Основным направлением использования песков является строительство (заполнители для бетонов, монолитных, сборных бетонных и железобетонных конструкций) и производство строительных материалов (стекловарение, производство керамики и вяжущих материалов и др.). В каждом конкретном случае к пескам предъявляются определенные требования соответствующих стандартов. При оценке качества песка учитывается его химический, и гранулометрический состав. Рассмотрим эти показатели с позиции пригодности песка для получения низкотемпературного стеклогранулята.

При синтезе стеклогранулята в температурной области не превышающей 900 °С определяющим параметром является гранулометрический состав самого тугоплавкого компонента шихты. Как отмечалось ранее (Глава 2 раздел 2.1.1), существуют ограничения по содержанию тонкой фракции в песках для стекловарения (не более 15 % зерен с размерами менее 0,1 мм для необогащенного песка), также существуют ограничения по содержанию мелкой фракции для песков, используемых в качестве заполнителей в бетонах, так как применение песка с большим количеством зерен размером 0,15 – 0,3 мм, а также пылеватых и глинистых частиц менее 0,15 мм требует повышенного расхода цемента [113], то есть тонкодисперсный песок малостребован в известных технологиях. В то время как для технологии ПСКМ перспективным является применение тонкодисперсного кремнеземистого сырья. В работе [66] показано, что

оптимальным для синтеза гранулята по низкотемпературной технологии (при температурах, не превышающих 900 °С) является кремнеземистое сырье фракцией 100 мкм и менее.

Для характеристики гранулометрического состава строительных песков принято использовать «модуль крупности» (формула 3.1). При подсчете  $M_k$  песка не учитываются фракции крупнее 5 мм и мельче 0,15 мм.

$$M_k = (A_{2,5} + A_{1,25} + A_{0,63} + A_{0,315} + A_{0,14}) / 100 \quad (3.1)$$

Для тонкодисперсных песков значение модуля крупности составляет менее 2. Однако данное деление не подходит к исследуемым пескам, так как не учитывает фракцию менее 0,15 мм. Поэтому в работе предложено разделить тонкодисперсные пески на следующие группы: мелкие, тонкие и пылевидные (рисунок 3.1). Две последние группы песков соответствуют по гранулометрическому составу требованиям, предъявляемым к кремнеземистому сырью, пригодному для получения низкотемпературного стеклогранулята и не требуют специальной подготовки. Для первой группы необходимо доизмельчение с целью доведения песка до размера фракции менее 100 мкм или операция просеивания и использование отсевов нужной фракции. Измельчение можно осуществлять как предварительно, так на стадии подготовки шихты, совмещая процесс перемешивания с другими компонентами шихты. Согласно предложенной классификации отсеvy стекольных песков относятся к мелким пескам, отсеvy строительных – к тонким, сиштоф – к пылевидным.

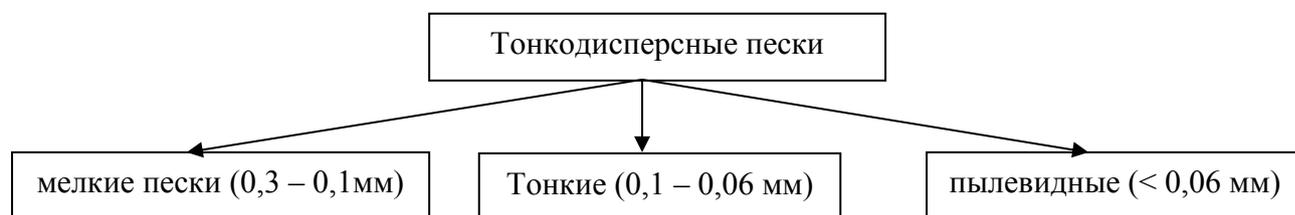


Рисунок 3.1 – Классификация тонкодисперсных песков по размеру зёрен основной фракции

Наряду с требованиями по гранулометрическому составу пески, пригодные для получения низкотемпературного стеклогранулята, должны

обеспечивать заданный состав стекла. Для этого в составе песка должно присутствовать достаточное количество стеклообразователей (в первую очередь  $\text{SiO}_2$  или промежуточных оксидов, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , способных выполнять при определенных условиях стеклообразующую роль).

Сравнительный анализ химического состава песков различных видов показал значительные отличия по содержанию  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Данные оксиды играют определяющую роль в стеклообразовании и оказывают значительное влияние на реологические свойства расплава, что также необходимо учитывать. В работе предложено разделить тонкодисперсное кремнеземистое сырье по содержанию основных оксидов на две группы: кварцсодержащие, алюмо- и железосодержащие (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Классификация тонкодисперсного кремнеземистого сырья песков по химическому составу и выбранные объекты исследования

Исследуемое сырье – сиштоф, отсеvy стекoльных и строительных песков отличаются по химическому составу (таблица 3.2, рисунок 3.2), согласно которому их можно отнести к группе кварцевых, алюмо- и железосодержащих песков соответственно. На основе данных песков приготовлены базовые составы шихт. Для оценки влияния оксидов железа и алюминия на процессы стеклообразования в работе также приводятся результаты исследования на

модельных составах, которые получены путем дополнительного введения в базовые составы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  через железную руду и каолин соответственно.

Таблица 3.2 – Химический состав стекольных и строительных песков

Песок	Содержание оксидов, мас. %									
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\Delta m$
1	98,15	0,67	0,07	0,02	–	–	0,09	0,06	–	0,94
2	75,70	7,75	7,47	0,97	0,83	2,07	4,28	0,51	0,10	0,37
3	92,92	2,26	0,72	0	0	0	0,21	0,1	0	3,8

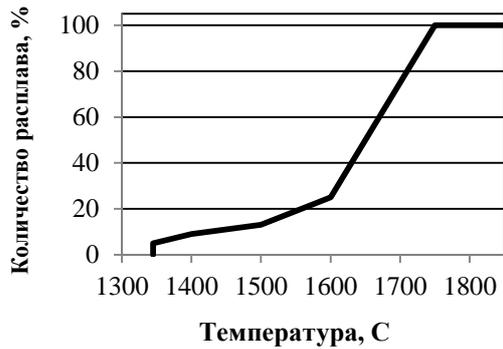
1 – отсеvy стекoльных песков; 2 – отсеvy строительных песков, 3 - шифтоф.

Предварительная оценка температур плавления исследуемых песков проведена с помощью базовой диаграммы состояния  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

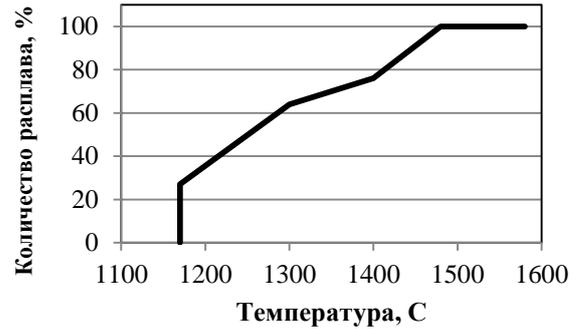


Рисунок 3.3 – Расположение составов исследуемых песков на диаграмме состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

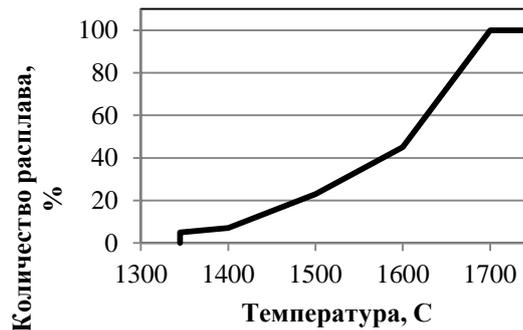
На рисунке 3.4 представлены кривые плавкости исследуемых песков, которые свидетельствуют о появлении расплава в количестве необходимом для устойчивого пенообразования – 75 мас. % при температурах выше 1600 °C для стекольного песка и шифтофа, 1350 °C – для строительного песка, что указывает на необходимость корректировки состава путем ведения компонента, понижающего температуру плавления.



а)



б)



в)

Рисунок 3.4 – Кривые плавкости тонкодисперсных песков:  
а) стекольных, б) строительных, в) шихтофа

В следующем разделе диссертации рассмотрены вопросы выбора базового состава стекла для получения низкотемпературного стеклогранулята с целью определения компонентного состава шихт на основе исследуемых тонкодисперсных песков.

### 3.2. Теоретическое обоснование составов низкотемпературного стеклогранулята

В Томском политехническом университете разработан способ получения стеклогранулята при температурах, не превышающих 850 °С [52]. Гранулят, получаемый по предложенной технологии, представляет собой стеклокристаллический материал с содержанием стеклофазы в количестве более 75 мас. % и остаточную кристаллическую фазу, чаще всего представленную кварцем, которая частично или полностью растворяется в процессе вспенивания. Количество стеклофазы образующейся в процессе синтеза гранулята зависит от ряда факторов, основные из которых представлены на схеме (рисунок 3.5).

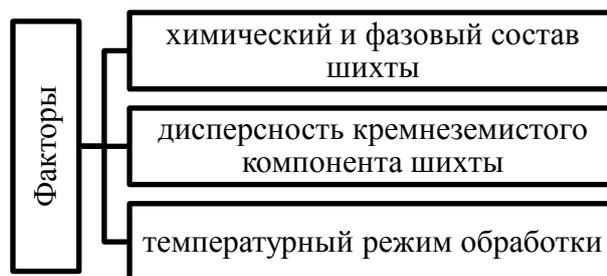


Рисунок 3.5 – Факторы, определяющие количество стеклофазы в грануляте

Одна из задач данной работы – определение области оптимальных составов стеклогранулята с целью выбора компонентного состава шихт на основе тонкодисперсных песков природного и техногенного происхождения, а также проектирование химических составов песков, пригодных для получения низкотемпературного стеклогранулята.

Научными предпосылками синтеза низкотемпературного гранулята являются условия устойчивого стеклообразования [66], приведенные в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Условия устойчивого стеклообразования

<i>Условие</i>	<i>Обоснование</i>
Содержание SiO <sub>2</sub> в грануляте - на уровне 60 – 75 мас.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5-15 мас.% и 13 – 22 мас. % MeO	Обеспечение устойчивого стеклообразования
Образование не менее 75 % расплава при термообработке пенообразующей смеси	Обеспечение пиропластического состояния массы при вспенивании
Значение вязкости расплава в интервале вспенивания - на уровне 10 <sup>3</sup> – 10 <sup>6</sup> Па·с	Обеспечение формирования устойчивой равномерной пористой структуры
Отсутствие кристаллизационных процессов на стадии синтеза стеклогранулята	Обеспечение достаточного количества стеклофазы для получения качественного пеноматериала
Температура образования жидкой фазы из исходной шихты не более 900 ± 50 °С	Требования разработанной низкотемпературной технологии получения стеклогранулята

Для выбора компонентного состава шихт проведен анализ трехкомпонентных диаграмм состояния, которые наиболее близко подходят к прогнозируемому составу стекол:

- для шихт на основе стекольного песка и шихтофа  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ;
- для шихт на основе строительного песка  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ,

С этой целью на диаграммах определялись точки составов, температуры их плавления и количество образующейся жидкой фазы с построением кривых плавкости.

Область составов, отвечающих изложенным выше требованиям, находится в поле девитрита, попадая в элементарный фазовый треугольник  $\text{Na}_2\text{O} \times 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \times 3\text{CaO} \times 6\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ , и заканчивает кристаллизацию в низкотемпературной эвтектике системы с температурой плавления  $725^\circ\text{C}$  [63].

Граничными составами из данной области являются (рисунок 3.6):

- состав  $\text{Na}_2\text{O} - 16$ ,  $\text{CaO} - 11$ ,  $\text{SiO}_2 - 73$  мас.%, условно обозначенный как низкощелочной (НГ); соответствующая ему на диаграмме точка (2) находится на границе полей девитрита и кремнезема
- состав  $\text{Na}_2\text{O} - 21$ ,  $\text{CaO} - 5$ ,  $\text{SiO}_2 - 74$  мас.% условно обозначаемый как высокощелочной (ВГ), соответствующая ему на диаграмме точка (1) совпадает с эвтектической точкой ( $725^\circ\text{C}$ ).

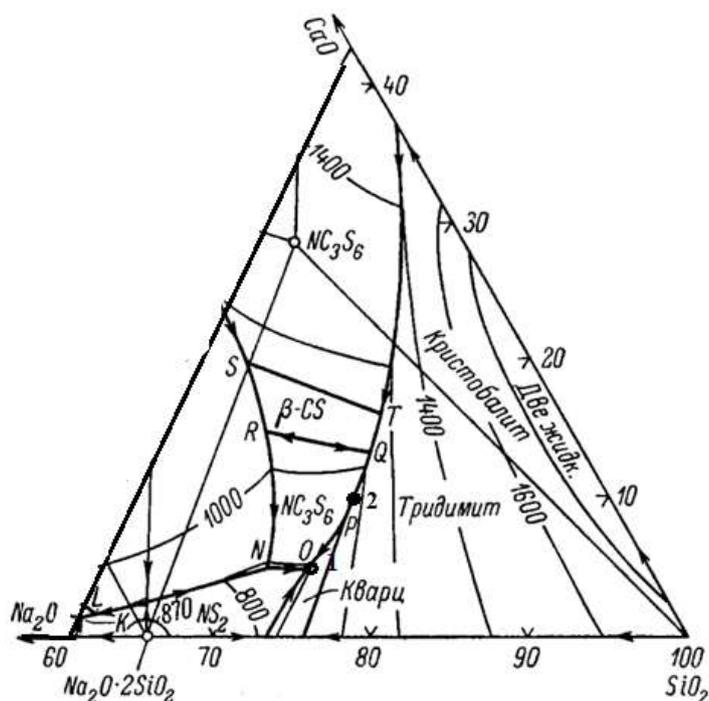


Рисунок 3.6 – Расположение составов стекла на диаграмме  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Составы, находящиеся на эвтектической линии в пределах отрезка 1 – 2, расположены в области стеклообразования и отличаются соотношением компонентов. При переходе от точки 2 к точке 1 наблюдается изменение состава с увеличением доли  $\text{Na}_2\text{O}$  сопровождаемое снижением температуры плавления.

Анализ полученной для состава НГ кривой плавкости (рисунок 3.7) показал, что достаточное количество (75 %) расплава образуется при температуре 865 °С.

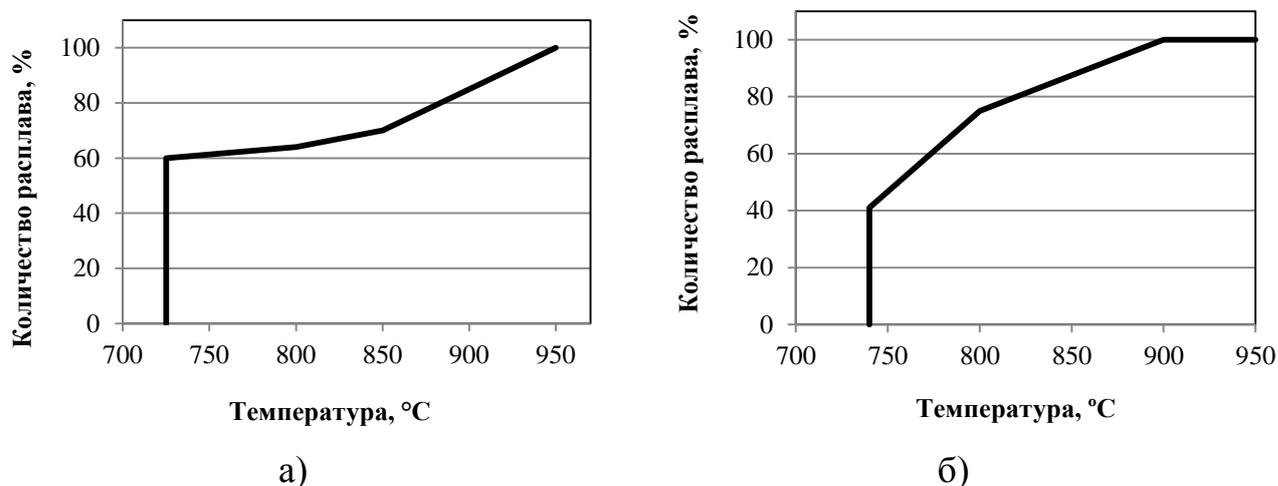


Рисунок 3.7 – Кривые плавкости составов, мас. %: а)  $\text{Na}_2\text{O} - 16, \text{CaO} - 11, \text{SiO}_2 - 73$ , б)  $\text{Na}_2\text{O} - 16, \text{Al}_2\text{O}_3 - 8, \text{SiO}_2 - 76$

Область алюмосиликатных составов, отвечающих требованиям, предъявляемым к составам для низкотемпературного синтеза стеклогранулята, показана на рисунке 3.8 (выделена область составов, образующих не менее 75 % расплава, при температурах до 900 °С) [114].

Эта область отвечает наиболее легкоплавким эвтектикам рассматриваемой системы:

- между дисиликатом, альбитом и нефелином ( $T_{\text{пл}} = 732 \pm 5$  °С);
- между дисиликатом, альбитом и кремнеземом ( $T_{\text{пл}} = 740 \pm 5$  °С);
- между дисиликатом, нефелином и метасиликатом ( $T_{\text{пл}} = 760$  °С),

и ограничивается концентрациями  $\text{SiO}_2$  57 – 75 мас. % и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 – 15 мас. %.

Состав стеклогранулята на основе строительных песков, в пересчете на трехкомпонентный отвечает в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  точке  $\text{Na}_2\text{O} - 16$ ;

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8;  $\text{SiO}_2$  – 76 мас. % (рисунок 3.8). Кривая плавкости (рисунок 3.7), построенная для этого состава, показывает, что количество расплава 75 % достигается при температуре 800 °С.

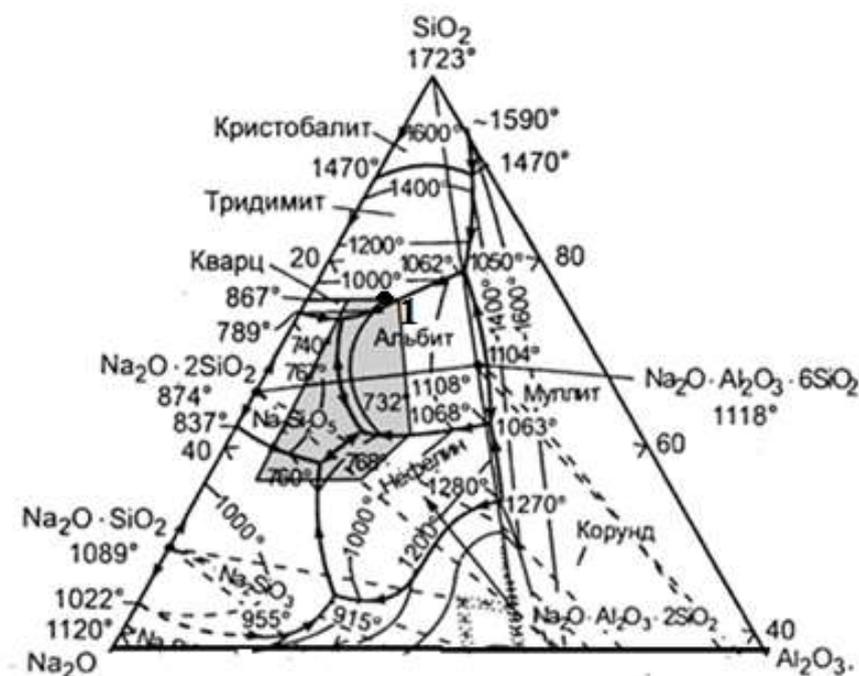


Рисунок 3.8 – Область составов стекла на диаграмме  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Для предложенных составов стеклогранулята рассчитаны компонентные составы сырьевых шихт на основе: стекольного и строительного песков, сиштофа (таблица 3.4). Учитывая высокое содержание  $\text{RO}$  в строительных песках, шихта для получения стеклогранулята является двухкомпонентной.

Таблица 3.4 – Компонентный состав шихт

Обозначение шихты	Содержание компонента, масс%				
	Песок стекольный	Песок строительный	Сиштоф	Доломит	Сода
ШПН	60	-	-	17	23
ШПВ	63	-	-	7	30
ШПС	-	81	-	-	19
ШСН	-	-	61,6	16,2	23,2
ШСВ	-	-	63,0	7,4	30,6

В следующем разделе определены модельные составы кремнеземистого сырья пригодного для низкотемпературного гранулята.

### 3.3 Определение граничных значений химического состава кремнеземистого сырья для получения низкотемпературного стеклогранулята

Стекольные пески, являющиеся продуктом обогащения добываемых песчаных пород, отличаются высоким содержанием кремнезема и низким содержанием оксидов железа и алюминия. В виду того, что природные пески, как правило, содержат значительное количество вышеуказанных примесных оксидов и пониженное содержание  $\text{SiO}_2$ . Исследователями изучался вопрос применения подобного сырья в стекольной технологии [115, 116], в том числе для варки стекломассы для пеностекла [2,117]. В настоящем разделе рассматривается вопрос применения песков с высоким содержанием оксидов алюминия и железа для низкотемпературного синтеза стеклогранулята.

Допустимое содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в песке пригодном для синтеза низкотемпературного стеклогранулята определяли путем проектирования состава песка на базе расчетных уравнений с применением элементов математического моделирования в приложении Microsoft Excel.

Общий алгоритм определения граничных значений составов (рисунок. 3.3.1) включает два основных этапа: 1) определение оптимальной области составов стеклогранулята с повышенным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2) прогнозирование допустимого количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в песках пригодных для низкотемпературного синтеза стеклогранулята [118].

Проведенный анализ трехкомпонентной диаграммы состояния  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  (Гл.3, п. 3.2) позволил определить граничные составы стеклогранулята, на основании которых выбрана область составов стекла, отвечающих условиям низкотемпературного синтеза гранулята и пригодных для вспенивания. Найденные граничные составы послужили основой для расчета по методу уравнений [119] компонентных составов модельных шихт и многокомпонентных составов стеклогранулята (таблица 3.5). Основными сырьевыми компонентами выбраны тонкодисперсные отсеvy кварцевого песка Туганского месторождения, кальцинированная сода и доломит Заиграевского

месторождения (Глава 2, раздел 2.1.1, 2.1.2.). Составы условно разделили по содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$  на низкощелочные ( $\text{Na}_2\text{O}$  13 – 16 мас.%) и высокощелочные ( $\text{Na}_2\text{O}$  16 – 20 мас.%). Химический состав модельного низко- и высокощелочного гранулята приведен в таблице 3.5.

При моделировании составов гранулята с повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исходных модельных составах варьировали содержание указанных оксидов путем частичного замещения  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Путем составления и решения систем линейных уравнений определяли количественный компонентный состав модельных шихт (шихты на основе песка, соды и доломита с добавлением оксидов железа и алюминия), с последующим уточнением составов стеклогранулята на их основе. Диапазон концентраций спроектированных составов (таблица 3.6) ограничивался предельными содержаниями  $\text{SiO}_2$  58 – 75 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не более 15 мас. % и  $\text{Na}_2\text{O}$  13 – 22 мас. % [66]. Расчеты проведены с шагом изменения содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,5 мас. %.

Таблица 3.5 – Граничные составы стекла на основе стекольного песка

Шифр состава	Содержание оксида, масс.%						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
Низкощелочной гранулят	73,3	0,7	0,1	6,2	3,5	16,1	73,3
Высокощелочной гранулят	74,8	0,6	0,1	2,6	1,4	20,5	0,05

Таблица 3.6 – Диапазон концентраций оксидов спроектированных составов стеклогранулята

Группа составов	Содержание оксида мас. %			
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Низкощелочные составы	57,0–73,3	0,7 – 15,5	12,0 – 16,2	0,50– 7,0
Высокощелочные составы	57,0 – 74,7	0,7 – 15,5	14,20– 20,5	0,5 – 10,0

Далее проводили оценку соответствия полученных составов выбранным критериям оптимальности. В качестве которых выбраны три параметра (таблица 3.7): модуль вязкости (отношение содержания стеклообразователя к содержанию модификаторов); коэффициент структуры аниона (число ионов кислорода, вводимого в состав стекла всеми оксидами, отнесенное к числу

ионов центрального атома сеткообразователя) [120]; фактор связности (среднее число мостиковых ионов кислорода структурных полиэдров) [121].

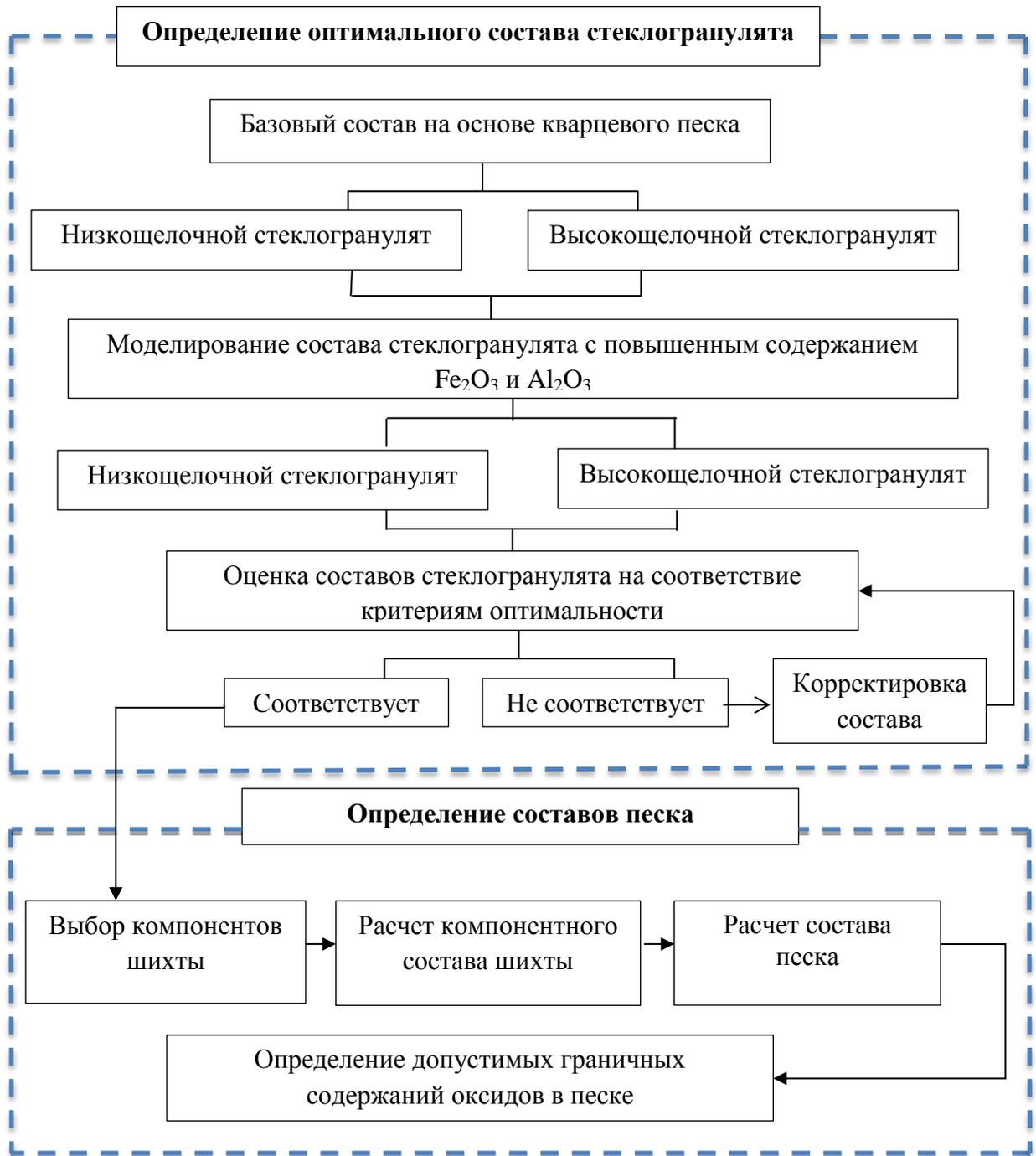


Рисунок 3.9 – Алгоритм определения составов песков пригодных для низкотемпературного синтеза стеклогранулята

Таблица 3.7 – Критерии оценки оптимальности составов стеклогранулята

Параметр	Формула для расчета	Диапазон оптимальных значений
Модуль вязкости ( $M_B$ )	$M_B = \frac{(M_{SiO_2} + 2M_{Al_2O_3})}{(2M_{Fe_2O_3} + M_{CaO} + M_{MgO} + 2M_{K_2O} + 2M_{Na_2O})}$ $M_{RmOn}$ - количество соответствующих оксидов, входящих в состав стекла, мас. %.	1,6–1,8
Коэффициент структуры связи аниона (КСА)	$КСА = \frac{O}{Si + 0,75 \cdot Al}$ $O$ - число ионов кислорода, $Si$ , $Al$ - число ионов центрального атома сеткообразователя.	2,2-3,0
Фактор связности ( $Y$ )	$Y = \frac{\sum m_j \cdot x_j \cdot z - \sum m_k \cdot x_k}{\sum m_j \cdot x_j}$ $m$ - число катионов в оксиде, $x$ - молярное содержание оксида, $z$ - валентность (координационное число), $j$ - оксиды с количеством связей больше 1, $k$ - оксиды с количеством связей равным 1	3,30-3,36

Для полученных составов рассчитывали указанные параметры и, путем сравнения найденных значений с оптимальными [66] оценивали пригодность данного стекла для получения ПСКМ.

Согласно расчетным данным, в случае увеличения в составе только одного из примесных оксидов ( $Al_2O_3$  или  $Fe_2O_3$ ) пригодными считаются составы содержащие:

- для низкощелочного гранулята до 1,5 мас. %  $Al_2O_3$  и до 3,5 мас. %  $Fe_2O_3$ ;
- для высокощелочного гранулята до 4,5 мас. %  $Al_2O_3$ .

Для составов, в которых оксиды железа и алюминия присутствуют совместно, построены графические зависимости модуля вязкости (рисунок 3.10) и фактора связности (рисунок 3.11) от содержания данных оксидов. На графиках каждая линия отражает характер изменения определенного критерия при изменении содержания  $Al_2O_3$  при фиксированном значении содержания  $Fe_2O_3$ , а также выделена область оптимальных составов, ограниченная по оси ординат минимальным (Min) и максимальным (Max) значениями критериев. Указанные ограничители позволяют определить допустимое количество  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  при их совместном присутствии.

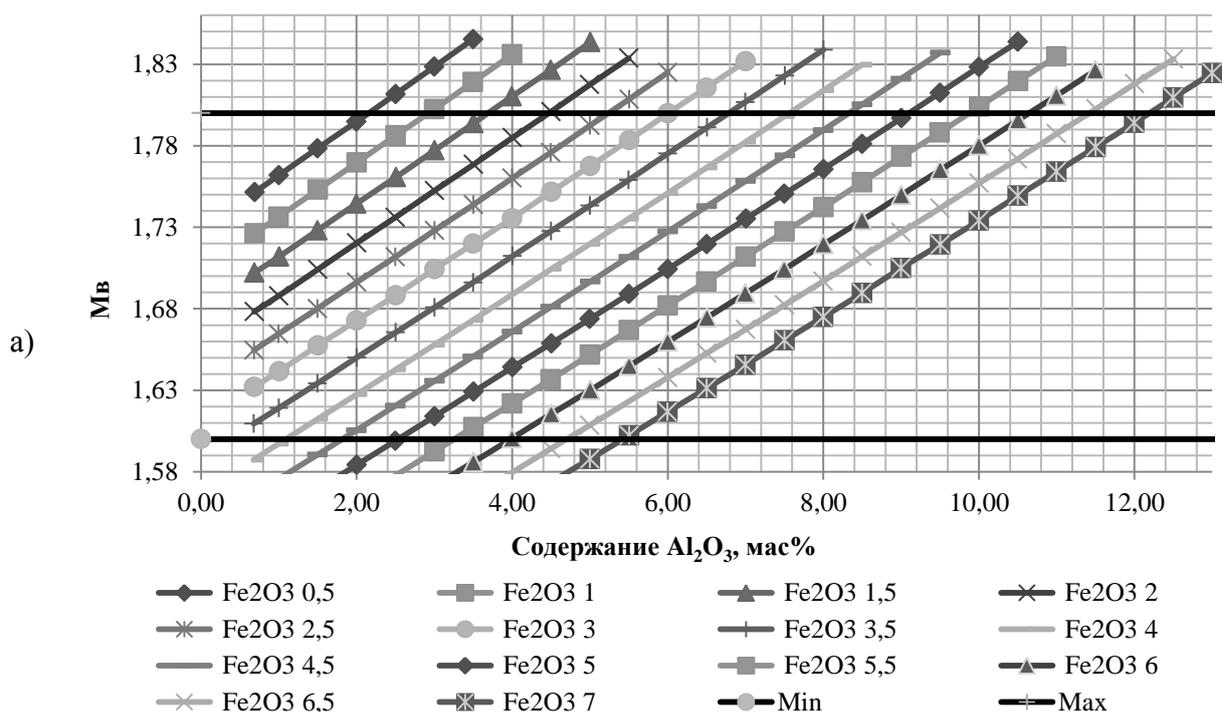
Согласно данным, представленным на рисунке 3.10, оптимальными по показателям модуля вязкости являются составы, содержащие:

- 0,5 – 7 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при содержании 0,7 – 12,2 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для группы низкощелочных составов;
- 0,5 – 10 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при содержании 0,7 – 15 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для группы высокощелочных составов.

При фиксированном содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  математически зависимость можно представить линейным уравнением:

$$M_v = 0,03 \cdot x + b,$$

где  $M_v$  – модуль вязкости при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3 = x$ ;  $x$  – содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $b$  – значение модуля вязкости при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0$  при фиксированном содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



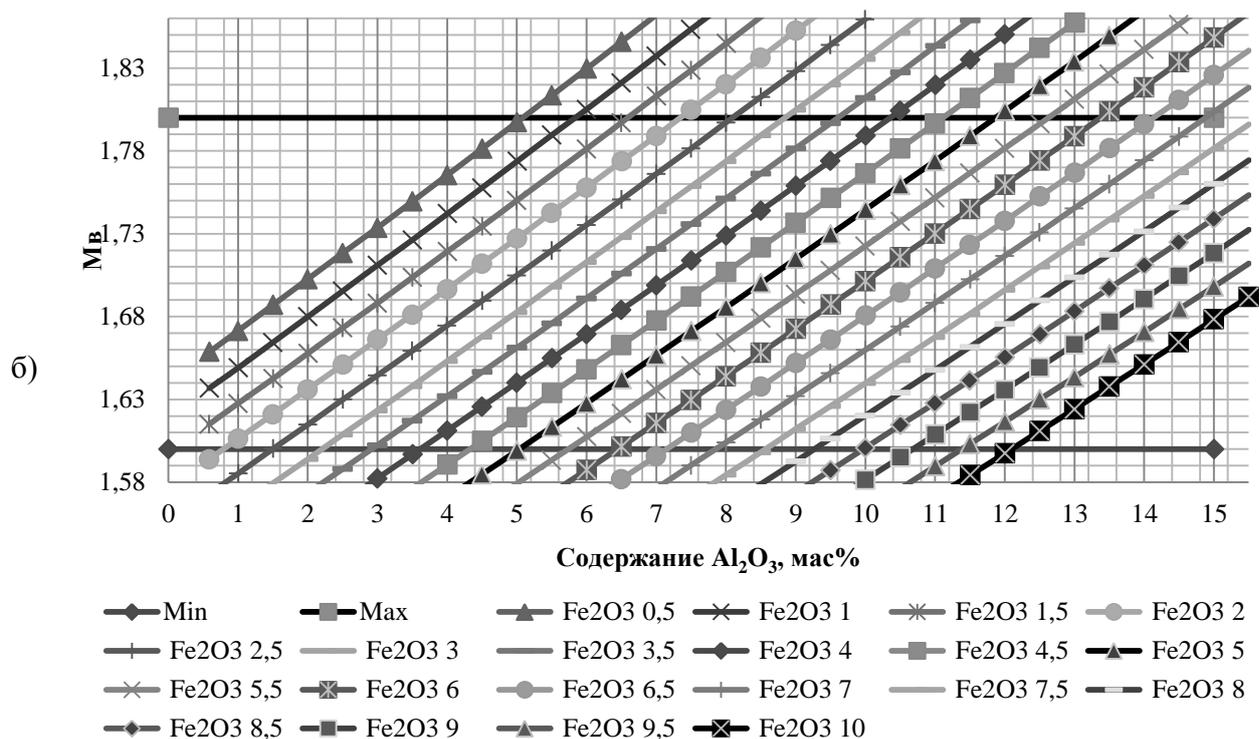


Рисунок 3.10 – Зависимость модуля вязкости от содержания  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  для составов гранулята: а) низкощелочного; б) высокощелочного

Графическая зависимость фактора связности от содержания оксида алюминия (рисунок 3.11) свидетельствует об оптимальности составов, содержащих:

- 0,5 – 7 мас.%  $Fe_2O_3$  при содержании 0,7 – 8,6 мас.%  $Al_2O_3$  для группы низкощелочных составов;
- 0,5 – 10 мас. %  $Fe_2O_3$  при содержании 2,15 – 11,8 мас.%  $Al_2O_3$  для группы высокощелочных составов.

При этом математически зависимость можно представить линейным уравнением:

$$Y = -0,01 \cdot x + b,$$

где  $Y$  – фактор связности при содержании  $Al_2O_3 = x$ ;  $x$  – содержание  $Al_2O_3$ ;  $b$  – значение фактора связности при содержании  $Al_2O_3 = 0$  при фиксированном содержании  $Fe_2O_3$ .

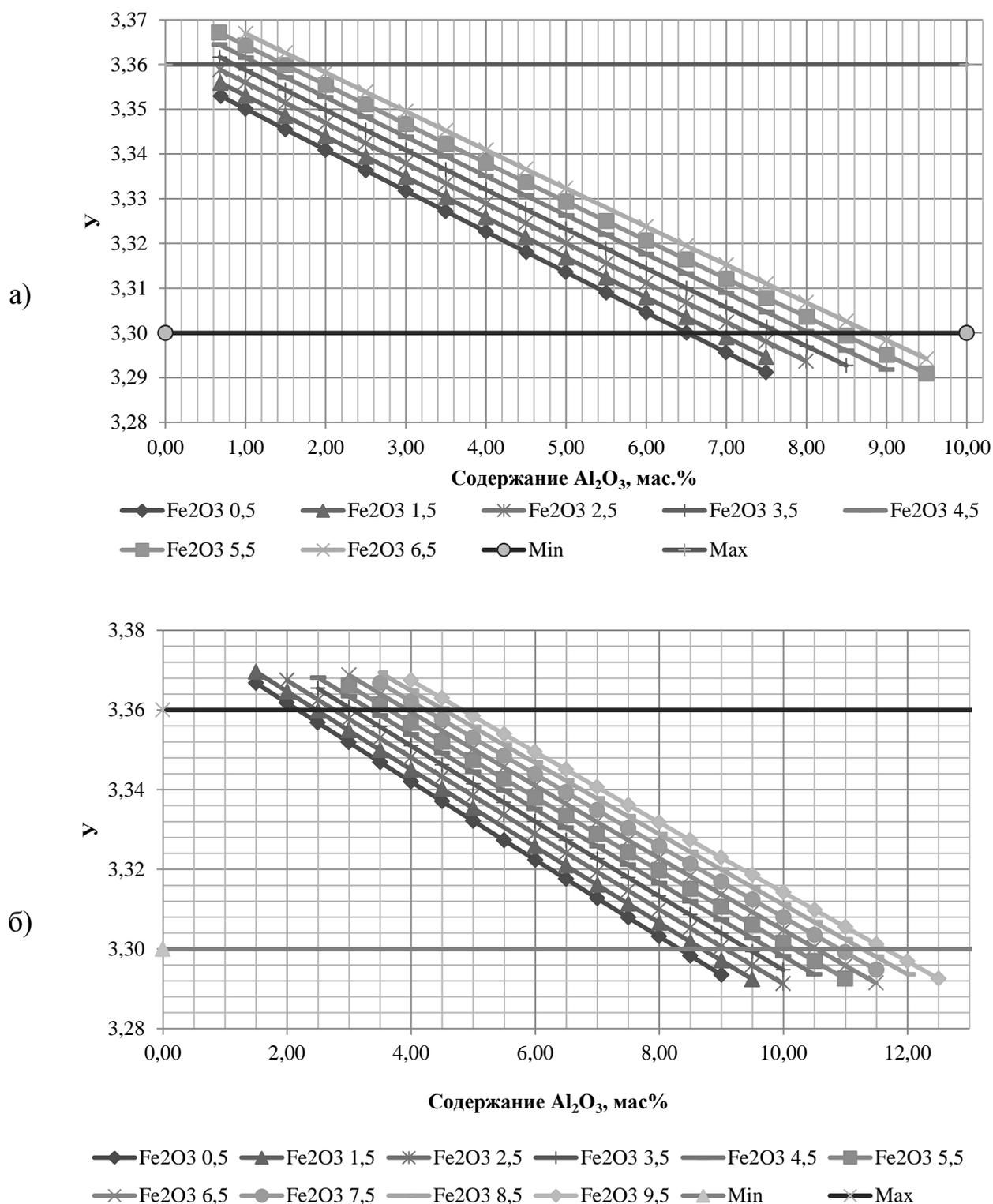


Рисунок 3.11 – Зависимость фактора связности от содержания  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  для составов гранулята: а) низкощелочного; б) высокощелочного

Значения КСА изменяются в пределах одной группы незначительно и находятся для всех составов группы низкощелочного гранулята в пределах 2,39 – 2,44, а для группы высокощелочного гранулята – в пределах 2,32 – 2,39, которые

попадают в диапазон оптимальных значений КСА (2,2 – 3,0), что свидетельствует об оптимальности всей группы спроектированных составов, т.е. по показателям коэффициента структуры аниона оптимальными являются составы, содержащие:

- 0,5 – 7 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при содержании 0,7 – 15,5 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для группы низкощелочных составов;
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,5 – 10 мас. % при 0,7 – 15,5 мас%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для группы высокощелочных составов.

Пригодность стеклогранулята определяется соответствием его состава трем критериям, анализ представленных выше закономерностей позволил определить допустимое содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при их совместном присутствии в стеклогрануляте (таблица 3.8)

Таблица 3.8 – Интервалы допустимых содержаний  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стеклогрануляте

Модельный состав гранулята	Допустимое содержание оксидов в грануляте, соответствующем критериям оптимальности, мас.%					
	Мв		КСА		У	
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
низкощелочной	0,5 – 7	0,7 – 12,2	0,5 – 7	0,7 – 15,5	0,5 – 6	0,7 – 8,6
высокощелочной	0,5 – 10	0,7 – 15	0,5 – 10	0,7 – 15,5	0,5 – 10	2,15 – 11,8
	Допустимое содержание оксидов в грануляте, мас.%					
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$			$\text{Al}_2\text{O}_3$		
низкощелочной	0,5 – 6			0,7 – 8,6		
высокощелочной	0,5 – 10			2,15 – 11,8		

Полученные данные позволили графически отобразить допустимые области концентраций присутствующих совместно оксидов алюминия и железа (рисунок 3.12), с помощью которых определяли составы песка.

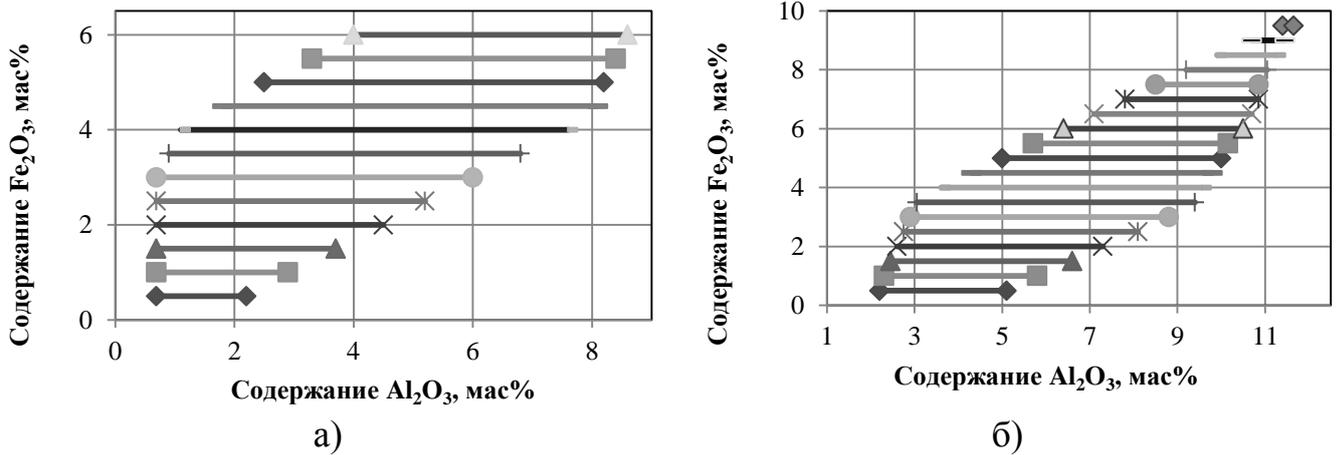


Рисунок 3.12 – Область допустимых концентраций присутствующих совместно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в грануляте для составов: а) низкощелочных, б) высокощелочных

Составы шихт на основе песка, соды и доломита, при условии постоянства химического состава вспомогательных компонентов и переменном составе песка, учитывая, что доли примесных оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит за счет уменьшения доли  $\text{SiO}_2$  в песке. На основе проведенных для граничных составов стеклогранулята расчетов химического состава песков построены области допустимых концентраций присутствующих совместно в песке  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 3.13). Данные области показывают возможность применения песков, содержащих до 7,7 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 10,6 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при содержании не менее 81,5 мас.%  $\text{SiO}_2$  для низкощелочного стеклогранулята и до 11,6 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 14 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при содержании не менее 74 мас.%  $\text{SiO}_2$  для высокощелочного стеклогранулята.

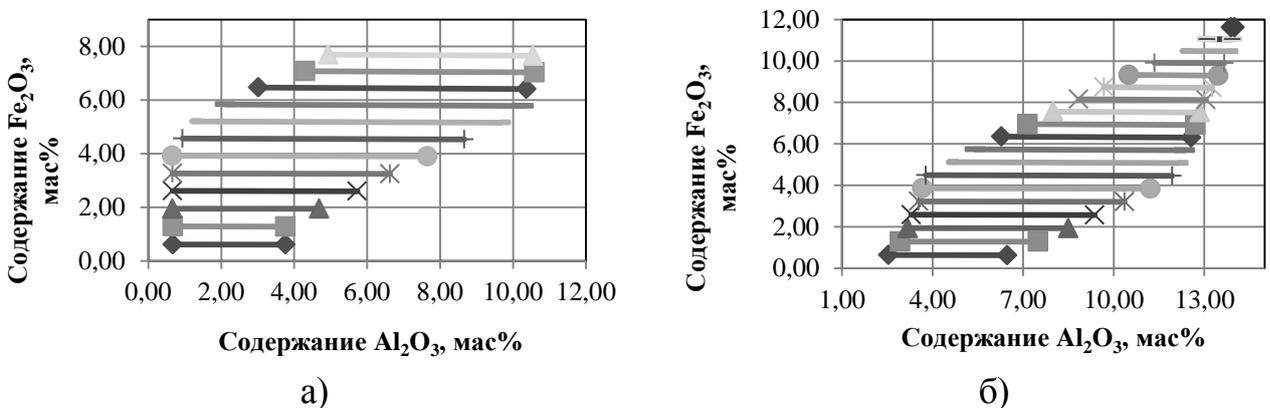


Рисунок. 3.13 – Область допустимых концентраций присутствующих совместно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в песках для составов гранулята: а) низкощелочных, б) высокощелочных

На основе данных о допустимых составах гранулята для ПСКМ и кремнеземистого сырья с повышенным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были подготовлены сырьевые пятикомпонентные шихты, из песка, соды, доломита, каолина и железной руды. Данные о составе шихт и соответствующие им составы стеклогранулята приведены в таблицах 3.9 – 3.10

Таблица 3.9 – Составы модельного стеклогранулята

Обозначение шихты	Состав стеклогранулята, мас. %						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
Ш М1	67,27	4,50	6,00	5,89	3,30	13,00	0,04
Ш М2	59,93	12,00	10,00	2,28	1,27	14,48	0,04

Таблица 3.10 – Составы модельных шихт

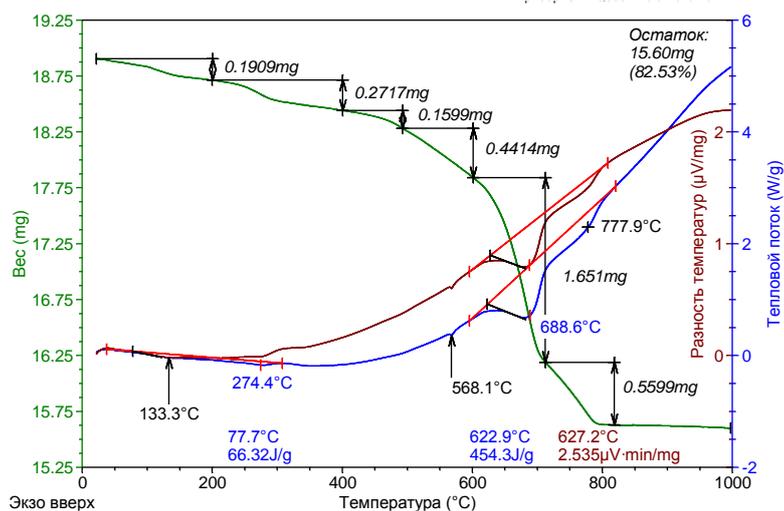
Обозначение шихты	Компонентный состав шихты, мас. %				
	Песок	Сода	Доломит	Каолин	Руда
Ш М1	49,3	18,7	15,6	8,5	7,9
Ш М2	29,6	21,4	5,4	30,5	13,1

Комплексный термический анализ шихт показал, что основные реакции силикатообразования завершаются при температуре 800 °С, степень завершения силикатообразования при 700 °С составила 70 и 63 % для низко- и высокощелочного состава шихт соответственно. Дифференциально-термические кривые отражают смещение эндотермического пика плавления: 688°С – для низкощелочной шихты и 674 °С – для высокощелочной шихты.

Рентгенофазовый анализ синтезированного из модельных шихт стеклогранулята показал возможность получения не менее 75 % стеклофазы для низкощелочного состава и не менее 85 % стеклофазы для высокощелочной шихты при температурах не превышающих 900 °С, остаточная кристаллическая фаза представлена в основном кварцем (рисунок 3.17).

Таким образом, разработаны составы низкотемпературного стеклогранулята и определены граничные значения содержаний  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в кремнеземистом сырье пригодном для получения ПСКМ. Предложен алгоритм проектирования составов кремнеземистого сырья с повышенным содержанием указанных оксидов, оптимальных для синтеза низкотемпературного стеклогранулята.

а)



б)

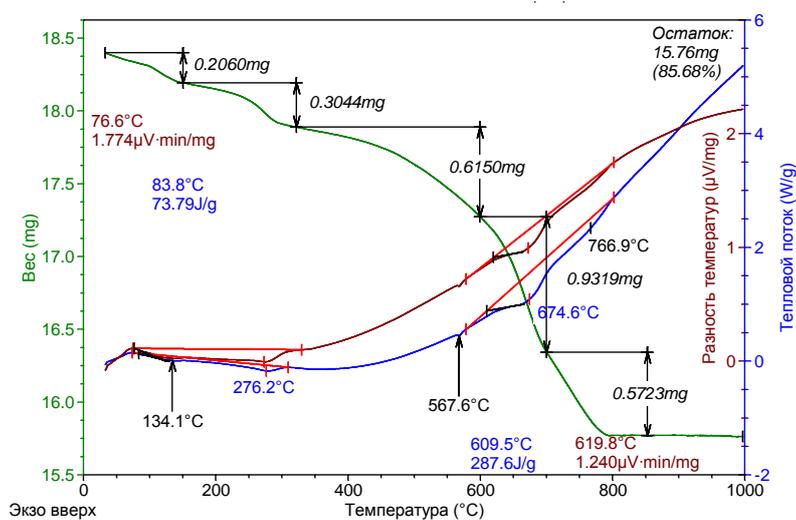
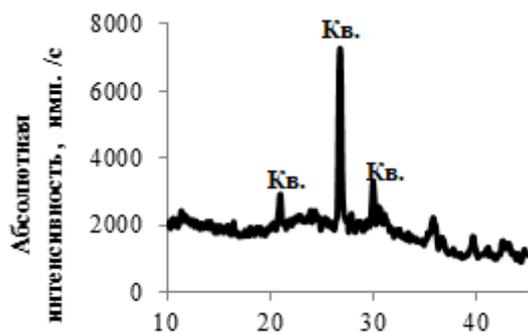
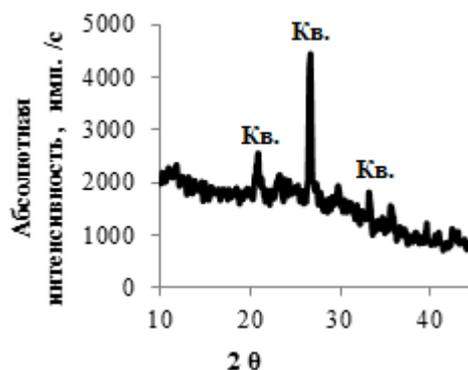


Рисунок 3.14 – TG, DTA, DTG кривые сырьевых шихт модельных составов: а) низкощелочной, б) высокощелочной



а)



б)

Рисунок 3.15 – Дифрактограммы гранулята, полученного при  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  из шихт модельных составов: а) Ш М1, б) Ш М2

### **3.4. Исследование процессов силикато- и стеклообразования в шихтах на основе кремнеземистого сырья**

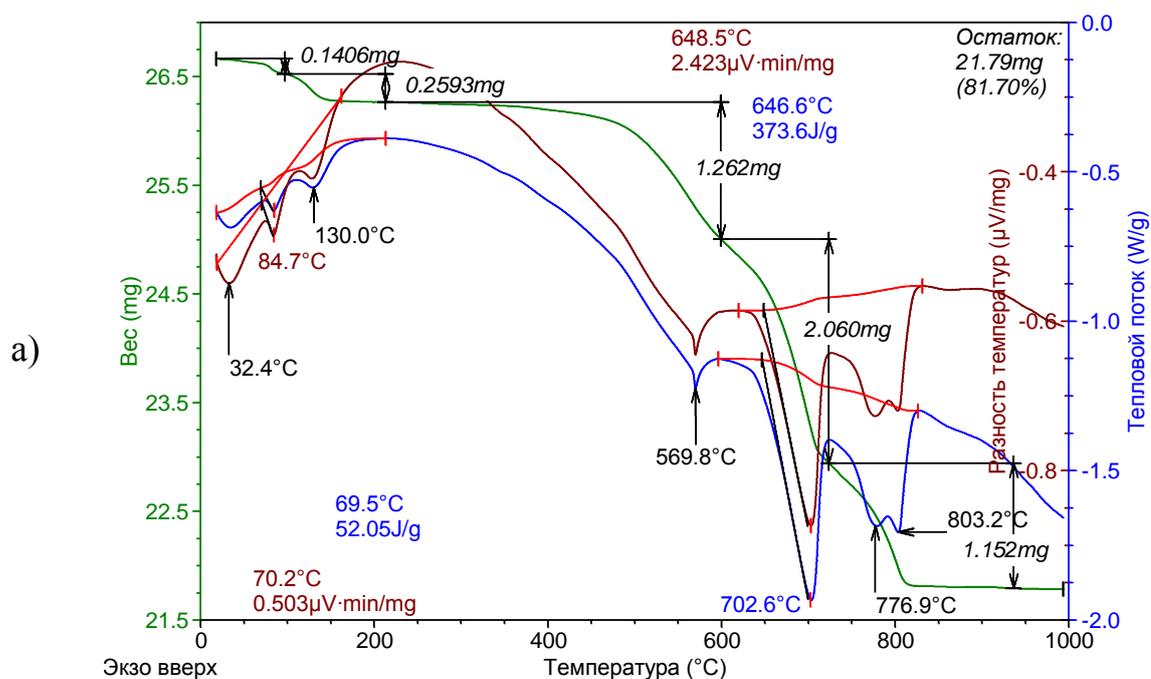
При синтеза стеклогранулята проходят такие стадии традиционного стекловарения как силикато- и стеклообразование. Основные процессы силикатообразования в стекольных содовых шихтах протекают в температурном интервале 300 – 800 °С, стеклообразования 1000 – 1300 °С [122], в рассматриваемой технологии допускаются температуры синтеза до 950°С. Исследование данных процессов необходимо с целью выбора режима термообработки шихт. Наиболее эффективным считается такой режим термообработки шихты, при котором достигается максимально возможное образование стеклофазы. При этом предпочтительными режимами считаются те, которые требуют меньших энергетических затрат.

#### **3.4.1 Термообработка шихт на основе стекольных песков**

В настоящем разделе исследуется поведение при нагревании шихт на основе стекольного песка низкощелочного (ШПН) и высокощелочного (ШПВ) состава. Шихты готовились на основе активированной смеси песка и соды в соотношении 95:5 мас. %, обоснование данного способа подготовки кварцевого песка приведено в 4 Главе (раздел 4.3.1). Наиболее информативным методом, позволяющим исследовать процессы силикатообразования, являются совмещенные методы ТГА, ДТА. Анализ термограмм (рисунок 3.16) показал, что основные потери массы для шихт ШПН и ШПВ примерно одинаковы и находятся на уровне 18 %. При нагревании шихт до 200 °С наблюдаются процессы удаления сорбированной влаги, а основные потери массы, приходящиеся на температурный интервал 500 – 810 °С, связаны с улетучиванием газообразных продуктов протекающих реакций силикатообразования. При температуре 810 °С термогравиметрическая кривая шихты ШПН выходит на горизонталь, что свидетельствует о завершении реакций силикатообразования. Для шихты ШПВ основные потери массы

заканчиваются при температуре 800 °С, дальнейшим незначительным снижением массы. Большое содержание соды в шихте ШПВ способствует более раннему образованию жидкой фазы, что подтверждается смещением эндоэффекта в сторону меньших температур (660 °С) по сравнению с шихтой ШПН (702 °С).

Важной характеристикой шихты является ее температурный интервал размягчения, который позволяет не только оценить температуру начала образования жидкой фазы, но и определить требуемую скорость подъема температуры при синтезе стеклогранулята. С целью определения температурного интервала размягчения шихт проведены испытания, по методике, предложенной в патенте [110].



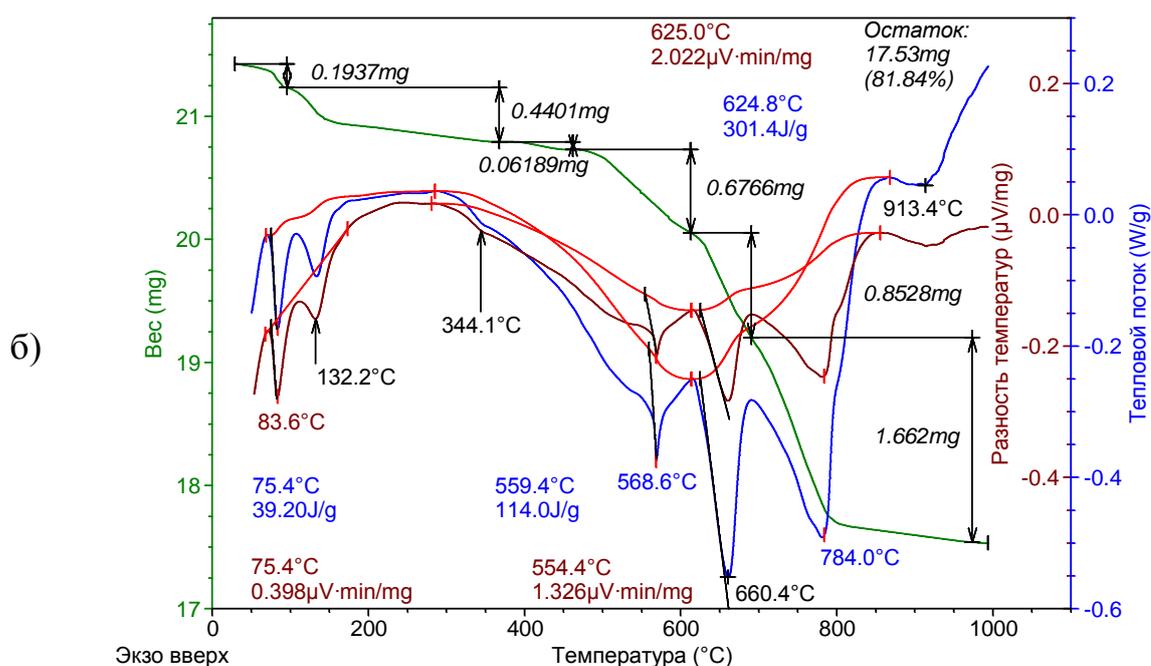


Рисунок 3.16 – TG, DTA, DTG кривые шихт: а) ШПН, б) ШПВ

Анализ зависимости коэффициента степени погружения стержня от температуры (рисунок 3.17) показал, что:

- при нагревании до 700 °С коэффициент погружения стержня значительно не изменяется;
- в интервале размягчения шихты ( $\Delta T$ ), на котором происходит резкое изменение коэффициента погружения стержня, для шихты ШПН составляет 120 °С (750 – 870°С), для шихты ШПВ – 130 °С (700 – 830°С), что означает принадлежность к группе медленно размягчающихся шихт и требует скоростей нагрева при термообработке порядка 18 °С/ мин [66].

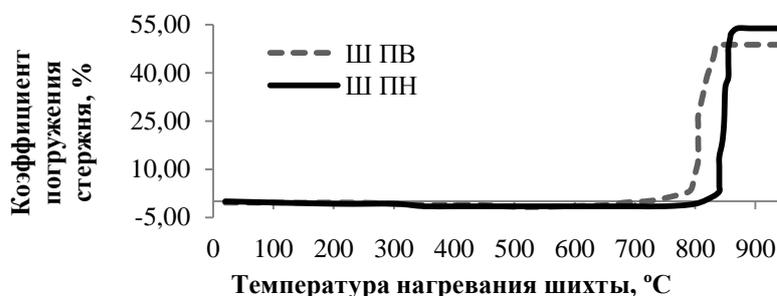


Рисунок 3.17 – Зависимость коэффициента погружения стержня от температуры нагрева для шихт на основе песка Туганского месторождения

Приведенные выше результаты исследований показывают возможность завершения силикатообразования и образования жидкой фазы при температурах не превышающих 900 °С; однако по этим данным трудно судить о процессах стеклообразования в виду использования кремнеземистого сырья высокой степени кристалличности, которое требует значительных температур и времени для перехода в аморфную фазу. Поэтому для выявления закономерностей стеклообразования проводили спекание шихт при различных температурах (время выдержки 60 мин) с последующим проведением РФА.

Анализ рентгенограмм (рисунок 3.18, Приложение 1) и расчет количества остаточной кристаллической фазы показал, что синтез достаточного количества (не менее 75%) при обработке низкощелочной шихты возможен при температурах порядка 900 °С, а для высокощелочной шихты достаточно температуры 830 °С (рисунок 3.19).

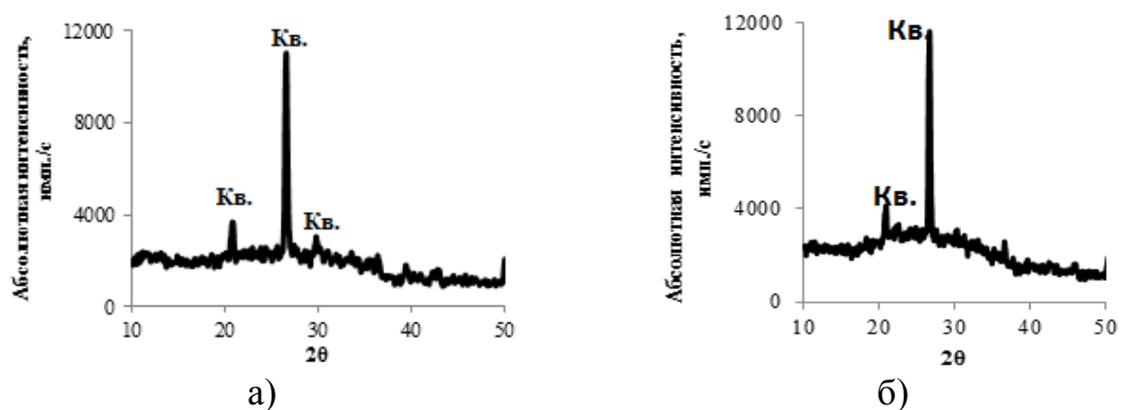


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы гранулята, полученного при  $T = 850$  °С из шихт на основе стекольных песков: а) низкощелочной, б) высокощелочной

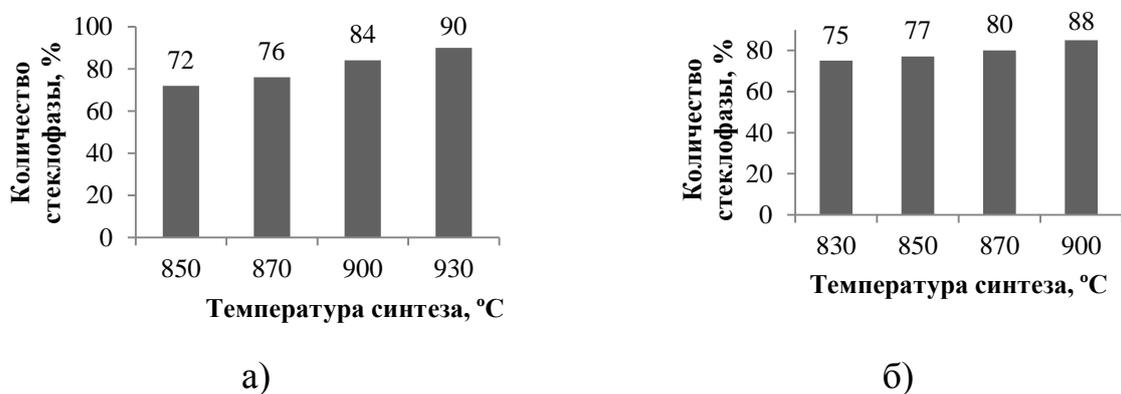


Рисунок 3.19 – Количество стеклофазы в грануляте, полученном при разных температурах спекания: а) низкощелочной, б) высокощелочной

### 3.4.2 Термообработка шихты на основе строительных песков

В случае использования кремнеземистого сырья отличающегося высоким содержанием примесных оксидов такого, как отходы производства кварцевого концентрата (Германия), шихта является двухкомпонентной, без дополнительного введения карбонатного сырья [123].

Данные ДТА исследуемой шихты (рисунок 3.20) показали, что основные потери массы приходятся на температурный интервал 500 – 800 °С, соответствующий реакциям силикатообразования, которые завершаются при температуре 800 °С. Об этом свидетельствует выход термогравиметрической кривой на горизонталь, указывающий на полное связывание карбоната натрия и по уравнению:



Эндоэффекты в температурном интервале от 730 до 800 °С отвечают плавлению образующихся двойных солей и эвтектик (733 и 797 °С) и свидетельствуют о появлении жидкой фазы, которая является предпосылкой образования стеклофазы.

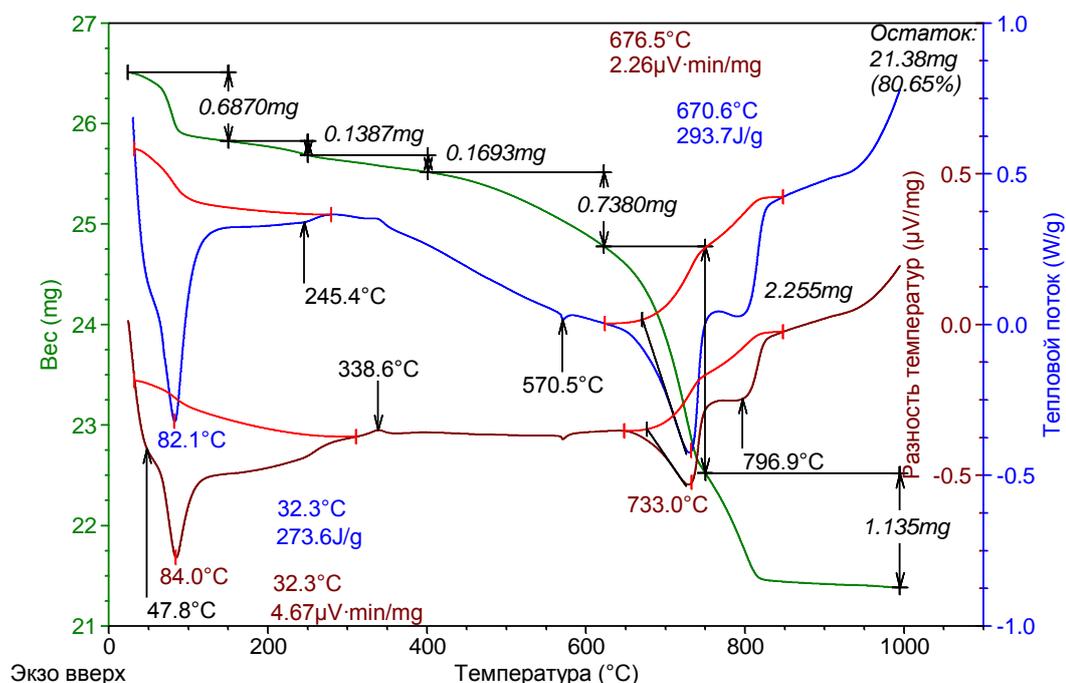


Рисунок 3.20 –TG, DTA, DTG кривые двухкомпонентной сырьевой шихты

С целью исследования структурных изменений, протекающих при термообработке шихты, рассмотрены ИК спектры исходной шихты и фритты, синтезированной при 900 °С, в области диапазона 400 – 4000 см<sup>-1</sup> (рисунок 3.21). Отличия, фиксируемые на ИК спектрах, обусловлены процессами взаимодействия песка с содой и переходом SiO<sub>2</sub> из кристаллической формы в аморфное состояние. Особое внимание заслуживает область 1250 – 800 см<sup>-1</sup>, являющаяся характерной для группы [SiO<sub>4</sub>]. На ИК спектре исходной шихты наблюдается спектральная картина α – кварца: интенсивная полоса в области 1025 – 1103 см<sup>-1</sup> (валентные колебания Si – O), двойной дублет средней интенсивности 798 – 780 см<sup>-1</sup> (колебания связанных SiO<sub>4</sub> – тетраэдров), полосы меньшей интенсивности 695, 533 и 476 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания концевых связей O–Si–O). В этой области спектра фритты полосы уменьшаются и становятся шире, практически исчезает двойной пик. Аналогичная картина наблюдается для полос, характерных для карбонатной составляющей (валентные колебания CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 1468 – 1395 см<sup>-1</sup>) и силанольной групп (3636 – 3455 см<sup>-1</sup>).

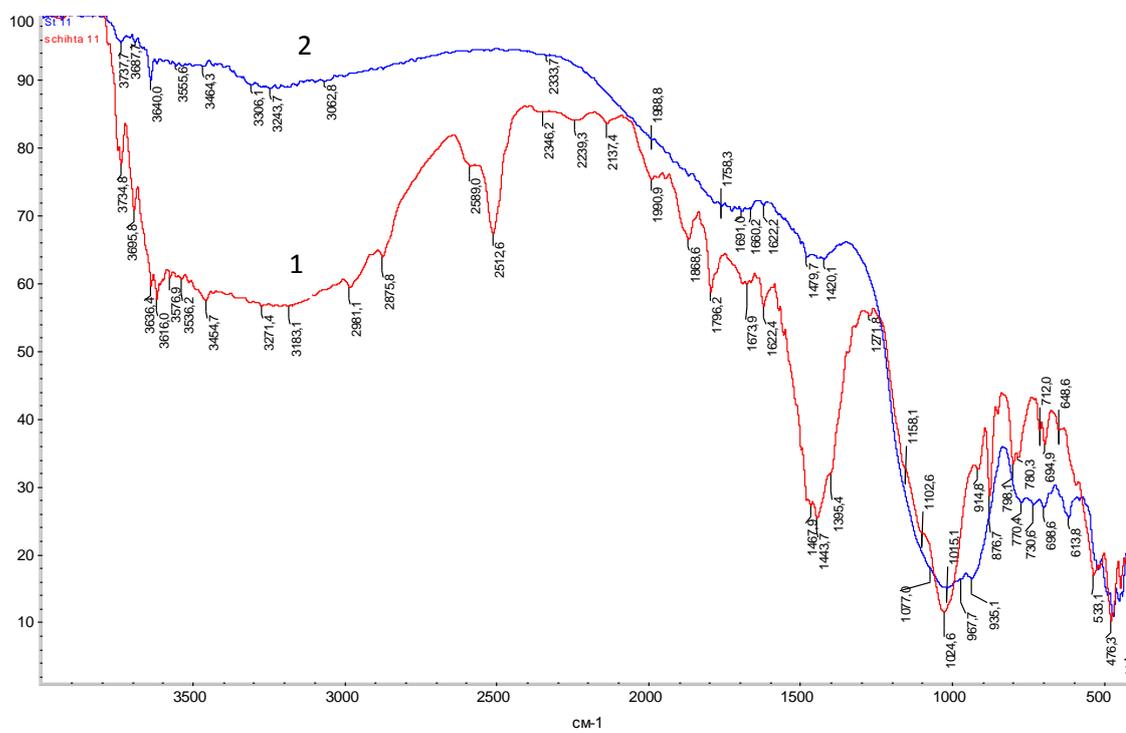


Рисунок 3.21 – ИК спектры исходной шихты (1) и фритты, полученной на ее основе (2)

Анализ рентгенограмм гранулята (рисунок 3.22), полученного на основе исследуемой двухкомпонентной шихты, и расчет количества стеклофазы показал, что необходимое количество стеклофазы синтезируется в области температур от 900 °С (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Содержание стеклофазы в грануляте на основе строительных песков при различных температурах спекания

Температура синтеза, °С	800	825	850	900
Количество стеклофазы, %	66	68	71	75

Смещение синтеза в область более высоких температур, очевидно, связано с повышением в составе основного компонента доли тугоплавкого  $Al_2O_3$ . Для снижения температур обработки шихт стоит отдавать предпочтение составам с более высоким содержанием щелочного компонента.

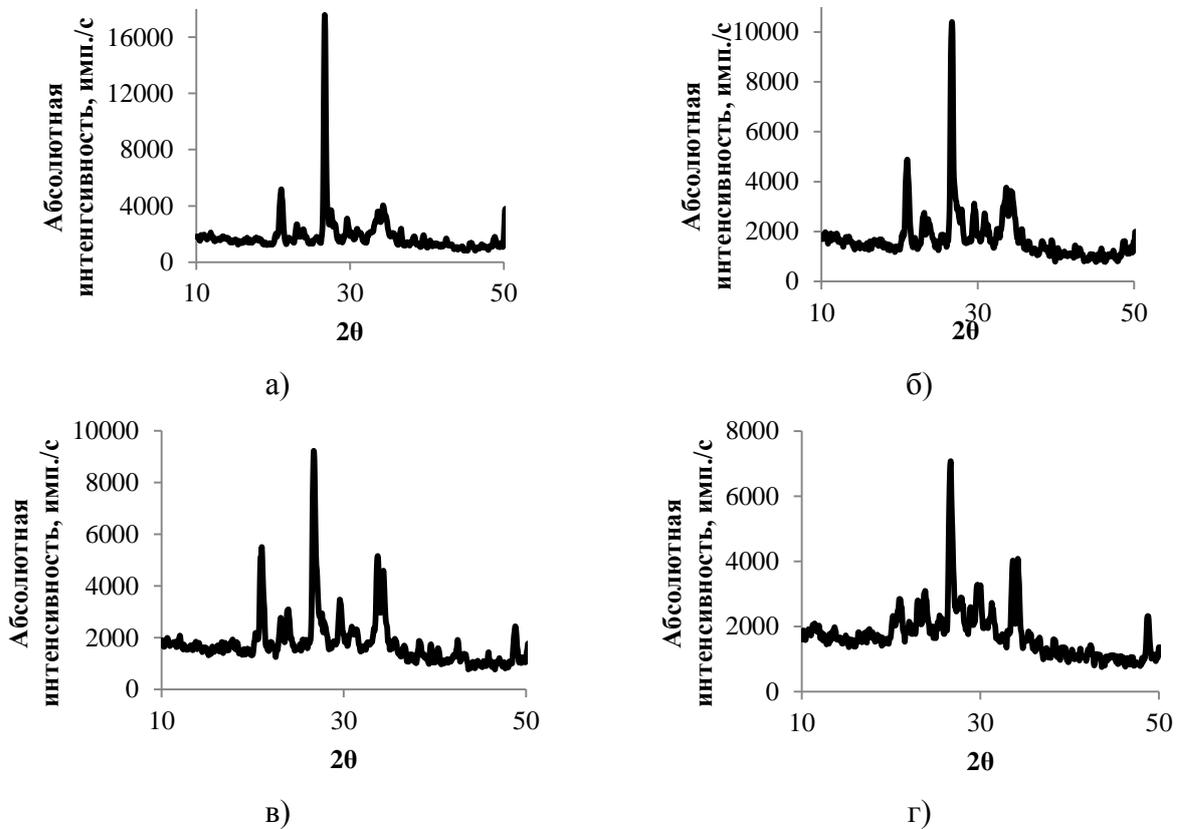
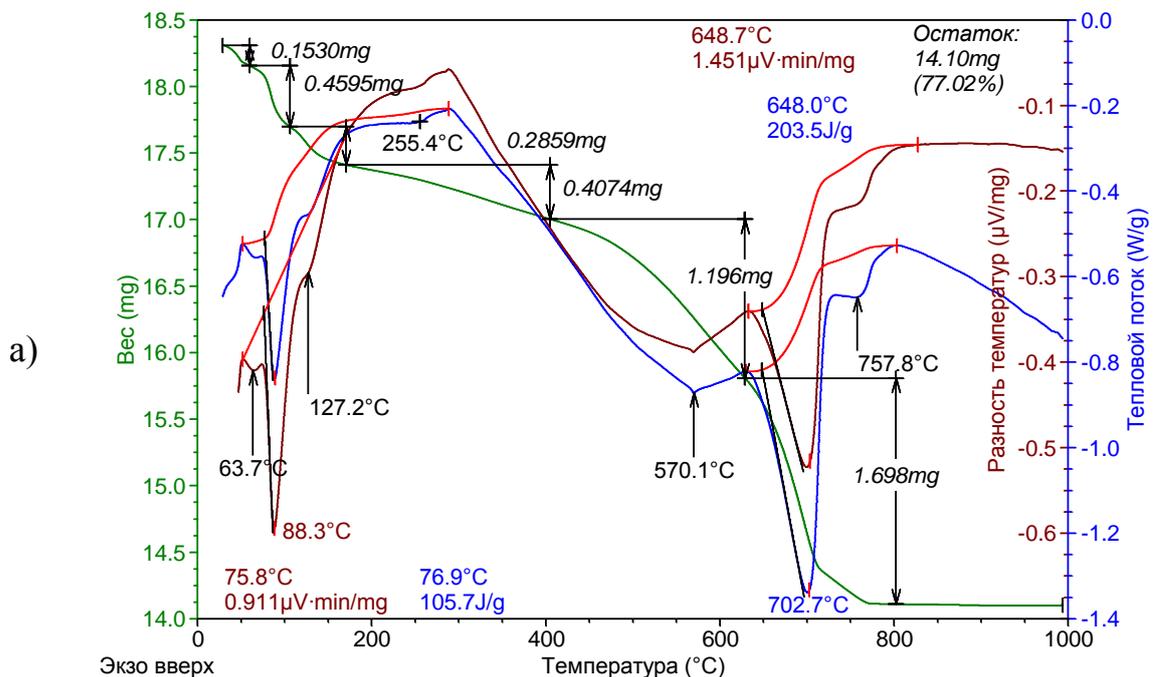


Рисунок 3.22 – Дифрактограммы гранулята, полученного на основе строительных песков при различных температурах: а) 800 °С, б) 825 °С, в) 850 °С; г) 900 °С

### 3.4.3 Термообработка шихт на основе аморфно-кристаллического сырья

Использование в качестве основного компонента шихты, содержащего в фазовом составе аморфную составляющую, облегчает синтез стеклогранулята, позволяя сместить термообработку сырьевых шихт в область более низких (по сравнению с кристаллическим сырьем) температур.

В настоящем разделе исследуется поведение при нагревании шихт на основе шихтофа низкощелочного (ШСН) и высокощелочного (ШСВ) состава. Термический анализ шихт на основе шихтофа (рисунок 3.23) показал, что основные реакции силикато- и стеклообразования завершаются для обоих составов при температуре порядка 770 °С (ТГ- кривая выходит на горизонталь). В совокупности низкотемпературное завершение силикатообразования и наличие аморфной составляющей в кремнеземистом сырье подтверждают возможность синтеза гранулята при температурах до 900 °С [116].



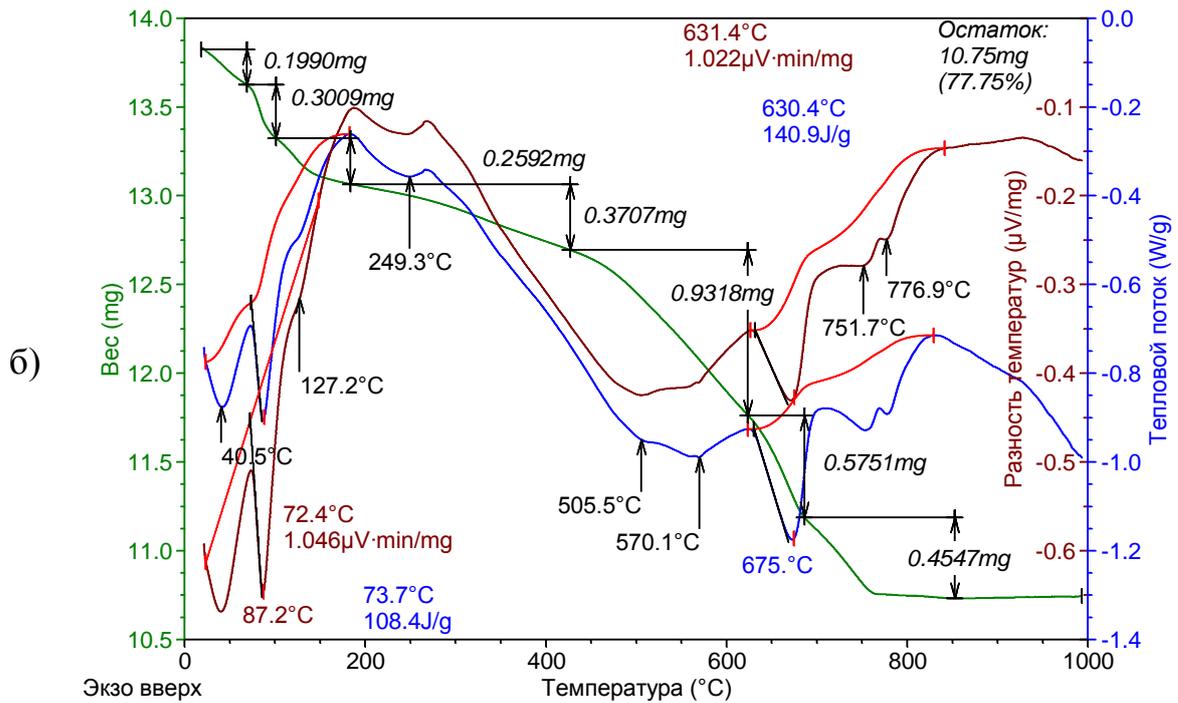


Рисунок 3.23 – TG, DTA, DTG кривые шихт: а) ШСН, б) ШСВ

Испытания шихт по определению температуры размягчения показали (рисунок 3.24), что шихты размягчаются в температурном интервале 670 – 940 °С и 560 – 820 °С для низко- и высокощелочного состава соответственно. Это показывает их принадлежность к группе медленно размягчающихся шихт, поэтому рекомендуемая скорость нагрева при термообработке составляет 18 °С/ мин [66].

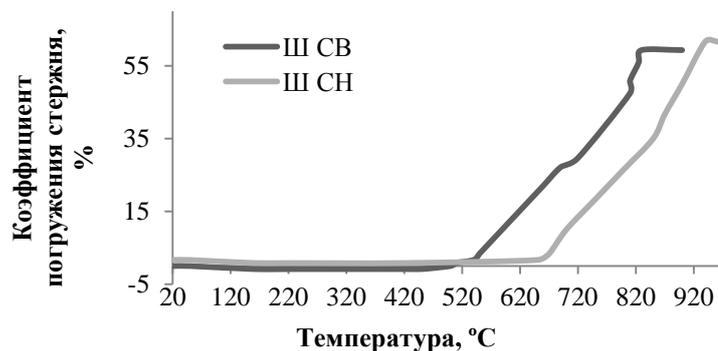


Рисунок 3.24 – Зависимость коэффициента погружения стержня от температуры нагрева для шихт на сиштофа

Анализ рентгенограмм (рисунок 3.25, Приложение 2.) гранулята, полученного при различных температурах, подтвердил возможность синтеза

необходимого количества стеклофазы при температурах не выше 900 °С (рисунок 3.24).

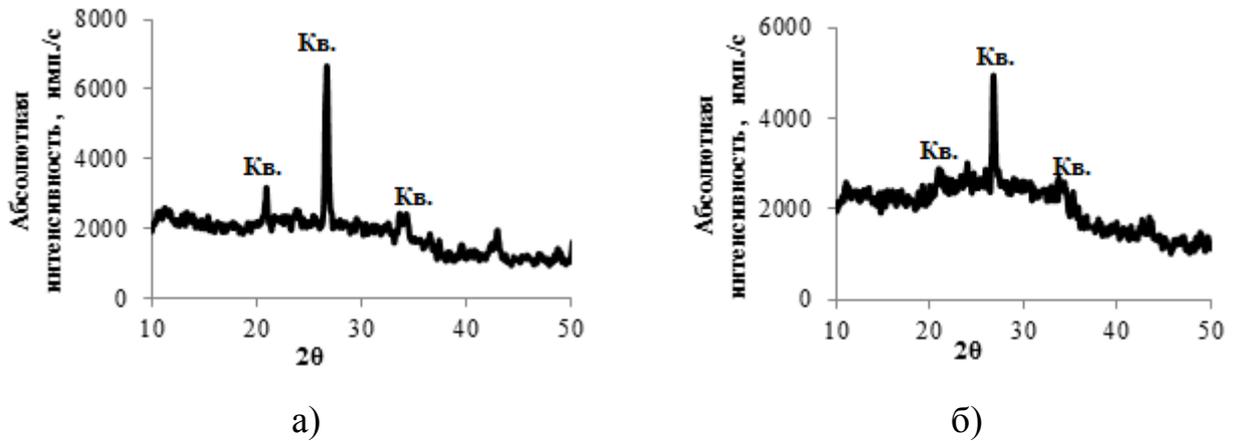


Рисунок 3.25 – Дифрактограммы гранулята, полученного при  $T = 850$  °С из шихт на основе сиштофа: а) низкощелочной, б) высокощелочной

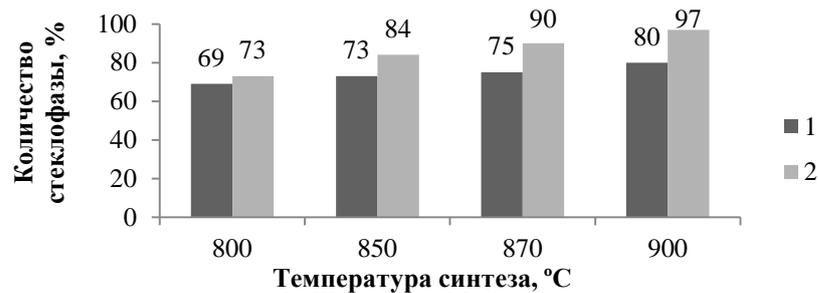


Рисунок 3.26 – Количество стеклофазы в грануляте при различных температурах синтеза на основе сиштофа состава: 1 – низкощелочной, 2 – высокощелочной

Исследование поведения гранулята при термообработке (рисунок 3.27) показало наличие эндоэффектов плавления при нагревании и отсутствие значимых экзоэффектов, отвечающих за процессы кристаллизации.

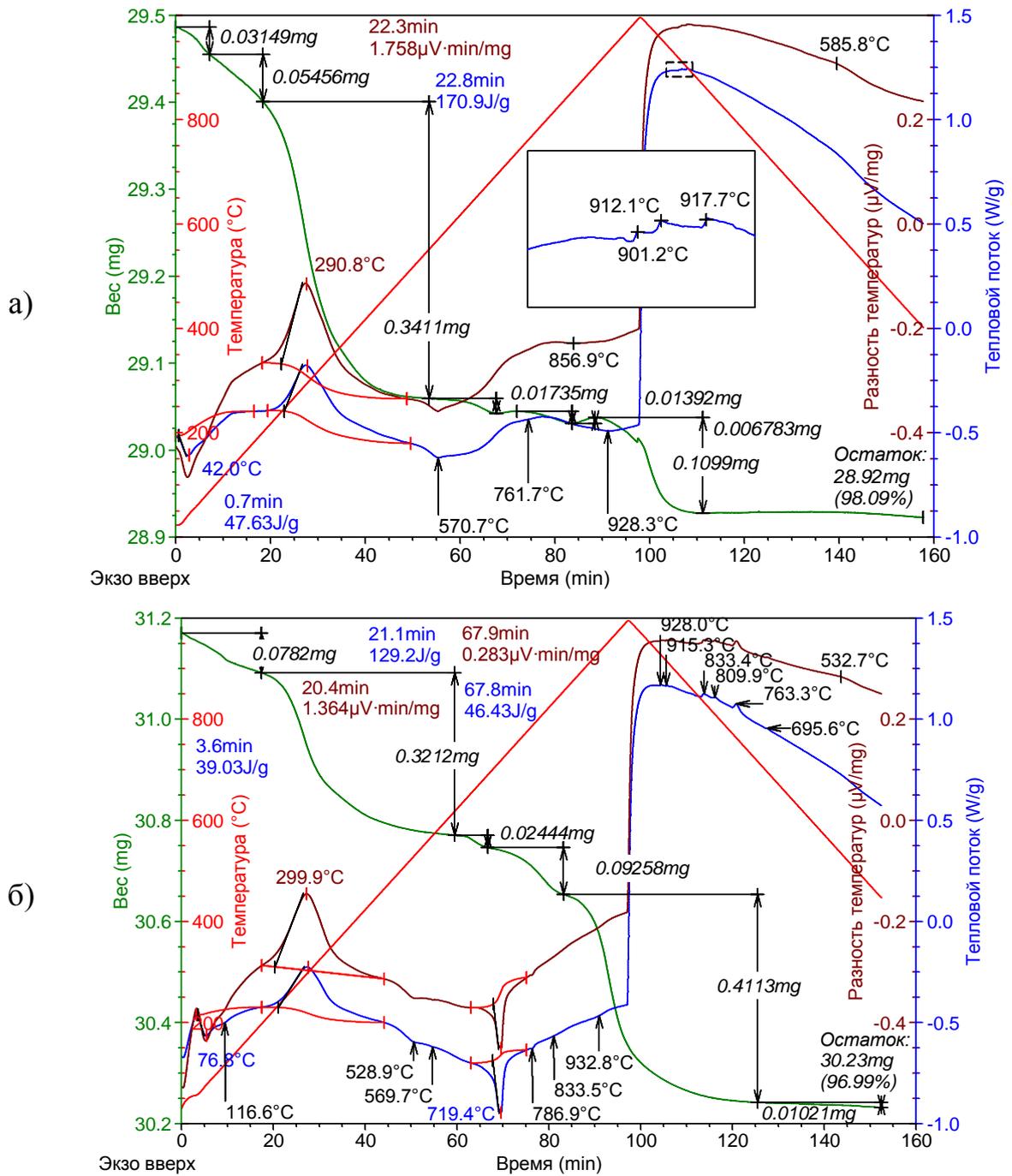


Рисунок 3.27 – TG, DTA, DTG кривые стеклогранулята на основе сиштофа:  
 а) низкощелочного б) высокощелочного

### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Тонкодисперсные отсеvy природных и техногенных песков с размером частиц до 300 мкм и содержащие  $\text{SiO}_2$  не менее 74 мас.% являются перспективным сырьем для синтеза стеклогранулята, ввиду своей широкой распространенности, невысокой стоимости и малого использования в известных технологиях. Кривые плавкости исследуемого кремнеземистого сырья показывают образование расплава в количестве не менее 75 % при температурах выше 1300 °С, что указывает на необходимость корректировки состава шихты на их основе.

2. Разработаны составы шихт в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  на основе стекольных песков и шихтофа, в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  на основе строительных песков, образующие не менее 75 % расплава при температурах не превышающих 900 °С и обладающие модулем вязкости в пределах 1,6 – 1,8. Шихты на основе стекольных песков и шихтофа являются трехкомпонентными и обеспечивают состав стеклогранулята 16 – 21  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5 – 11  $\text{CaO}$ , 73 – 74 мас.%.  $\text{SiO}_2$  Шихта на основе строительных песков является двухкомпонентной и обеспечивает состав гранулята 16  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 76 мас. %  $\text{SiO}_2$ .

3. Допустимое содержание оксидов железа и алюминия в кремнеземистом сырье пригодном для получения стеклогранулята составляет 11 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 14 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при содержании  $\text{SiO}_2$  не менее 74 мас.%. Количество остаточной кристаллической фазы в грануляте, полученном при температуре 900 °С из шихт модельных составов, с повышенным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не превышает 25 % и обеспечивает пиропластическое состояние при температурах  $930 \pm 20$  °С.

4. Допустимое содержание оксидов железа и алюминия в кремнеземистом сырье пригодном для получения стеклогранулята составляет 11 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 14 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при содержании  $\text{SiO}_2$  не менее 74 мас.%. Количество остаточной кристаллической фазы в грануляте, полученном при температуре 900 °С из шихт модельных составов, с повышенным содержанием

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не превышает 25 % и обеспечивает пиропластическое состояние при температурах  $930 \pm 20$  °С.

5. Стеклогранулят, полученный при температуре 900 °С, на основе предварительно активированных отсеков стекольных песков (дисперсность до 300 мкм), содержит от 84 до 88 % стеклофазы для низкощелочного ( $\text{Na}_2\text{O}$  16 мас. %) и высокощелочного ( $\text{Na}_2\text{O}$  20 мас. %) состава соответственно.

6. Стеклогранулят, полученный при температуре 900 °С, на основе сиштофа (дисперсность до 40 мкм), содержит от 80 до 97 % стеклофазы для низкощелочного ( $\text{Na}_2\text{O}$  16 мас. %) и высокощелочного ( $\text{Na}_2\text{O}$  20 мас. %) состава соответственно. Стеклогранулят, полученный из двухкомпонентной шихты на основе отсеков строительных песков (дисперсность до 90 мкм), содержит необходимое количество стеклофазы 75 % при температуре синтеза 900 °С.

#### **4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ВСПЕНИВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Образование пористой структуры ПСКМ из расплава стекломассы, представляет собой сложный физико-химический процесс, движущей силой которого является совпадение температурных интервалов интенсивного газообразования и достижения стекломассой определенных значений реологических свойств. Оптимальным значением вязкости, обеспечивающим создание тонких перегородок и достаточным для предотвращения разрыва образующихся пор, является интервал  $10^6 - 10^8$  Па·с, значение поверхностного натяжения  $3,5 \times 10^{-3}$  Н/м. При соблюдении указанных условий вновь образовавшаяся пена будет устойчивой до полного застывания.

Обеспечение вышеуказанных условий определяется, прежде всего, такими параметрами как: состав (химический и фазовый состав стекловидного компонента, вид и количество газообразователя) и режим термообработки пенообразующей смеси. Данные параметры значительно влияют на макро- (размер, форма, характер распределения пор, толщина межпоровой перегородки) и микроструктуру (строение межпоровой перегородки) готового пеноматериала и определяют его физико-механические характеристики [1 – 3].

В данной главе рассмотрены особенности вспенивания и структуры ПСКМ на основе стеклогранулята, а также описана технология получения.

##### **4.1 Особенности вспенивания пенообразующих смесей из стеклогранулята на основе кварцевых песков, их структура и свойства**

Вспениванию подвергались гранулы пенообразующих смесей, подготовленных путем смешения тонкомолотого порошка стеклогранулята и газообразователя – сажи М 801 в количестве 0,5 мас. %. Гранулирование пенообразующей смеси проводили с использованием двух видов связки: вода в количестве 15 мас. % и раствор жидкого стекла (концентрация 15 %) в количестве 10 мас. %. В случае использования воды можно оценить

вспенивающуюся способность пенообразующей смеси в отсутствии влияния добавок. Использование раствора жидкого стекла, с одной стороны, положительно влияет на технологичность сырьевых гранул, позволяя повышать их прочность, с другой стороны, дополнительно вносит легкоплавкую стеклофазу, что улучшает процесс вспенивания. Перед термообработкой все гранулы высушивались с целью устранения влияния на процесс вспенивания воды в жидком состоянии.

При проведении вспенивания гранулы размещали в предварительно разогретую до максимальной температуры ( $T_{\text{всп}}$ ) трубчатую печь. Время выдержки замеряли от момента достижения температуры вспенивания, после прогрева формы с гранулами.

При выборе оптимального температурно-временного режима вспенивания учитывали макроструктуру образцов, среднюю плотность гранул и коэффициент вспенивания. Макроструктуру образцов исследовали под микроскопом при небольших увеличениях, среднюю плотность гранул определяли согласно методике, изложенной в ГОСТ 9758-2012 [106]. Коэффициент вспенивания ( $K_v$ ), характеризующий степень увеличения объема вспененного материала, определяли по формуле (4.1)

$$K_v = \frac{V_k - V_n}{V_n} \quad (4.1)$$

где,  $V_k$ ,  $V_n$  – объем вспененного и начального образца,  $\text{мм}^3$  [63].

При исследовании высокощелочных составов вспенивание проводили в температурных интервалах: 780 – 860 °С (шаг 20° С) для пенообразующей смеси из гранулята на основе стекольного песка и 800 – 860 °С (шаг 30° С) для пенообразующей смеси из гранулята на основе сиштофа. Все вспененные образцы были хорошо оплавлены и имели характерный стекольный блеск. Характеристика ПСКМ (на основе высокощелочного гранулята из стекольного песка) в зависимости от температурно-временного режима представлена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Характеристика ПСКМ из высокощелочного гранулята на основе песка при различных режимах вспенивания

$T_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{всп}}, \text{мин}$	Коэффициент вспенивания		Средняя плотность, $\text{кг/м}^3$	
		вода	раствор жид. стекла	вода	раствор жид. стекла
780	15	1,37	2,59	445	336
800	5	1,48	2,30	441	395
	10	1,80	2,70	414	317
	15	2,04	2,91	395	320
	20	2,26	2,90	364	298
820	5	2,29	2,70	365	310
	15	2,60	3,00	330	300
	20	2,80	3,10	314	280
840	5	2,06	2,79	402	331
	10	2,64	3,10	325	280
	15	2,66	3,26	324	287
	20	2,83	3,28	312	263
860	5	2,66	3,73	348	260
	10	3,25	3,81	295	259
	15	3,03	3,86	312	257
	20	3,20	3,88	287	255

Анализ полученных данных показывает, что использование в качестве связки раствора жидкого стекла, не только позволяет получать более прочные сырьевые гранулы, но и повышает коэффициент вспенивания, снижает среднюю плотность гранул. Также снижению средней плотности способствует увеличение температуры и времени вспенивания.

На рисунках 4.1 – 4.3 представлены фотографии продольного разреза образцов ПСКМ из высокощелочного гранулята, полученного на основе песка Туганского месторождения, при различных режимах вспенивания.

Анализ макроструктуры проводился по следующим показателям: средний размер пор и толщина межпоровой перегородки, пористость ( $\Pi$ ) и степень неоднородности ( $C_n$ ). Последние два показателя рассчитывались по формулам 4.2 – 4.3. Результаты для образцов, полученных при оптимальных условиях, приведены в таблице 4.5.

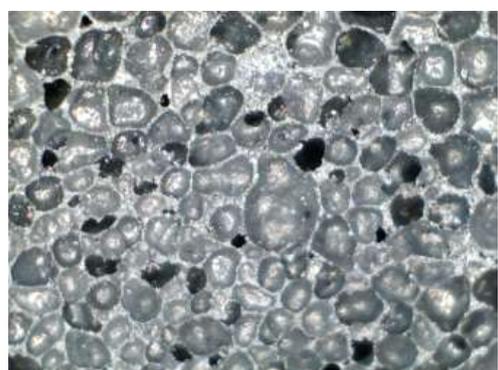


а) ×20



б) ×20

Рисунок 4.1 – Макроструктура образцов ПСКМ из высокощелочного гранулята на основе стекольного песка (выдержка 15 мин, связка – вода) при температурах вспенивания, °С: а) 780; б) 860.

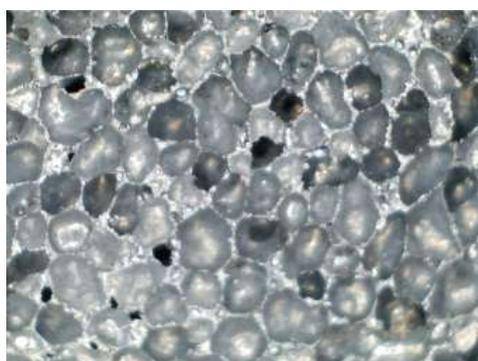


а) ×20



б) ×20

Рисунок 4.2 – Макроструктура образцов ПСКМ из высокощелочного гранулята на основе песка (выдержка 15 мин, связка – раствор жидкого стекла) при температурах вспенивания, °С: а) 780; б) 860.



а) ×20



б) ×20

Рисунок 4.3 – Макроструктура образцов ПСКМ из высокощелочного гранулята на основе песка (840 °С, связка – вода) при времени вспенивания, мин: а) 5; б) 20.

$$C_H = \left| \frac{C_{max} \cdot m_K - C_{min} \cdot m_M}{C_{cp} \cdot m_c} \right| \cdot 100, \% \quad (4.2)$$

где,  $C_{max}$  – средний размер крупных пор, мм;  $C_{min}$  – средний размер мелких пор, мм;  $C_{cp}$  – средний размер преобладающих пор, мм;  $m_K, m_M, m_c$  – количество крупных, мелких и преобладающих пор.

Ранее в работе [66] установлено, что по степени неоднородности структуры пеностеклокристаллические материалы можно разделить на три группы:

- с высокооднородной структурой ( $C_H < 10$ );
- со средней степенью однородности ( $C_H = 11 \div 20$ );
- с неоднородной структурой ( $C_H > 21$ ).

Пористость определяли по формуле (4.3):

$$P = (1 - \rho_o / \rho) \cdot 100 \quad (4.3)$$

где,  $\rho_o$  – плотность материала, г/см<sup>3</sup>;  $\rho$  – истинная плотность материала, г/см<sup>3</sup>.

При термообработке пенообразующей смеси из высокощелочного гранулята на основе сиштофа все гранулы были хорошо оплавлены и имели характерный стеклянный блеск, однако значительного увеличения объема не наблюдалось, что подтверждается малыми значениями коэффициента вспенивания и сравнительно высокой плотностью гранул (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Характеристика ПСКМ из высокощелочного гранулята на основе сиштофа при различных режимах вспенивания

Режим вспенивания		Коэффициент вспенивания		Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	
$T_{вс}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{вс}, \text{мин}$	вода	раствор жидкого стекла	вода	раствор жидкого стекла
800	10	0,7	0,69	810	718
830	10	1,4	1,08	690	574
860	10	1,4	1,43	630	510

Оценка макроструктуры образцов (рисунок 4.4) показала наличие равномерно распределенных многочисленных зародышей пор при 800 °С и их незначительный рост при повышении температуры вспенивания до 860 °С,

однако по опробованным режимам не удастся получить пеноматериал с плотностью менее 500 кг/м<sup>3</sup>.



а) ×20



б) ×20

Рисунок 4.4 – Макроструктура образцов ПСКМ из высокощелочного гранулята на основе сиштофа (выдержка 10 мин) при температурах вспенивания, °С: а) 800 (связка вода); б) 860 (связка раствор жидкого стекла).

Использование в качестве связки раствора жидкого стекла и увеличение количества газообразователя до 1 мас. % не оказало значительного влияния на процесс вспенивания. Это свидетельствует о недостатке в составе пенообразующей смеси окисляющего компонента, поэтому его вводили дополнительно в виде раствора сульфатов щелочных металлов. Использование в качестве окислителя сульфата натрия, позволяет улучшить вспенивание, но из-за роста кристаллогидратов препятствует получению прочных гранул. Поэтому в качестве окислителя использован сульфат калия. Зависимость коэффициента вспенивания и плотности материала от режима вспенивания и количества вводимого  $K_2SO_4$  приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Характеристика ПСКМ из высокощелочного гранулята на основе сиштофа при различных режимах вспенивания

Режим вспенивания		Коэффициент вспенивания при содержании $K_2SO_4$ , мас. %			Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>		
°С	мин	0,25	0,50	1,0	0,25	0,5	1,0
800	10	0,74	0,89	0,87	705	645	656
	20	0,64	10,3	1,53	700	605	487
830	10	1,23	1,30	1,70	544	523	425
	20	1,44	1,83	1,86	517	418	430
860	5	1,56	1,73	2,41	492	442	368
	10	1,61	1,65	2,30	508	455	338
	20	1,68	1,60	2,74	461	460	330

Анализ полученных данных и макроструктуры образцов показал, что с увеличением содержания  $K_2SO_4$  наблюдается увеличение размеров пор, снижение плотности и рост коэффициента вспенивания. Минимальной плотностью и максимальным коэффициентом вспенивания обладают образцы, полученные при введении 1 %  $K_2SO_4$ . Увеличение количества сульфата более 1 мас.% нежелательно, так как в этом случае ухудшается структура пеноматериала: возрастает доля сообщающихся пор и степень неоднородности.

Исследование влияния температурно-временного режима на структуру и плотность материала показало, что оптимальные температуры вспенивания для образцов на основе сиштофа находится в интервале 830 – 860 °С с выдержкой 10 минут (рисунок 4.5).



а) ×20



б) ×20

Рисунок 4.5 – Макроструктура образцов ПСКМ из высокощелочного гранулята на основе сиштофа с содержанием  $K_2SO_4$  1 мас.% (выдержка 10 мин) при температурах вспенивания, °С: а) 830; б) 860.

Получение ПСКМ на основе низкощелочных составов осуществляли с применением в качестве связки 15 % раствора жидкого стекла в количестве 10 мас. %, что обусловлено более низким содержанием стеклофазы в грануляте. В состав пенообразующей смеси на сиштофе дополнительно вводили 1 мас. %  $K_2SO_4$ . Вспенивание пенообразующих смесей низкощелочного состава проводили в температурном интервале 860 – 940 °С для гранулята на основе кварцевого песка и 860 – 900 °С для гранулята на сиштофе. Значения коэффициента вспенивания и плотности материала в зависимости от режима вспенивания для низкощелочных составов приведены в таблице 4.4. С ростом

температуры вспенивания плотность уменьшается, однако при этом растет доля сообщающихся пор.

Таблица 4.4 – Характеристика ПСКМ из низкощелочного гранулята при различных режимах вспенивания

Режим вспенивания		Коэффициент вспенивания	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>
Температура, °С	Выдержка, мин		
на основе песка			
860	15	2,93	300
880	5	3,75	250
880	15	3,99	240
900	15	3,7	245
920	5	3,86	243
920	15	4,46	216
940	15	4,42	217
на основе сиштофа			
860	5	2,77	328
860	15	2,93	319
880	5	2,93	319
880	15	3,35	296
900	15	3,39	287

Оптимальным режимом вспенивания для низкощелочных составов, на основе песка выбрана температура вспенивания 880 °С, для сиштофа – 860 °С с выдержкой 15 минут.



а) ×20



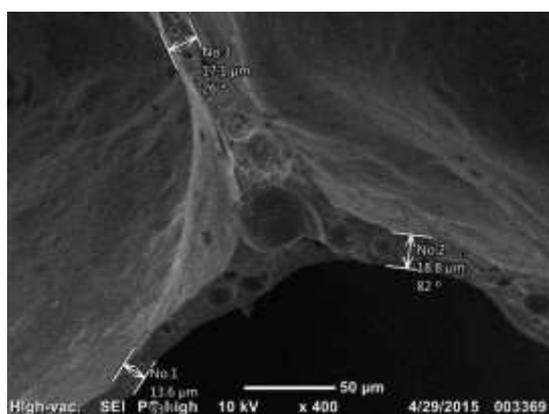
б) ×20

Рисунок 4.6 – Макроструктура образцов ПСКМ из низкощелочного гранулята при температуре вспенивания 860 °С (15 мин) на основе: а) песка; б) сиштофа.

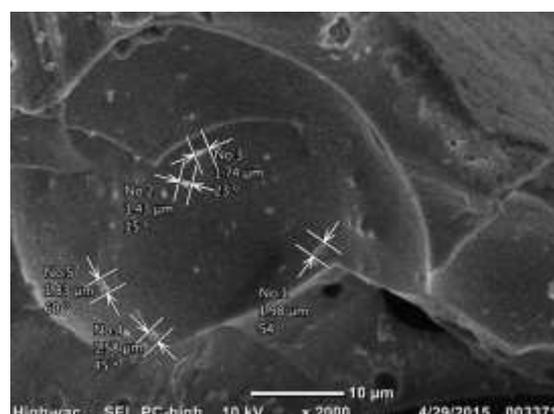
Таблица 4.5 – Характеристика ПСКМ

Обозначение (основа гранулята)	Режим вспенивания		Средний размер пор, мм	Толщина перегородки, мм	Степень неоднородности	Пористость, %
	°С	мин				
ВЩ (песок)	840	10	0,95	0,2	9	89
ВЩ (сиштоф)	830	10	0,45	0,4	14	83
НЩ (песок)	880	15	0,48	0,3	10	90
НЩ (сиштоф)	860	15	0,51	0,2	15	87

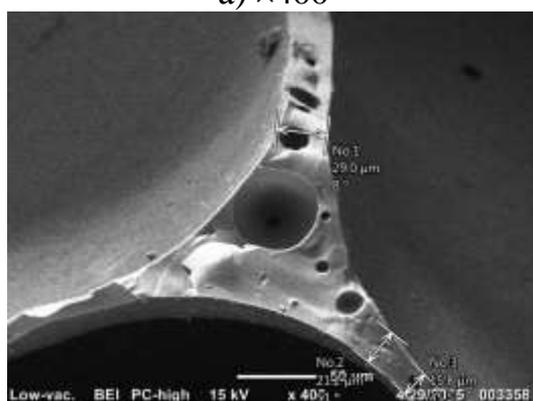
На электронных микроснимках образцов ПСКМ видно, что структура пеноматериала, полученного из высокощелочных составов на основе песка, представлена более крупными порами и меньшей толщиной межпоровой перегородки (рисунок 4.7). Это обусловлено более низкими значениями вязкости гранулята и температуры вспенивания.



а) ×400



б) ×2000



в) ×400



г) ×2000

Рисунок 4.7 – Электронные микроснимки образцов ПСКМ на основе песка из гранулята состава низкощелочного (а, б) и высокощелочного (в, г).

Расчет температуры, соответствующей оптимальной для процесса вспенивания вязкости ( $10^6$  Па·с), проведенный с помощью программы GlassProp (разработчик ЗАО «СтромИзмеритель»), показывает, что данная

температура составляет  $758\text{ }^{\circ}\text{C}$  – для высокощелочного и  $806\text{ }^{\circ}\text{C}$  для низкощелочного составов.

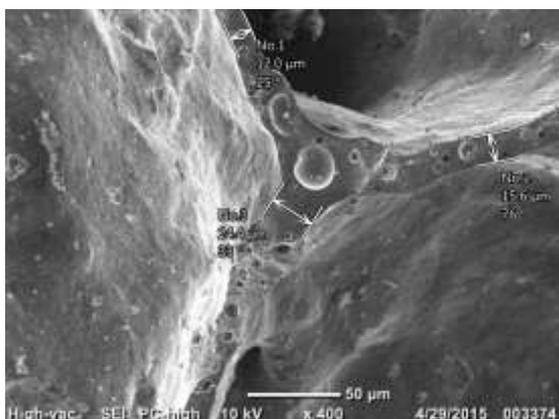
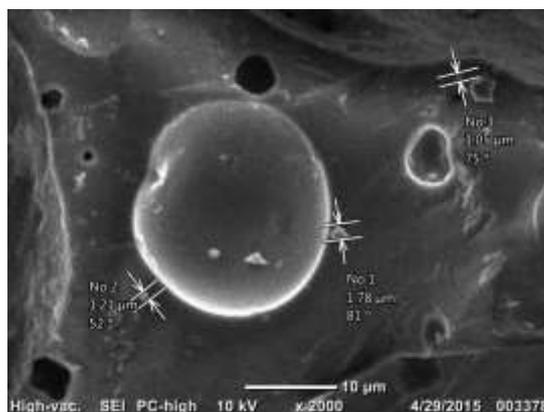
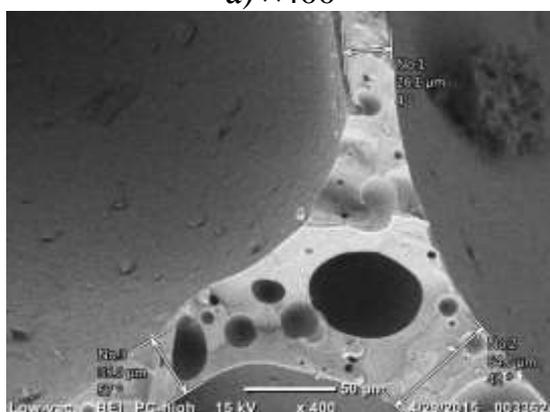
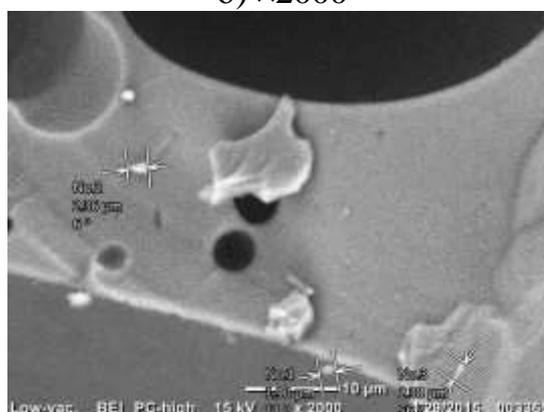
а)  $\times 400$ б)  $\times 2000$ в)  $\times 400$ г)  $\times 2000$ 

Рисунок 4.8 – Электронные микроснимки образцов ПСКМ на основе сиштофа из гранулята состава низкощелочного (а, б) и высокощелочного (в, г).

Особенностью пористой структуры пеноматериала, полученного из стеклогранулята на основе сиштофа, является присутствие большого количества мелких пор в межпоровой перегородке (рисунок 4.8). Это связано с введением в пенообразующую смесь дополнительного окислителя.

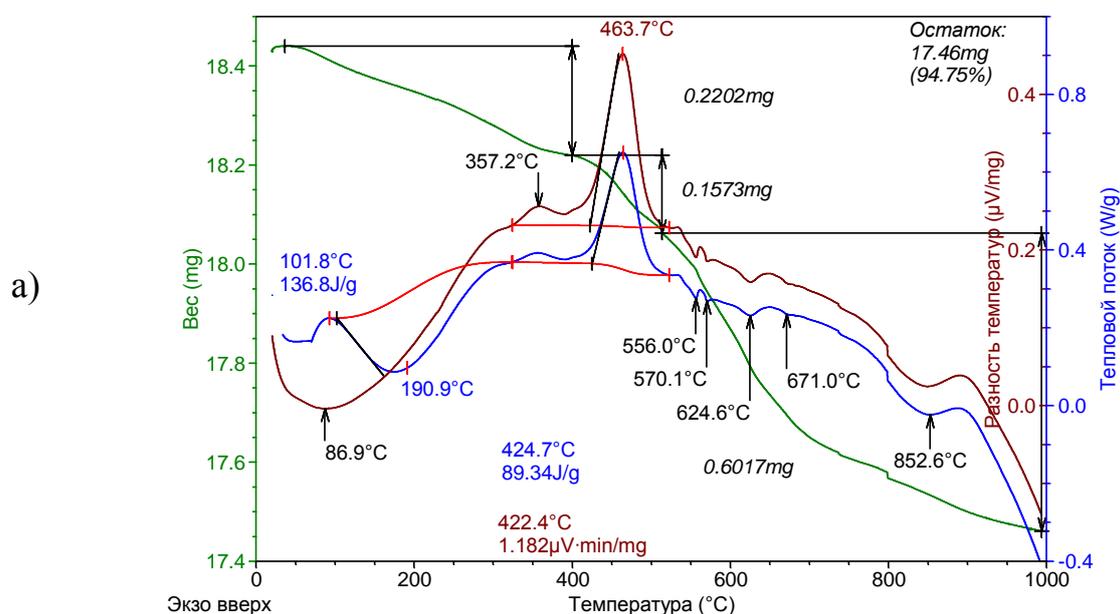
Средний размер частиц остаточной кристаллической фазы в полученных образцах ПСКМ не превышает 2 мкм.

#### 4.2 Особенности вспенивания пенообразующих смесей из гранулята на основе строительных песков, их структура и свойства

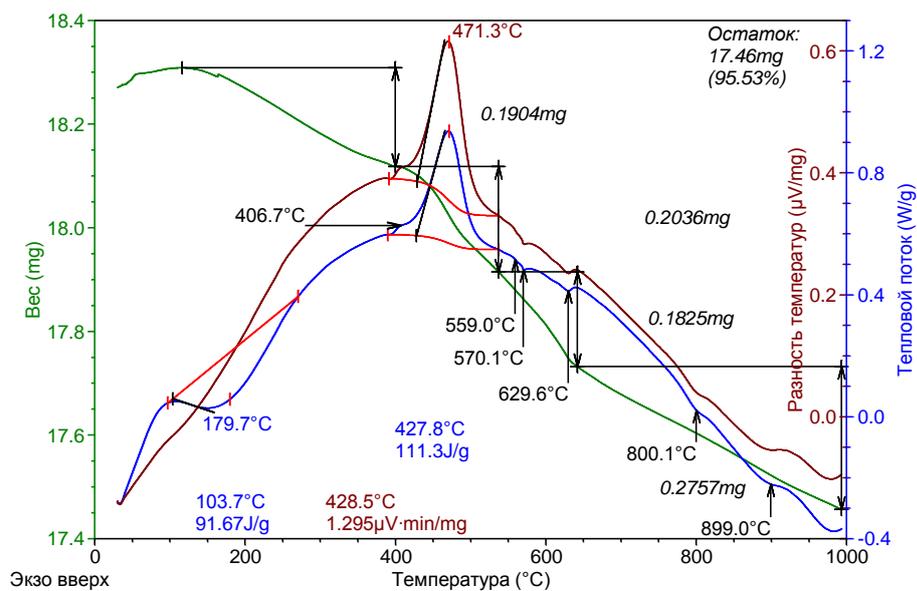
Пенообразующие смеси готовились из тонкомолотого порошка гранулята ( $5000\text{ см}^2/\text{г}$ ) с добавлением сажи в количестве 0,5 мас. %. Гранулирование

смеси осуществлялось с использованием воды в количестве 15 %. Вспенивание гранул проводили в электрической муфельной печи с выдержкой для всех образцов при максимальной температуре 20 мин.

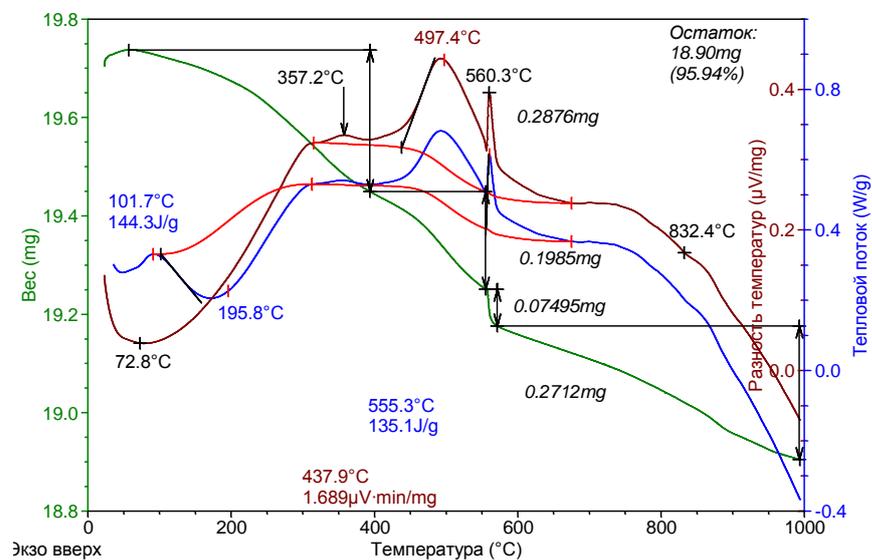
Исследование влияния температуры синтеза (800 – 900 °С) гранулята на свойства ПСКМ проводилось по данным комплексного термического анализа пенообразующих смесей (рисунок 4.9). На дифференциально-термических кривых наблюдается смещение пика экзотермической реакции газообразования в сторону более высоких температур (от 463 до 498°С), что объясняется различием фазового состава основы пенообразующей смеси, и благоприятно сказывается на процессе вспенивания, так как сокращается вероятность преждевременного выгорания газообразователя. Кроме того, для смесей из низкотемпературного гранулята (800 и 825 °С) характерно наличие нескольких эндоэффектов, в то время как для гранулята, синтезированного при температурах 850 и 900 °С, по одному, что свидетельствует о большей неоднородности гранулята, полученного при более низких температурах, и присутствием нескольких фаз, отличающихся температурой плавления [125].



б)



в)



г)

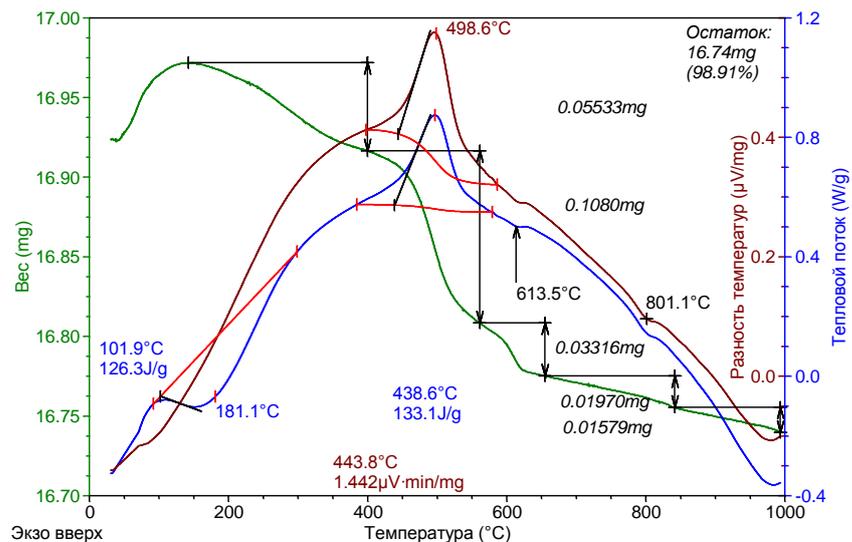


Рисунок 4.9 – TG, DTA, DTG кривые пенообразующей смеси из гранулята полученного при температурах, °C: а) 800, б) 825, в) 850, г) 900

Процесс вспенивания гранул из указанных пенообразующих смесей проводился при постоянном режиме, максимальная температура и время выдержки составляли 950 °С и 20 мин. Исследование макроструктуры (рисунок 4.10) показало, что с увеличением температуры синтеза гранулята у образцов пеноматериала уменьшается толщина корки и увеличивается размер пор.

Основные физико-механические характеристики полученных образцов ПСКМ представлены на рисунке 4.11. Установлено, что с ростом температуры синтеза гранулята плотность и водопоглощение вспененных образцов снижаются, что объясняется получением наиболее развитой пористой структуры в сочетании с более тонким и плотным поверхностным слоем.

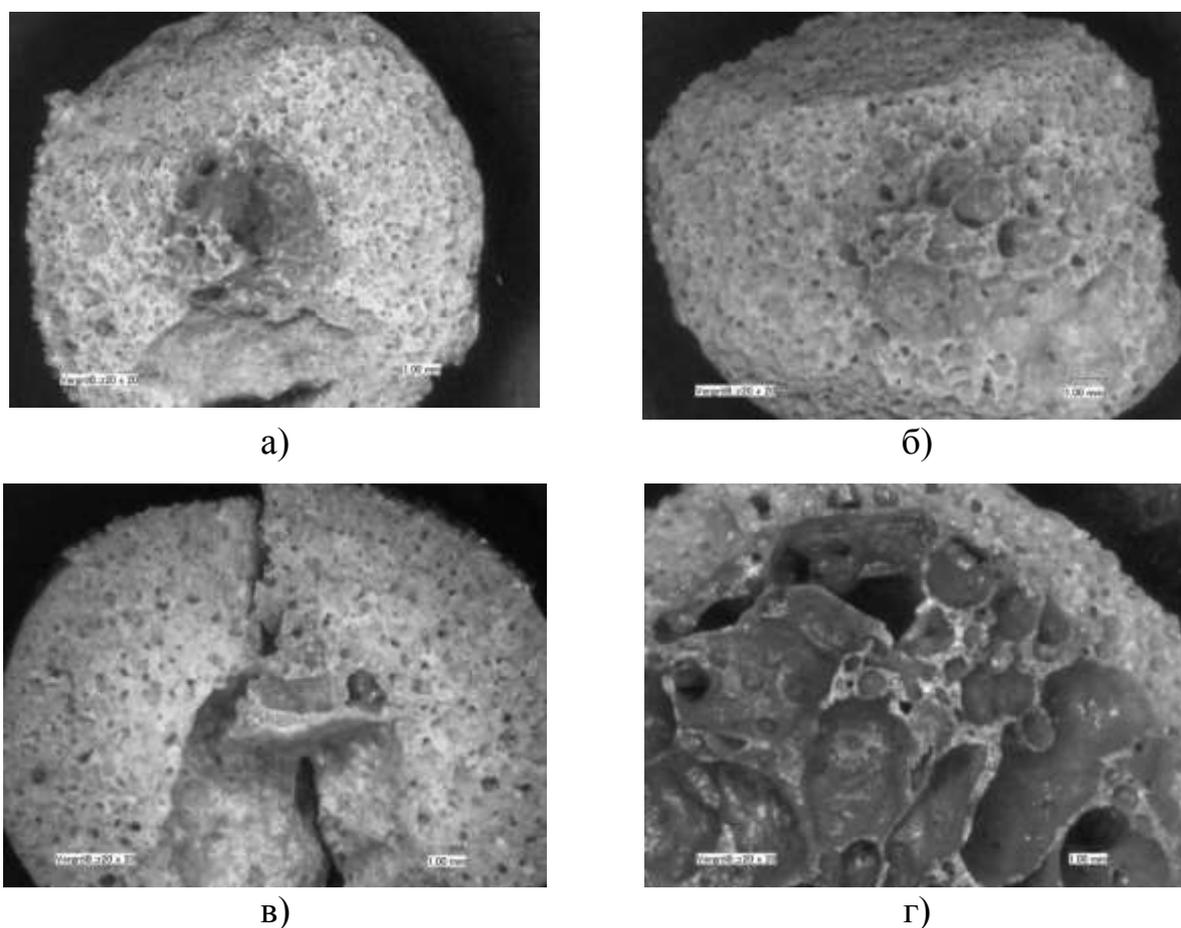


Рисунок 4.10 – Макроструктура ПСКМ из гранулята синтезированного при температурах, °С: а) 800; б) 825; в) 850; г) 900.

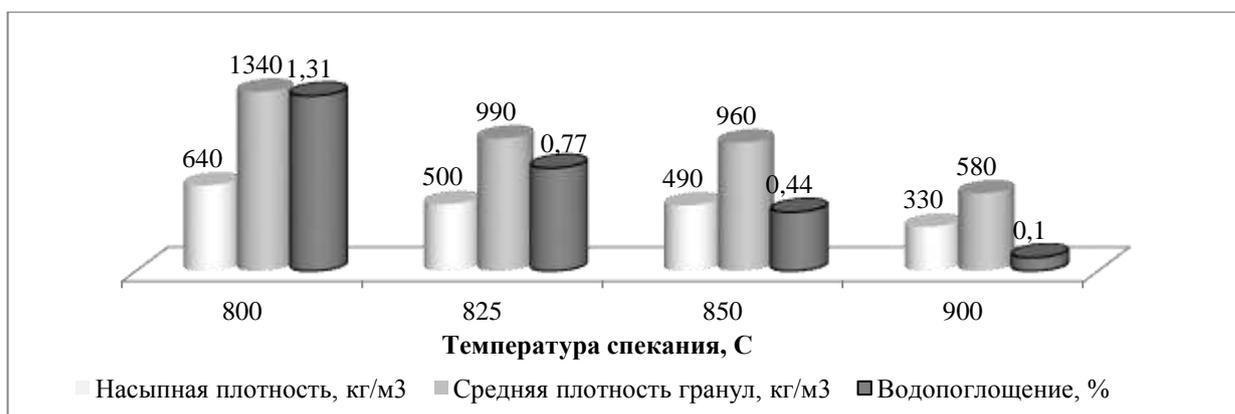
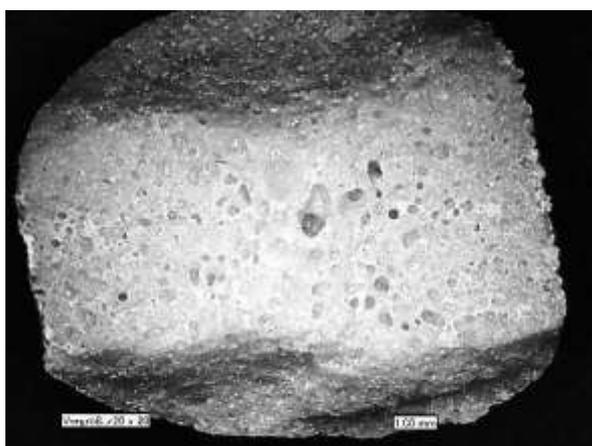
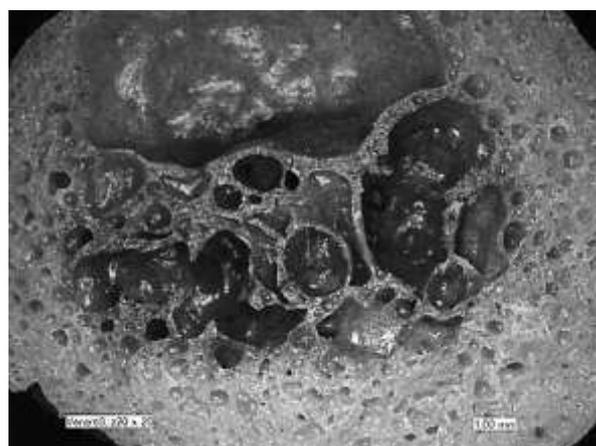


Рисунок 4.11 – Характеристики ПСКМ в зависимости от температуры синтеза гранулята

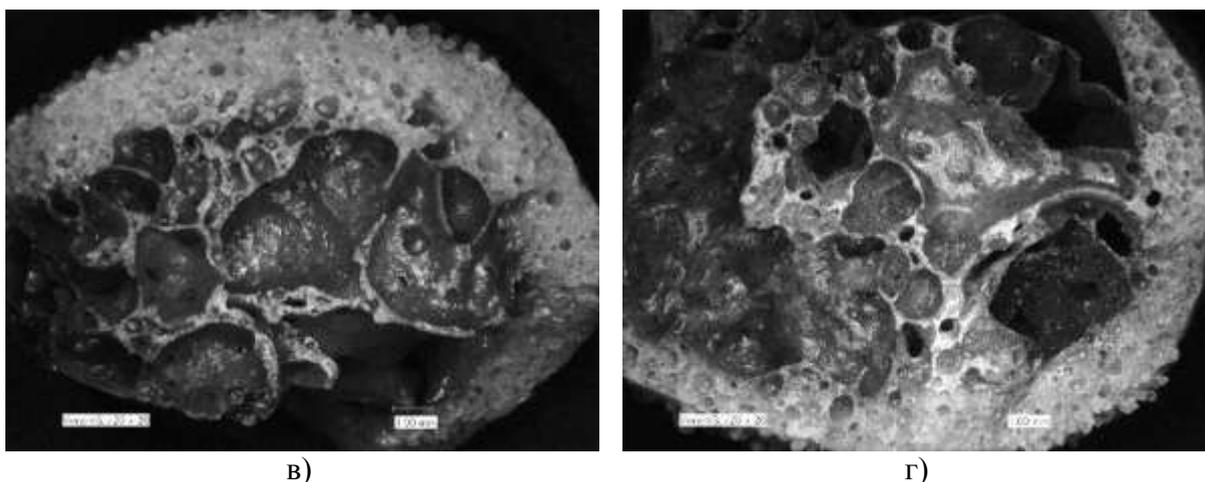
Влияние количества газообразователя на структуру и свойства ПСКМ проводилось на пенообразующих смесях из гранулята, синтезированного при температуре 900 °С, с добавлением различного количества сажи от 0,2 до 0,5 мас. %. Макроструктура образцов, полученных при температуре вспенивания 950 °С и 20 минут, представлена на рисунке 4.12. С повышением количества сажи в составе пенообразующей смеси уменьшается толщина корки и увеличивается степень неоднородности пористой структуры. Установлено, что минимальную плотность, прочность и водопоглощение имеют образцы, содержащие 0,5 % сажи, что объясняется образованием развитой пористой структуры внутри гранулы и наличием плотной относительно тонкой поверхностной корки (рисунок 4.13).



а)



б)



в)

г)

Рисунок 4.12 – Макроструктура ПСКМ полученных с разным количеством газообразователя, мас.% : а) 0,2; б) 0,3; в) 0,4; г) 0,5.



Рисунок 4.13 – Характеристики ПСКМ в зависимости от количества газообразователя

На следующем этапе исследовалась зависимость структуры и свойств материала от температуры вспенивания в диапазоне 900 – 975 °С с шагом 25 °С. Представленные снимки макроструктуры вспененных образцов (рисунок 4.14) показывают увеличение размера пор, уменьшение толщины корки с повышением температуры вспенивания. Материал с относительно равномерной структурой удается получить при температуре 950 °С, образцы, полученные при более низких температурах обладают плотной коркой толщиной от 3 мм и более. При повышении температуры вспенивания до 975 °С наблюдается сильная деформация образцов и неравномерная структура с преобладанием крупных сообщающихся пор.

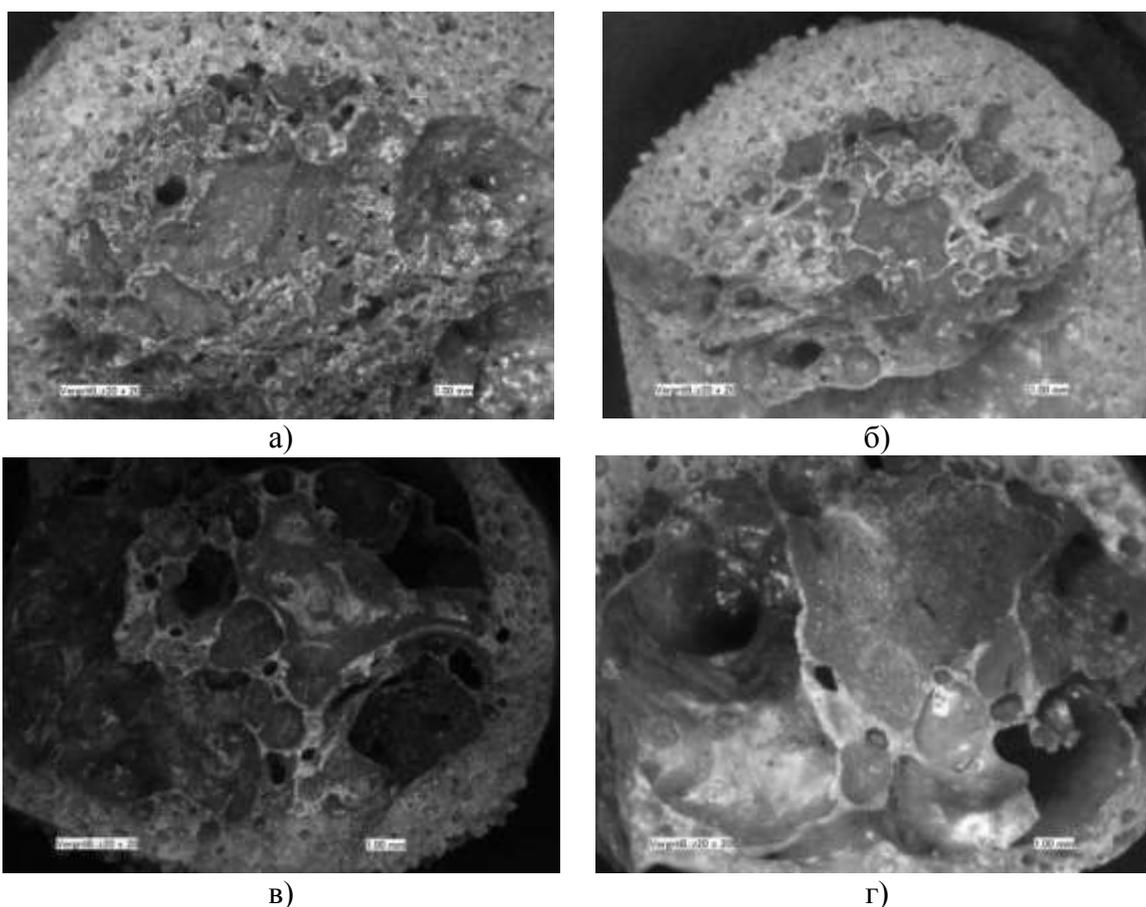


Рисунок 4.14 – Макроструктура образцов полученных при разных температурах вспенивания, °С: а) 900; б) 925; в) 950; г) 975.

Значения основных характеристик (рисунок 4.15) свидетельствуют о снижении плотности образцов при увеличении температуры их обработки. Водопоглощение также снижается с увеличением температуры, однако из-за образования сообщающихся пор и наличия пор в поверхностной корочке материала резко повышается водопоглощение для материала, полученного при температуре вспенивания 975°С.

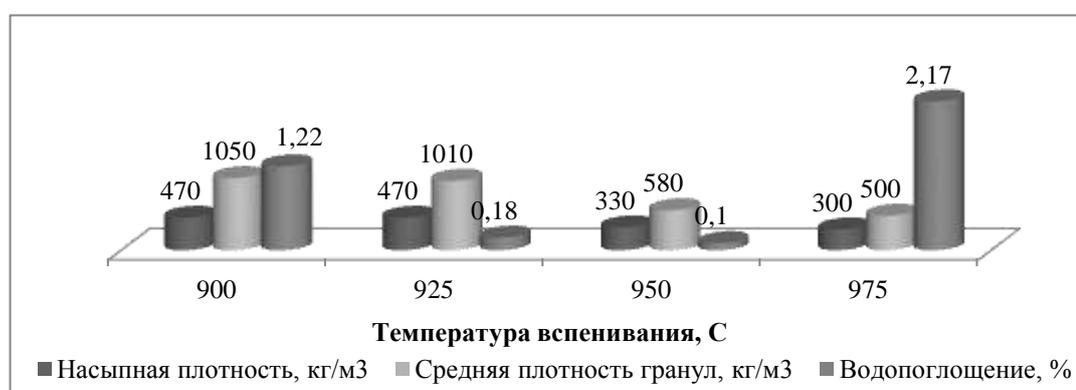


Рисунок 4.15 – Характеристики ПСКМ в зависимости от температуры вспенивания

### **4.3 Технологические особенности получения ПСКМ на основе кварцевых и строительных песков**

В настоящей работе предложено получать пеностекольный материал порошковым способом по двухстадийной технологии, включающей синтез промежуточного продукта – гранулята и получение из него вспененного материала. Низкотемпературный синтез гранулята на основе кремнеземистого сырья осуществляется через такие стадии как приготовление сырьевой шихты, формование сырцовых заготовок и их термообработка. Основное требование к грануляту – содержание остаточной кристаллической фазы не более 25 %. При использовании кристаллического кремнеземистого сырья доля остаточной кристаллической фазы в стеклогрануляте может превышать допустимый уровень. Поэтому в данном случае требуется дополнительная подготовка кремнеземистого сырья.

#### **4.3.1 Технологические особенности подготовки стекольных песков**

Исследуемые кварцевые пески представлены  $\text{SiO}_2$  в кристаллической форме и имеют размер зерен, превышающий 100 мкм, что повышает долю остаточной кристаллической фазы в стеклогрануляте и готовом ПСКМ. Для получения качественного ПСКМ (плотностью до 300 кг/см<sup>3</sup> и прочностью не менее 2 МПа) гранулят должен содержать как минимум 75 % стеклофазы. Снизить долю остаточной кристаллической фазы в стеклогрануляте при использовании в качестве основы шихты кристаллического кремнеземистого сырья (песок, маршаллит и т.д.) можно повышением температуры и времени синтеза. Это увеличивает энергозатраты и требует использования специфического оборудования, применяемого в стекловарении. Более привлекательным для практического использования является вариант дополнительной активации тугоплавкого компонента, что повышает его химическую активность на стадии силикато- и стеклообразования.

Предварительные исследования показали, что использование неактивированных отсеков стекольных песков (до 300 мкм) не позволяет

получать качественный стеклогранулят. Это объясняется завершением силикатообразования при сравнительно высоких температурах порядка 917 °С (рисунок 4.16), а также неполным растворением крупных зерен кристаллического кварца, что подтверждается низким содержанием стеклофазы (не более 50 % при температурах обработки порядка 900 °С).

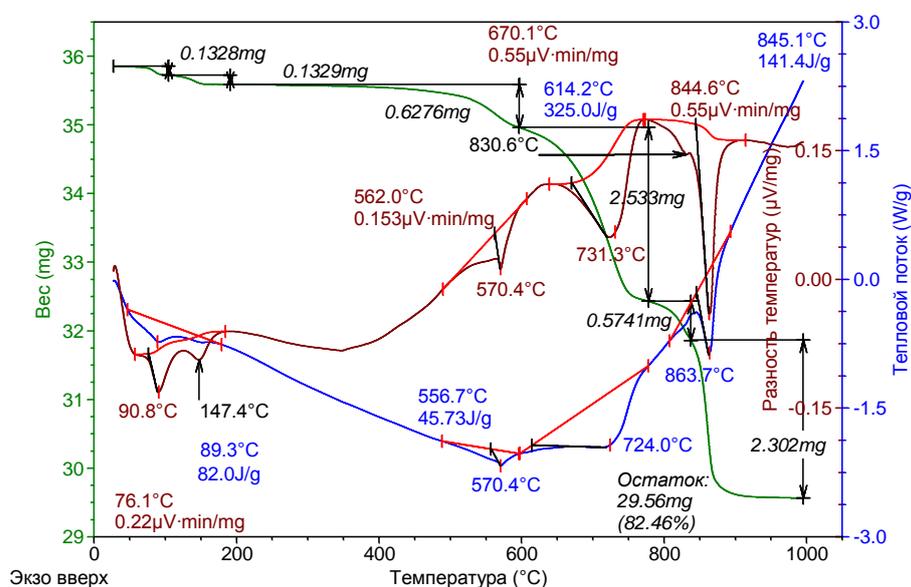


Рисунок 4.16– TG, DTA, DTG кривые шихты ШПН на основе неактивированных отсеков стекольных песков.

Одним из эффективных способов, применяемых на практике, является механоактивация в аппаратах высокоинтенсивного действия, например, промышленных планетарных мельницах. При использовании данных активаторов измельчение сопровождается частичным разрушением кристаллической решетки диоксида кремния, увеличением ее дефектности, разрывом химических связей, образованием аморфного слоя, характеризующегося развитой удельной поверхностью. Метастабильное состояние активируемого компонента с повышенным содержанием свободной энергии приводит к повышению его реакционной способности [126, 127].

Эффективность использования механической активации силикатного сырья подтверждается многочисленными исследованиями в данной области [128,129], в том числе в настоящее время ведутся работы направленные на

изучение применения механоактивации при подготовке шихт для стекольных материалов [129 – 132].

В работе [66] показана возможность ускорения процессов стеклообразования путем совместного виброизмельчения кремнеземсодержащего сырья с содой, при соотношении  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 70/30$  мас. %. Такая подготовка позволяет получить на стадии термообработки шихты дисиликат натрия, имеющий самую низкую температуру плавления ( $874\text{ }^\circ\text{C}$ ) для двухкомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ . Составы близкие к дисиликату натрия характеризуются наиболее низкой температурой ликвидуса. Однако данный способ наиболее эффективно проявляется при использовании изначально тонкодисперсного сырья, например, маршаллита. В работе [133] показана целесообразность применения совместной механоактивации кварцевого песка с содой. Для кварцевого песка, исследуемого в данной работе, с размером частиц до 300 мкм, необходимо определить свои оптимальные режимы подготовки и активации песка.

С целью определения оптимального размера кварцевого зерна и условий помола песка, с точки зрения максимально возможного количества синтеза стеклофазы при температуре не превышающей  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , исследовались различные варианты подготовки. При этом учитывались различные факторы, влияющие на дисперсность и последующую активность песка, при его помоле.

Механоактивацию кварцевого песка, предварительно просеянного через сито 0315, проводили в высокоскоростной планетарной мельнице «Активатор – 4М» [134], предназначенной для осуществления механохимических реакций и активации порошков. Для определения оптимального режима помола варьировались следующие параметры:

- диаметр мелющих шаров (3; 8; 15 мм) при постоянных массах шаров и измельчаемого материала, а также одинаковом времени измельчения;
- время помола при постоянной массе шаровой загрузки и диаметре мелющих шаров;

- соотношение массы шаровой загрузки и измельчаемого материала (2:1; 2,3:1; 3:1; 4:1) при постоянном времени измельчения.

Для активированных по разным режимам песков определено распределение частиц по размерам, результаты которого отражены в таблице 4.6, гистограммы представлены на рисунке 4.17 и Приложении 3.

Таблица 4.6 – Результаты лазерного дисперсионного анализа активированных песков

Шифр песка	Условия измельчения	Параметры распределения, мкм				
		Медиана	Мода	10%	50%	90%
0	0_0_0	138,571	145,788	89,523	138,571	214,088
П1	3_15_3:1	9,346	18,548	0,270	9,346	28,066
П2	8_15_3:1	9,331	18,548	0,572	9,331	27,396
П3	15_15_3:1	0,613	0,244	0,166	0,613	14,327
П4	8_5_3:1	17,926	34,429	0,463	17,926	51,285
П5	8_30_3:1	5,986	9,993	0,310	5,986	18,120
П6	8_45_3:1	0,713	0,199	0,143	0,713	10,613
П7	8_60_3:1	0,815	0,375	0,149	0,718	9,397
П8	8_15_2:1	20,344	34,429	2,049	20,344	52,919
П9	8_15_2,3:1	10,062	28,014	0,193	10,062	37,084
П10	8_15_4:1	0,476	0,244	0,170	0,476	9,244

\* a\_b\_c – где a – диаметр мелющих шаров, мм; b – время измельчения, мин; c – соотношение масса мелющих тел – масса измельчаемого материала.

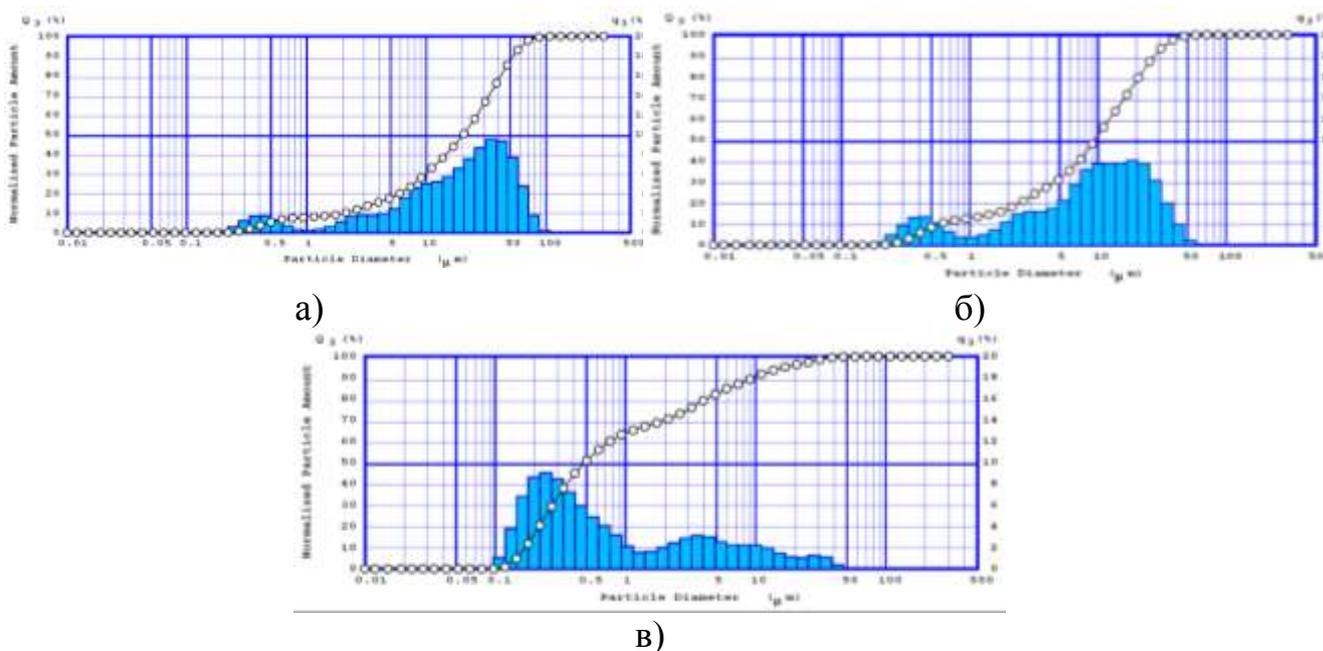


Рисунок 4.17 – Гранулометрический состав песка измельченного при соотношении массы шаров и песка: а) 2:1, б) 3:1, в) 4:1

Гранулометрический анализ показал, что:

- с увеличением диаметра мелющих шаров от 3 до 8 мм гранулометрический состав активированного песка значительно не изменяется, а при использовании шаров диаметром 15 мм достигается двукратное уменьшение размера частиц относительно размера частиц при использовании шаров меньшего диаметра;
- с увеличением времени помола от 5 до 45 минут размер частиц песка уменьшается. При этом наиболее интенсивно процесс измельчения протекает в течение первых 5 минут (размерность частиц сокращается в 4,2 раза относительно исходного материала). При увеличении времени помола до 15 минут размерность частиц сокращается еще вдвое. При дальнейшем увеличении времени помола интенсивность измельчения снижается, а при помолу продолжительностью 45 – 60 минут измельчение замедляется, начинаются процессы агрегации;
- с увеличением соотношения массы шаровой загрузки и измельчаемого материала ( $m_{ш.з.}:m_{и.м.}$ ) дисперсность частиц уменьшается. Так при увеличении  $m_{ш.з.}:m_{и.м.}$  от 2:1 до 3:1 размер частиц уменьшается в 1,9 раз, а при увеличении  $m_{ш.з.}:m_{и.м.}$  от 2:1 до 4:1 – в 5,7 раз.

Для определения влияния дисперсности кварцевого песка на количество стеклофазы в грануляте были выбраны три варианта активации П2, П8, П10 (таблица 4.6). На основе измельченных песков различной дисперсности готовили шихты отвечающие низкощелочному составу ШПН (Глава 3, раздел 3.2, таблица 3.4). Шихты уплотняли методом полусухого прессования (в качестве связки использовали воду 7 мас. %, давление прессования 10 МПа) и проводили температурную обработку полученных цилиндрических заготовок путем постепенного прогрева в муфельной печи со скоростью 10 °С/мин.

Проведен ряд экспериментов по термообработке шихт при разных температурах спекания и постоянном времени изотермической выдержки 60 минут с последующим анализом рентгенограмм полученных фритт. Как видно из рентгенограмм (рисунок 4.19, Приложение 4) повышается уровень фона

аморфного гало и снижается интенсивность пиков кварца в ряду шихт на основе песков П10 – П8 – П2. Количество стеклофазы увеличивается с повышением температуры синтеза, при этом минимальное количество остаточной кристаллической фазы характерно для фритт, полученных на основе шихт из песков П2 с преобладающим размером частиц 27 мкм (рисунок 4.20)

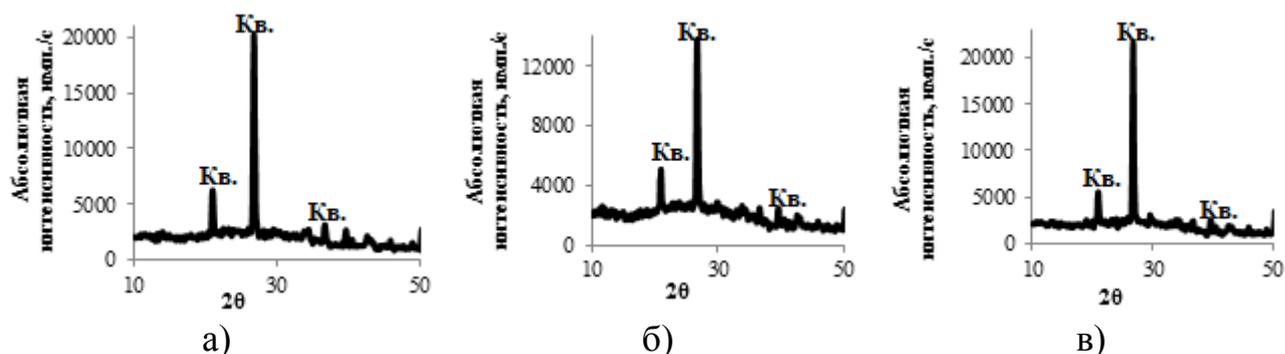


Рисунок 4.19 – Дифрактограммы гранулята, синтезированного при 850 °С на основе стекольных песков с преобладающим размером частиц менее:

а) 53 мкм, б) 27 мкм, в) 9 мкм.

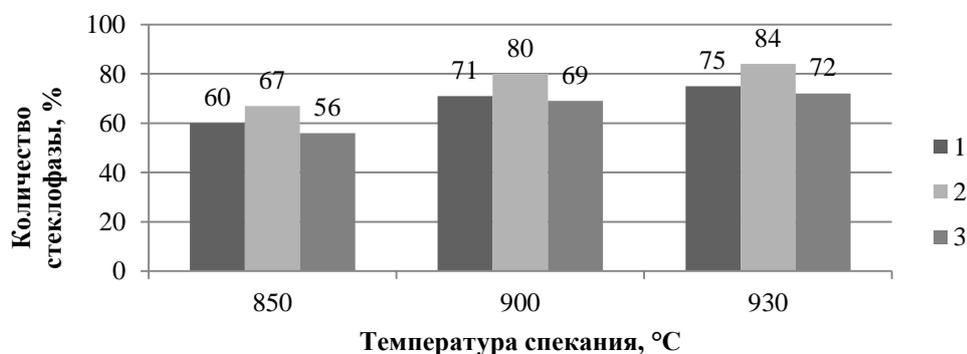


Рисунок 4.20 – Количество стеклофазы в грануляте, полученном на основе песка с преобладающим размером частиц менее, мкм: 1– 53; 2 –27, 3 –9.

Экспериментальные данные показывают, что уменьшение размера частиц кристаллического кремнеземистого сырья до 27 мкм интенсифицирует процесс стеклообразования. Чрезмерно тонкий помол песка (до 9 мкм) ухудшает технологические свойства шихты (затрудняет транспортировку, увеличивает пыление и ее компактирование), осложняет гомогенизацию шихты, что снижает количество стеклофазы в грануляте. Поэтому для синтеза

стеклогранулята рекомендован активированный песок с преобладающим размером частиц менее 27 мкм. Для получения такого песка на «Активаторе 4М» выбраны следующие параметры: шары диаметром 8 мм, соотношение  $m_{ш.з.}: m_{и.м} = 3:1$ , продолжительностью помола 15 минут. Указанные параметры измельчения позволяют достичь необходимого размера частиц и являются оптимальными с технологической точки зрения, так как соответствуют минимальным энерго-временным затратам и минимальному износу оборудования.

В ранее проведенных работах показана эффективность подготовки шихт для стеклогранулята на основе кварцевого песка путем совместной активации песка и соды [66, 133], введение которой направлено на интенсификацию протекания реакций силикатообразования за счет механического внедрения частиц соды в дефектную поверхность зерен песка. Это способствует более раннему образованию расплава при термообработке шихт. Однако при совместном помоле песка с содой уменьшается поверхность соприкосновения зерен песка с мелющими шарами: сода, обволакивая зерно песка, препятствует его измельчению. Такие условия влияют на дисперсность самого тугоплавкого компонента системы, размерность которого является лимитирующим фактором, определяющим количество стеклофазы в грануляте.

Для исследования влияния соды на процесс активации кристаллического кремнеземистого сырья проведен ряд экспериментов в которых варьировали количество вводимой соды при получении активируемой смеси (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Количественное содержание песка и соды в активируемой смеси

Содержание компонентов в премиксе, мас. %						
Компоненты премикса	С - 28	С - 23	С - 12	С - 9	С - 5	С - 0
Песок	72	77	88	91	95	100
Сода	28	23	12	9	5	0

Все смеси активировались по режиму, рекомендованному ранее. Для определения влияния количества вводимой при активации соды на степень измельчения песка, проводили его дисперсный анализ. С этой целью песок

отделяли от соды путем его отмывки горячей водой. Степень удаления соды из смеси контролировали по изменению рН отмываемого раствора. Из гистограмм (рисунок 4.21) видно, что при снижении количества соды во время активации песка снижается размерность частиц песка. Так при использовании в премиксе соды от 12 мас. % и более не удается добиться размера частиц менее 60 мкм. Для смесей, содержащих от 9 мас. % и менее соды, после активации по предложенному режиму 90 % частиц не превышают размер 40 мкм (таблица 4.8). Введение в количестве 5% соды во время активации песка позволяет получить размер частиц песка сопоставимый с размером песка активированного без добавок. Кроме того, сокращение доли соды при активации песка положительно сказывается на технологических свойствах получаемых смесей, так как уменьшается налипание на элементы помольного оборудования и достигается большая однородность шихты.

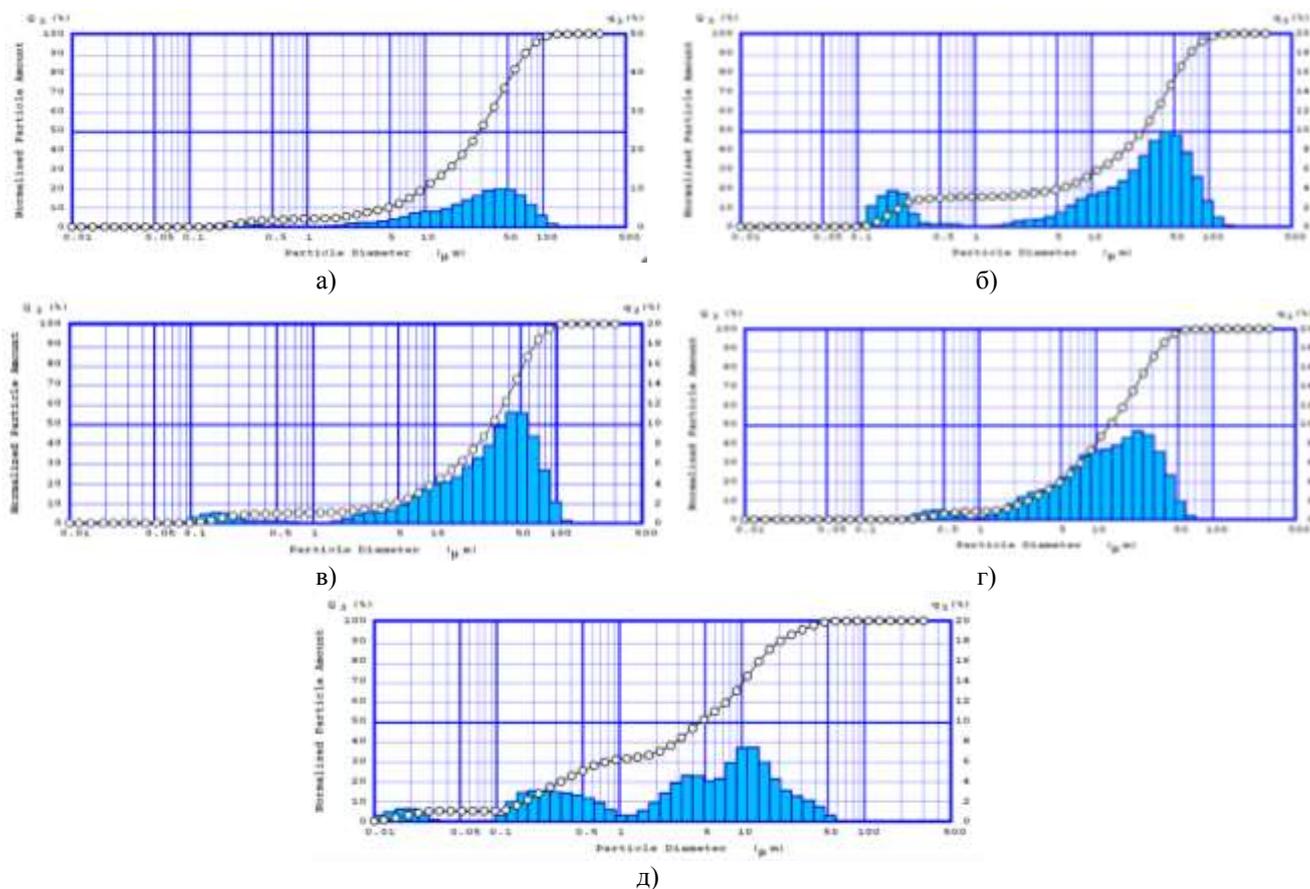


Рисунок 4.21 — Гранулометрический состав песка активированного с содой при содержании ее в премиксе в количестве, мас. %: а) 28, б) 23, в) 12, г) 9, д) 5

Таблица 4.8 – Результаты лазерного дисперсионного анализа песков из активированных смесей с различным содержанием соды

Шифр префикса	Параметры распределения размеров частиц, мкм				
	Median	Modal	10%	50%	90%
C- 28	29,324	45,542	4,665	29,324	72,635
C- 23	27,296	42,313	0,222	27,296	69,765
C- 12	30,085	45,542	4,066	30,085	67,457
C- 9	17,649	34,429	0,244	17,649	51,235
C-5	12,718	22,795	2,392	12,718	35,019
C - 0	9,331	18,548	0,572	9,331	27,396

Поведение шихт на основе активированных смесей песка и соды шихт при нагревании изучалось с помощью ТГА – ДТА и РФА. Анализ полученных термограмм (рисунок 4.22, Приложение 5) показал, что общие потери массы для всех шихт находятся на уровне 16,5 – 17,7 %, а степень завершенности реакций силикатообразования при 700 °С, в общем случае, уменьшается с увеличением содержания соды в префиксе, достигая своего максимального значения 56,5 % при содержании соды в префиксе в количестве 5 мас. % (рисунок 4.23).

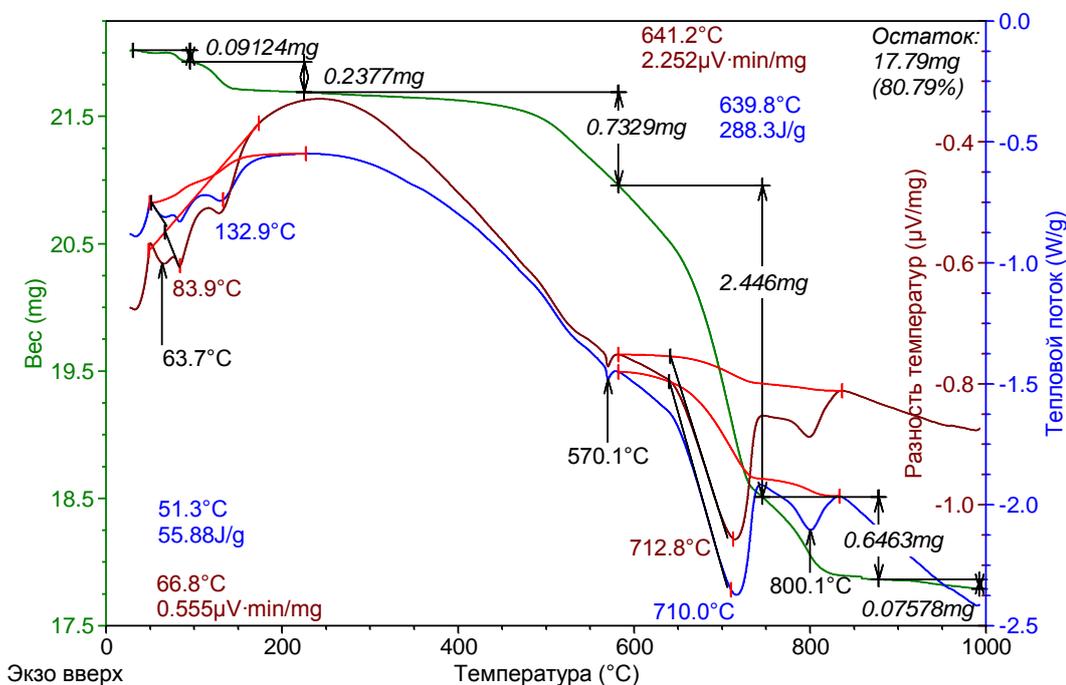


Рисунок 4.22 – TG, DTA, DTG кривые шихты ШПН, полученной на основе измельченного песка



Рисунок 4.23 – Зависимость степени завершения силикатообразования при 700 °С от количества соды в премиксе

Анализ дифференциально-термических кривых показал смещение эндоэффектов, соответствующих плавлению двойных солей, в область более низких температур с увеличением доли соды в премиксе, что связано с наличием в шихте в большем количестве доизмельченной соды, которая активнее вступает в реакции с карбонатами и, тем самым, способствует более раннему образованию жидкой фазы. Кроме того присутствует разница в температурах эндоэффектов, соответствующих плавлению силикатов. Минимальная температура (776 °С) плавления силикатов, наиболее близкая к теоретической температуре плавления эвтектики (725 °С), характерна для шихты на основе активированной смеси С- 5 (рисунок 4.24). Это связано с затруднением процессов диффузии в случае активации песка с большим количеством соды.

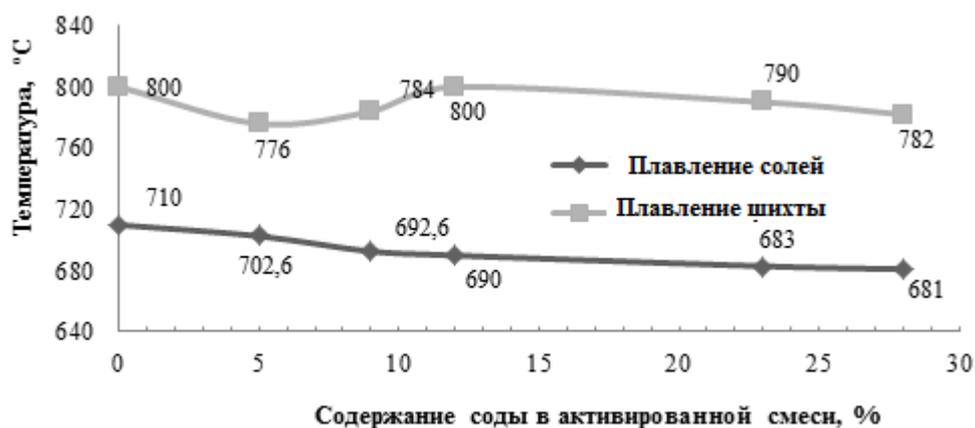


Рисунок 4.24 – Зависимость температуры эндоэффектов плавления солей и шихты от количества соды в активированной смеси

Для определения влияния количества соды в премиксе на выход стеклофазы в стеклогрануляте проведено спекание шихт при различных температурах. Данные РФА синтезированного стеклогранулята (рисунок 4.25, Приложение б) показывают повышение уровня фона аморфного гало и снижение интенсивности пиков кварца с уменьшением доли соды в активированной смеси (таблица 4.9).

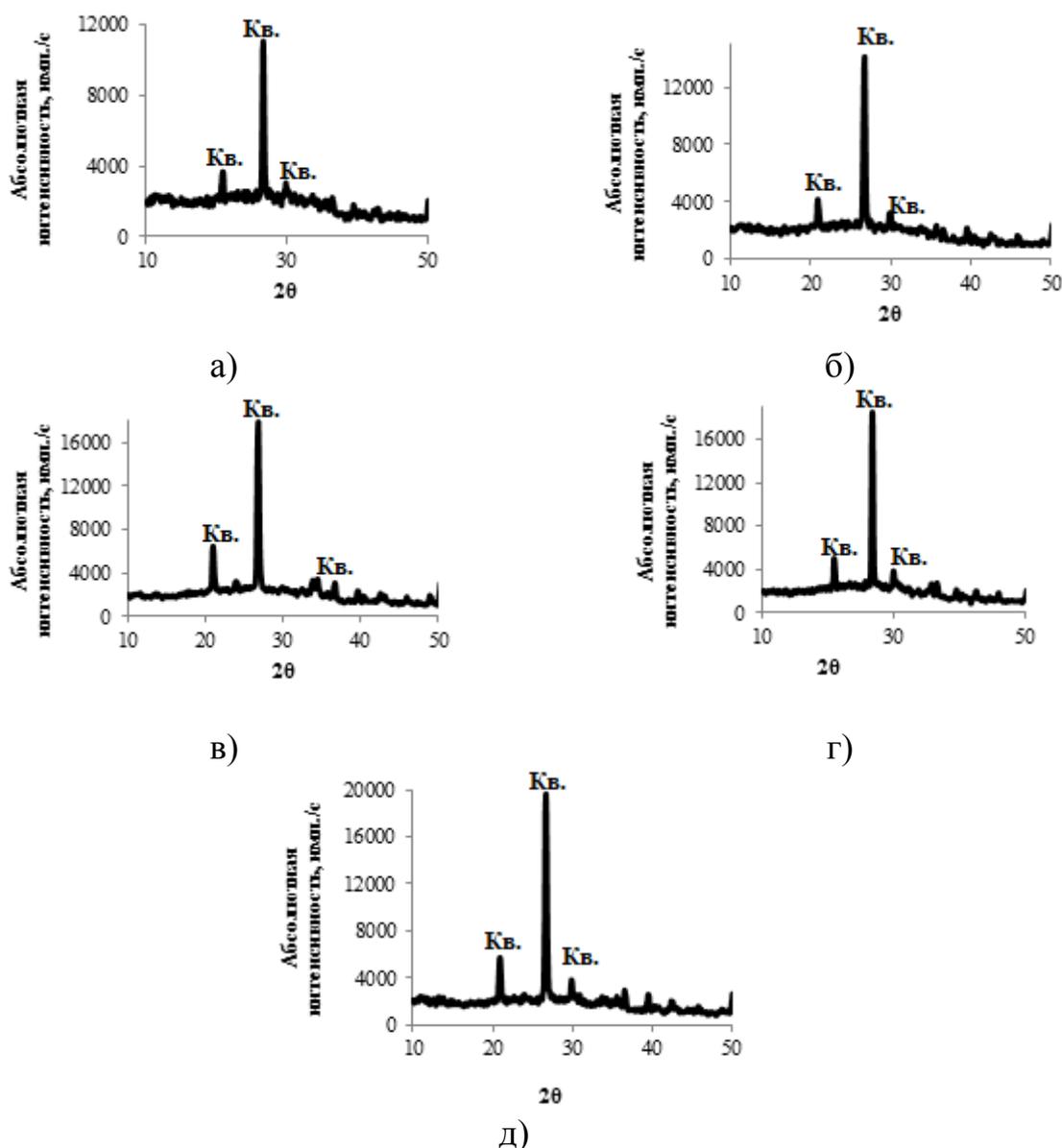


Рисунок 4.25 – Рентгенограммы гранулята, синтезированного при  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$  на основе активированных смесей с различным содержанием соды, мас %: а) 5, б) 9, в) 12, г) 23, д) 28.

Проведенный расчет количества стеклофазы (таблица 4.9) показал, что максимальное количество аморфной фазы характерно для гранулята,

подготовленного на основе активированной смеси с минимальным содержанием соды.

Таблица 4.9– Содержание стеклофазы в грануляте, полученном на основе премиксов с различным содержанием соды

Обозначение состава гранулята	Количество стеклофазы в грануляте, (%) полученном при температурах		
	850 °С	900 °С	930 °С
Г.С - 5	72	84	90
Г.С - 9	67	76	83
Г.С - 12	65	74	80
Г.С - 23	63	72	77
Г.С - 28	61	70	75

Таким образом, наибольшую реакционную активность при термообработке проявляет шихта, подготовленная на основе активированной смеси песка и 5% соды. Подготовленная таким образом шихта имеет наименьшую температуру плавления эвтектики и позволяет получить стеклогранулят с содержанием остаточной кристаллической фазы в количестве  $15 \pm 2$  % при температурах не превышающих 900°С.

По результатам проведенных экспериментов установлен оптимальный режим активации песка, обеспечивающий равномерное распределение частиц соды на поверхности кварцевых зерен и ускорение реакций силикатообразования. Выбраны следующие оптимальные параметры активации в планетарной мельнице «Активатор 4М»: соотношение песка соды в активируемой смеси 5:95 мас. %, соотношение мелющих шаров к активируемой смеси 3:1, диаметр мелющих шаров 8 мм, время измельчения 15 мин.

#### 4.3.2. Технология получения ПСКМ

Первая технологическая стадия получения ПСКМ начинается с приготовления шихты (рисунок 4.26) и включает ряд стандартных операций, таких как подготовка сырья, его дозирование и смешивание. Подготовка доломита и кальцинированной соды заключается в классификации материалов

на ситах (контрольные сетки 1.25 – для соды, 0.7 – для доломита) с возможностью возврата в технологический процесс на доизмельчение в дезинтеграторах и повторный просев материала.



Рисунок 4.26 – Схема приготовления сырьевой шихты на основе стекольных, строительных песков и сиштофа

К технологическим особенностям подготовки шихты на основе рассматриваемых материалов относится активация стекольных песков, осуществляемая путем получения премикса – активированной смеси песка и соды в соотношении 95: 5 мас. %, и предгрануляции составных частей шихты с высокой удельной поверхностью (активированная смесь песка и соды, сиштоф). Обоснование необходимости подготовки кварцевого песка подробно рассмотрено выше.

Подготовка премикса осуществляется подачей дозированного количества песка и соды в активатор, в качестве которого рекомендована центробежно-эллиптическая шаровая мельница тонкого помола типа «Активатор-С5000»

(производительностью 5 т/час). Готовый премикс, также как и исходный шихтоф, отличаются высокой дисперсностью, что вызывает ряд технологических трудностей. Поэтому введена дополнительная технологическая операция – предгрануляция, заключающаяся в получении крупки размером до 0,5 мм. Данная операция проводится на турболопастном грануляторе-смесителе типа ТЛГ-40 (производительностью 3 – 8 т/ч) с добавлением связки в виде 15 % раствора жидкого стекла.

Смешивание компонентов, следующее за операцией дозирования, рекомендуется осуществлять в тарельчатом смесителе, с одновременным увлажнением всей шихты в середине процесса. Для увлажнения используется слабый раствор жидкого стекла. Уплотнение шихты, в зависимости от применяемого теплового агрегата для термообработки, можно проводить различными способами. При компактировании на валковом прессе (типа ПБВ-600/250–150, производительностью 5 – 20 т/ч) количество связки составляет 7 мас. %, при гранулировании на тарельчатом грануляторе количество связки до 20 мас. %.

Для высоко- и низкощелочных составов шихты синтез стеклогранулята предлагается проводить двумя способами (рисунок 4.27). Высокощелочные шихты обрабатываются при температурах  $850 \pm 50$  °С в печах конвейерного типа или вращающихся печах.

Как показали экспериментальные результаты (Глава 4, раздел 4.3.1) в случае использования кристаллического сырья для низкощелочных составов шихт требуется сравнительно высокие температуры (свыше 900 °С) и продолжительное время синтеза, что влечет за собой повышение энергетических затрат. Поэтому термообработку шихт низкощелочного состава целесообразно проводить с использованием энергии низкотемпературной плазмы. Сверхвысокие скорости нагрева шихты (более 1000 °С в секунду) сокращают время образования расплава и уменьшают удельные энергозатраты. При этом необходимо учитывать, что исходная шихта должна отвечать таким требованиям, как однокомпонентность, отсутствие в ее составе разлагающихся

компонентов и завершенность процессов силикатообразования. С этой целью шихта предварительно спекается при температурах 700 – 750 °С, что обеспечивает соответствие указанным требованиям.

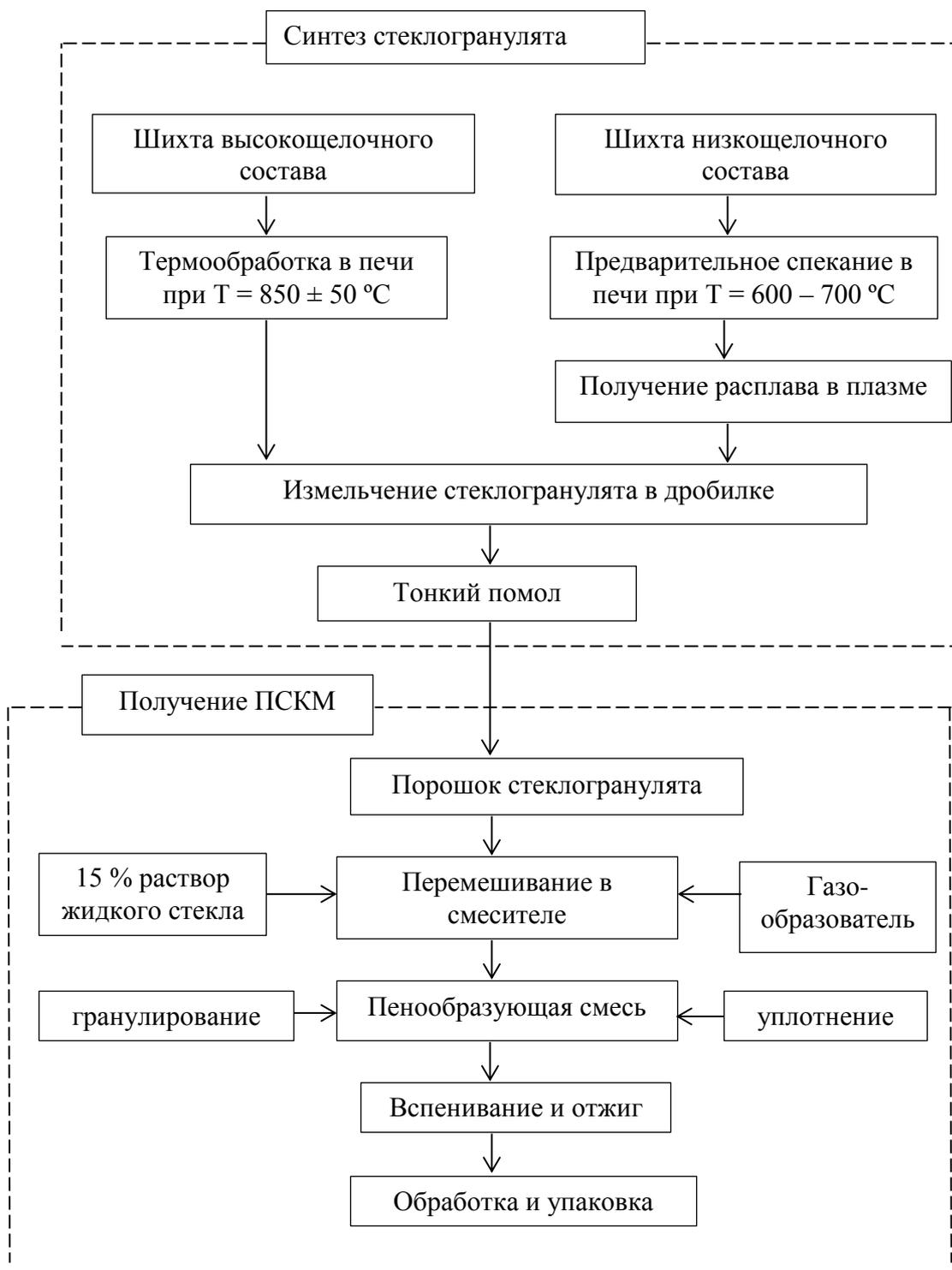


Рисунок 4.27 – Технологическая схема получения ПСКМ

Эксперимент по синтезу стеклофазы для получения ПСКМ проводили на примере шихты из стекольного песка низкощелочного состава (рисунок 4. 28)

при следующих параметрах работы генератора плазмы: время плавления – 400 с, напряжение – 160 В, ток – 220 А, температура ~ 3000 °С.

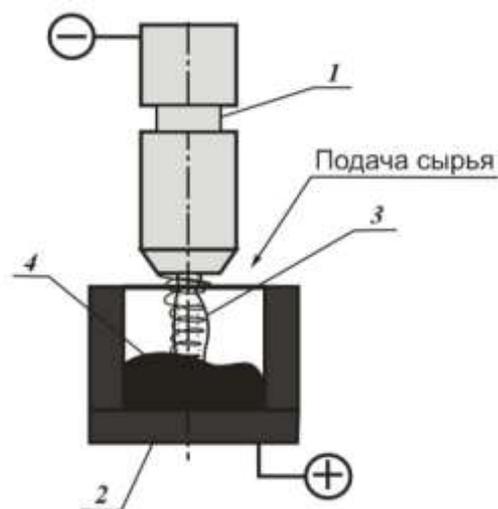


Рисунок 4.28 – Схема экспериментальной установки: 1 – генератор плазмы; 2 – графитовый тигель; 3 – плазменная дуга; 4 – расплав из сырьевой смеси

РФА полученного продукта показал присутствие на дифрактограмме рентгеноаморфного галло, без присутствия каких-либо кристаллических фаз (рисунок 4.29).

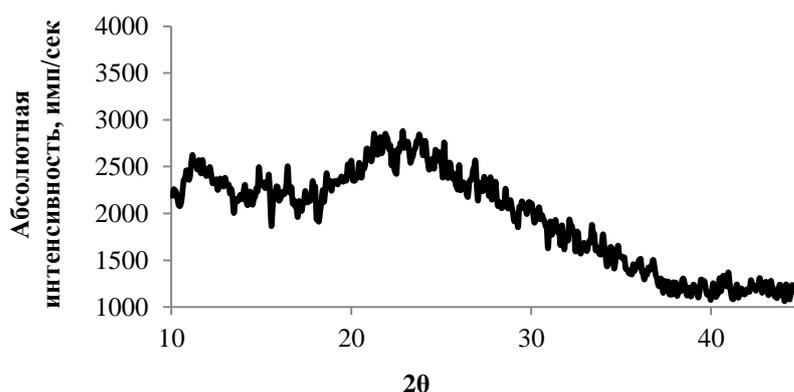


Рисунок 4.29 – Дифрактограмма гранулята на основе стекольного песка низкощелочного состава, синтезированного в плазменном реакторе

Пеностекольный материал, полученный на основе гранулята, синтезированного с использованием низкотемпературной плазмы, имеет следующие характеристики: плотность 170 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент

теплопроводности 0,07 Вт/ м К, водопоглощение не более 1 %, прочность при сжатии 1 МПа.

Вторая технологическая стадия получения ПСКМ (рисунок 4.26) включает приготовление пенообразующей смеси и непосредственное получение пеноматериала. Для этого синтезированный стеклогранулят измельчается предварительно в щековых или молотковых дробилках, с последующим тонком помолом до удельной поверхности 5000 – 6000 см<sup>2</sup>/г, с добавлением ПАВ (олеиновая кислота не более 0,3 мас. %). На основе тонкодисперсного порошка стеклогранулята готовят пенообразующую смесь, с добавлением на стадии перемешивания газообразователя в виде сажи в количестве 0,5 мас. %. Для составов, полученных на основе сиштофа, рекомендуется введение окисляющих добавок (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в виде раствора при увлажнении пенообразующей смеси.

Готовую пенообразующую смесь уплотняют, в зависимости от желаемой формы выпуска конечной продукции, используя гранулирование или засыпку смеси в формы, или на стеклоткань. При гранулировании в качестве связки рекомендовано использование раствора жидкого стекла. Процесс вспенивания проводится во вращающейся (гранулированный ПСКМ) или конвейерной (блочный ПСКМ, плиты, щебень) печах. В случае производства блочного пеностекла необходимо предусматривать отжиг. После вспенивания готовый пеностеклокристаллический материал при необходимости проходит механическую обработку (опиловка для придания правильной формы блоков и плит), упаковывается и складировается.

Пеностекольные материалы получаемые из стеклогранулята на основе кремнеземистого сырья, исследуемого в работе, обладают эксплуатационными характеристиками приведенными в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Эксплуатационные характеристики пеностекольных материалов

Свойства	ПСКМ из гранулята, полученного			
	по низкотемпературной технологии			по технологии низкотемпературной плазмы
	Стекольный песок	Сиштоф	Строительный песок	
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	220 – 280	310 – 400	580 – 600	170
$\sigma$ , МПа	3,1 – 3,5	4,2 – 4,8	5,3 – 5,4	1
$\lambda$ , Вт/м	0,07 – 0,08	0,08 – 0,1	0,17 – 0,18	0,07
W, %	1 – 2	3 – 4	1 – 2	1
$h_{пр}(\frac{\sigma}{\rho})$	1,25 – 1,4	1,35 – 1,2	0,9 – 0,92	0,6

Таким образом, пеностеклокристаллический материал, полученный на основе механоактивированного кварцсодержащего сырья (синтез гранулята  $850 \pm 50$  °С) характеризуется пониженной плотностью ( $220 - 280$  кг/см<sup>3</sup>) и может использоваться в качестве теплоизоляционного материала, а повышенный по сравнению с пеностеклом коэффициент поглощения позволяет рекомендовать его в качестве радиопоглощающего материала. ПСКМ на основе кремнеземистого сырья с аморфной составляющей (синтез гранулята  $850 \pm 20$  °С) имеет повышенную плотностью ( $310 - 400$  кг/см<sup>3</sup>) и прочность ( $4,2 - 4,8$  МПа) и может использоваться в качестве изоляционно-конструкционного материала, так же как и материал на основе не активированного кварцсодержащего сырья. Пеноматериал на основе кварцсодержащего сырья (синтез гранулята в плазме) обладает пониженной плотностью (до  $170$  кг/м<sup>3</sup>), приближаясь по характеристикам к традиционному пеностеклу и может быть рекомендован в качестве теплоизоляции.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Пенообразующая смесь, приготовленная из гранулята высокощелочного состава, с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  16 – 20 мас. % вспенивается при более низких температурах (в среднем на  $35 \pm 5$  °С) по сравнению с низкощелочным составом, что обусловлено более низким значением вязкости стеклогранулята (значение вязкости  $10^6$  Па·с достигается при температуре 758 °С – для высокощелочного и 806 °С для низкощелочного состава).

2. Получение мелкопористой (размер пор менее 1 мм) однородной (степень неоднородности ниже 15) структуры достигается для пеноматериала на основе шиштофа при условии дополнительного введения в пенообразующую смесь окислителя (1 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), в то время как для пеноматериала на основе песка введение добавок не требуется.

3. Температура вспенивания пенообразующих смесей на основе строительных песков смещается в область высоких температура (950 °С), что обусловлено низким содержанием стеклофазы в грануляте (75 мас. %) и ее высокой вязкостью (значение модуля вязкости 1,8).

4. Для механоактивации кварцевого песка (дисперсность до 300 мкм) в планетарной мельнице типа «Активатор 4М» рекомендованы следующие параметры: соотношение масса мелющих шаров к массе измельчаемого песка – 3/1, диаметр мелющих шаров 8 мм, время активации 15 минут.

5. Стеклогранулят, полученный на основе отсевов стекольных песков (дисперсность до 300 мкм) при температурах до 950 °С, обладает повышенным содержанием остаточной кристаллической фазы (более 25 %) и требует дополнительной активации.

6. Механоактивация отсевов стекольных песков (до 300 мкм) с различным количеством соды ускоряет процессы силикатообразования и обеспечивает содержание стеклофазы в грануляте более 80 % при температуре синтеза  $900 \pm 10$  °С. При совместной активации песка с содой в соотношении 95:5 по массе количество стеклофазы на 5 и 15 % выше по сравнению с

активацией одного песка и песка с содой в полном объеме. Механоактивация смеси снижает температуру плавления шихты с 864 до 776 °С, что обусловлено увеличением поверхности контакта частиц песка с содой и образованием высококремнеземистых силикатов, имеющих более низкую температуру плавления (874 °С) по сравнению с мета- и ортосиликатами (плавление 1086 °С и 1118 °С).

7. Пеностеклокристаллический материал, полученный на основе механоактивированного кварцсодержащего сырья (синтез гранулята 850± 50 °С) характеризуется пониженной плотностью (220 – 280 кг/см<sup>3</sup>) и повышенным по сравнению с пеностеклом коэффициентом поглощения, на основе кремнеземистого сырья с аморфной составляющей (синтез гранулята 850± 20 °С) повышенной плотностью (310 – 400 кг/см<sup>3</sup>) и прочностью (4,2 – 4,8 МПа), на основе кварцсодержащего сырья (синтез гранулята в плазме) пониженной плотностью (до 170 кг/м<sup>3</sup>), на основе не активированного кварцсодержащего сырья повышенной плотностью (580 – 600 кг/см<sup>3</sup>) и прочностью (5,3 -5,4 МПа).

8. Для шихт на основе кристаллического сырья синтез стеклогранулята предлагается проводить двумя способами: для высокощелочных составов – термообработка при температурах 850 ± 50 °С в печах конвейерного типа или вращающихся печах; для низкощелочных составов – предварительное спекание при температурах 650 – 750 °С, с последующим получением расплава стекла в установках с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

## **5. КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ К ВНЕШНИМ ФАКТОРАМ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ**

Одной из важнейших характеристик пористого материала является стабильность его свойств при эксплуатации. Стабильность в свою очередь определяется устойчивостью материала к внешним деструктивным факторам, которые оказывают свое влияние на материал. Основные факторы, изменяющие свойства материалов, можно условно разделить на три группы физические, химические и биологические. В данной главе рассмотрены изменения следующих показателей, характеризующих влияние данных факторов: биологическая устойчивость по отношению к действию мицелиальных грибов; адсорбционная способность образцов пеностеклокристаллического материала; химическая устойчивость по отношению к действию различных химических реагентов.

Для пеностеклокристаллических материалов, отличающихся друг от друга по составу и структуре соотношением аморфной и кристаллической фаз, а также природой и размером частиц, сложно проследить закономерности влияния фаз на некоторые свойства стекла. Поэтому данные исследования проводились на модельных составах, полученных на основе стеклосырья с добавлением определенного количества кристаллических добавок (обозначение модельных составов МС – А, где А – количество вводимого кварца), для сравнения также исследовались образцы ПСКМ, полученного из стеклогранулята на основе тонкодисперсного стекольного песка.

Относительно высокие прочностные характеристики пеностеклокристаллического материала снижают вероятность быстрого износа и необходимость ремонта, создаваемых из него конструкций. Присутствие в пеностекле кристаллической фазы в виде частиц коллоидных размеров позволяет расширить области применения и придать материалу особые свойства.

## 5.1 Исследование устойчивости пеностеклокристаллических материалов к биокоррозии

Значительную роль в процессах коррозионной деструкции материалов, применяемых в строительстве, играет биологическая коррозия [135 – 139]. Строительные материалы должны обладать высоким биосопротивлением и не стимулировать развитие бактериальной и грибковой микрофлоры, полное или частичное подавления которой свидетельствует о фунгицидности материала. Основным источником развития и роста микроскопических грибов является углерод. Поэтому учитывая присутствие углерода в составе теплоизоляционного пеностекла, вносимого газообразователем (сажа, технический углерод, глицерин и др.), исследуемые материалы попадают в зону риска действия биологической коррозии. В связи с чем проведены исследования на устойчивость пеностекольных материалов по отношению к мицелиальным грибам типа *Aspergillus niger*, доминирующих в процессах биоразрушений строительных зданий и сооружений [141, 142].

Первичную оценку грибостойкости и фунгицидных свойств рассматривали на промышленном тепло- (газообразователь сажа) и звукоизоляционном пеностекле (гаообразователь карбонат кальция). Образцы материалов (пластины размером 30×30 мм, толщиной 4 – 5 мм) помещали на засеянную плесневыми грибами *Aspergillus niger* среду Чапека-Докса (с добавлением сахара), размещенную в чашках Петри, и выдерживали в термостате при 30°С в течение 5 суток. Параллельно оставляли контрольные чашки с культурой, питательной средой и образцы испытуемых материалов для проведения сравнительной оценки. Визуальный осмотр (рисунок 5.1) и микроскопирование (при увеличении в 50 раз) образцов не показали прорастания спор и конидий. Исследование среды показало, что в чашках с контролем среды рН 6,0, с контролем культуры и с образцом теплоизоляционного пеностекла уровень рН составил 6,5. В то время как среда со звукоизоляционным пеностеклом имела рН 10,0. С чашек Петри сделан пересев на стерильную среду Чапека-Докса, с последующей выдержкой образцов при 30 °С в течение 5 суток. В результате

наблюдали обильный рост *Aspergillus niger* на чашках с пересевом из контроля культуры и из среды, окружающей образец теплоизоляционного пеностекла. Водородный показатель среды в обоих случаях составил 6,5. Пересев из чашки со звукоизоляционным пеностеклом выглядел как сплошной рост бежевого цвета с неровными краями и поверхностью, также отмечался неприятный запах, рН среды 10,0. При микроскопировании сред, на которые был произведен пересев, наблюдали смешанную культуру, включая дрожжевые грибы.



контрольный материал



пересев из чашки с контрольным материалом



образец теплоизоляционного пеностекла



пересев с образца черного пеностекла



образец звукоизоляционного пеностекла



пересев с образца белого пеностекла

Рисунок – 5.1 Фотографии контрольных материалов образцов пеноматериала

Результаты эксперимента свидетельствуют о грибостойкости испытуемых материалов: не выявлено прорастания исследуемых материалов плесневыми грибами. Кроме того, звукоизоляционное пеностекло обладает некоторым противогрибковым действием в отношении *Aspergillus niger*, что объясняется более щелочной средой, являющейся губительной для развития микроскопических грибов. Наличие посторонних культур на образце, очевидно, связано с тем, что материал изначально не был продезинфицирован и

произошел посев микроорганизмов, которые находились на поверхности и в порах материала и были резистентны к его химическому составу.

Далее проводились испытания по ГОСТ 9.049-91 на образцах различных пеноматериалов [142]. Согласно методике образцы, зараженные спорами плесневых грибов, выдерживались в оптимальных для развития и роста плесени условиях, далее по степени развития плесневых грибов оценивалась их грибостойкость. Подобные испытания предназначены для материалов на стадиях разработки и промышленного выпуска, если к ним предъявляются требования грибостойкости. Исследование проводили в условиях, имитирующих органические и минеральные загрязнения.

На среду Сабуро (рН 6,0) в чашках Петри сделан посев газоном чистой культуры плесневых грибов *Aspergillus niger*. Сверху помещены фрагменты образцов следующих материалов: промышленное теплоизоляционное пеностекло (производство Белоруссия, Гомель), гранулированное звукоизоляционное пеностекло (производство Германия, Poraver), промышленное теплоизоляционное пеностекло (производство Германия, Glapor), лабораторный образец ПСКМ, промышленный полистиролбетон, промышленный пенобетон. На такую же среду без посева плесневых грибов поместили аналогичные фрагменты исследуемых материалов. С целью проверки жизнеспособности плесневых грибов параллельно были поставлены контрольные чашки с культурой плесневых грибов и контроль питательной среды. Материалы были выдержаны в термостате при 30 °С в течение 14 суток. После проводили визуальный осмотр образцов (рисунок 5.2), в ходе которого выявлены следы роста плесневых грибов на образцах пеностекла и рост спор, видимый невооруженным глазом. Рост грибов локализовался в нескольких местах, занимая не более 5 % испытываемой поверхности. На образцах, размещенных в чашках без добавления культуры *Aspergillus niger*, наблюдается сплошной рост культур бежевого цвета, с неровными краями и поверхностью; при микроскопировании которой обнаружена смешанная культура дрожжевых грибов, грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.



Рисунок 5.2 – Фотографии образцов пеноматериала после инкубации в среде с культурой (слева) и в среде без культуры (справа)

Характеристики образцов после воздействия плесневых грибов, включая значения pH среды, приведены в таблице 5.1. Контроль питательной среды оставался чистым, уровень pH составил 6,0. Контроль культуры имел обильный пышный рост, уровень pH = 9,0.

На основании полученных результатов можно утверждать следующее: испытанные образцы звукоизоляционного пеностекла обладают слабой фунгицидностью; ПСКМ, пенобетон и полистиролбетон содержат питательные вещества, способствующие незначительному развитию грибов. Причиной развития грибов на образцах данных материалов могло послужить наличие на их поверхности загрязнений, являющихся питательной средой для микроорганизмов.

Таблица 5.1 – Результаты исследований грибостойкости пеноматериалов

№ п.п	Название материала	Характеристика образца после воздействия плесневых грибов	Степень роста грибов по шкале	Уровень pH среды после инкубации образцов	
				без посева культуры	с посевом культуры
1	Пеностекло (Гомель)	следы роста плесневых грибов отчетливо видны под микроскопом	1	6,5	9,0
2	Пеностекло (Poraver)		1	7,0	6,5
3	Пеностекло (Glaror)		1	4,5	3,0
4	ПСКМ	рост спор, видимый невооруженным глазом, локализуется в нескольких местах, охватывая в целом не более 5 % испытуемой поверхности	2а	6,0	6,0
5	Полистирол-бетон		2а	3,5	6,5
6	Пенобетон		2а	6,0	6,5

С целью оценки влияния на грибостойкость внешних загрязнений в процессе эксплуатации и хранения изделий дальнейшие испытания проводились согласно ГОСТ Р МЭК 60068-2-10-2009 [143], использовали вариант методики, в котором не предусмотрено использование питательной среды. С целью установления влияния кристаллической фазы на стойкость к действию плесневых грибов исследованы три материала: МС 0 пеностекло на основе стеклобоя; МС 5 – пеностекло на основе стеклобоя с дополнительно введенным кварцем в количестве 5 мас. %; образец ПСКМ, полученный на основе стекольного песка по низкотемпературной технологии (ПСКМ-П) с содержанием кристаллической фазы 15 %. Испытания проводились по схеме, приведенной на рисунке 5.3.

Предварительно очищенные образцы инфицировались плесневыми грибами путем опрыскивания споровой суспензией культурой плесневых грибов *Aspergillus niger* в чашках Петри, и выдерживались в течение 28 суток. Внешний осмотр образцов подвергавшихся испытаниям свидетельствует об отсутствии развития плесневых грибов. Контрольный материал и образцы пеноматериалов после воздействия мицелиальных грибов представлены на фотографиях (рисунок 5.4). Микроскопирование при увеличении  $\times 50$  не выявило прорастания спор и конидий. Оценка степени роста по шкале,

представленной в ГОСТ 60068-2-10-2009, для всех образцов показывает соответствие нулю.

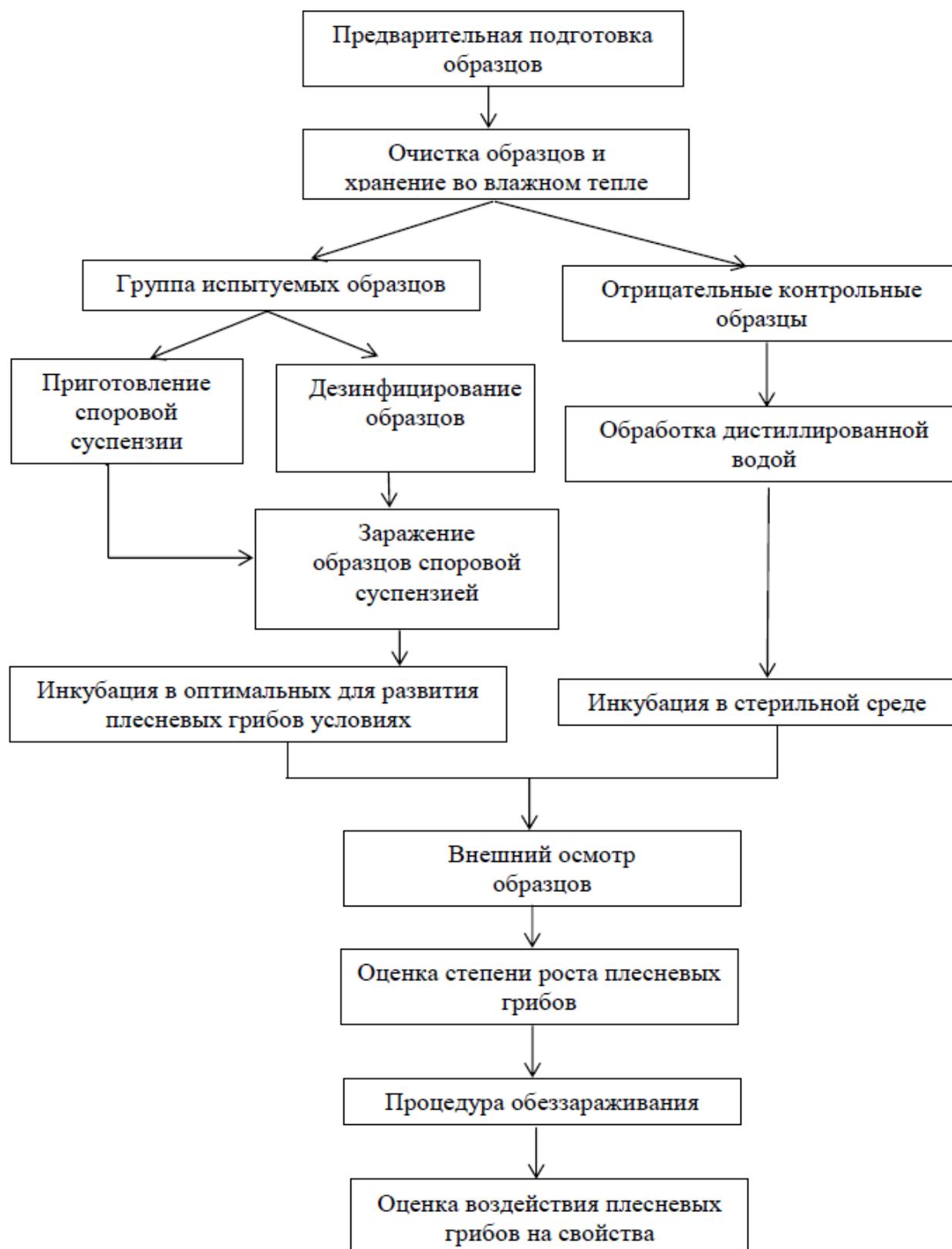


Рисунок 5.3 – Схема проведения испытаний образцов на грибостойкость



а) контроль среды



б) контроль посевного материала



в) МС 0



г) МС 5



д) ПСКМ

Рисунок 5.4 – Фотографии среды, посевного материала и испытуемых образцов после воздействия плесневых грибов (на 28-ые сутки)

Таким образом, результаты, полученные в ходе эксперимента, свидетельствуют о грибостойкости исследуемых материалов в отношении *Aspergillus niger*; данные материалы не способствуют росту плесневых грибов, что очевидно связано с отсутствием в их составе питательных веществ, способствующих росту и развитию микроорганизмов.

С целью установления влияния плесневых грибов на структуру пеностекольных материалов исследовали изменение показателя сорбционной влажности образцов зараженных споровой суспензией и контрольных образцов, выдержанных в стерильной среде. Испытания проводились по методу ускоренного определения сорбционной влажности [108]. Установлено, что плесень оказывает негативное влияние на сорбционную стойкость пеноматериала, у всех испытуемых образцов, прошедших заражение плесневыми грибами, выросло значение  $W_{\text{сорб}}$  в 2 – 5 раз (рисунок 5.5).

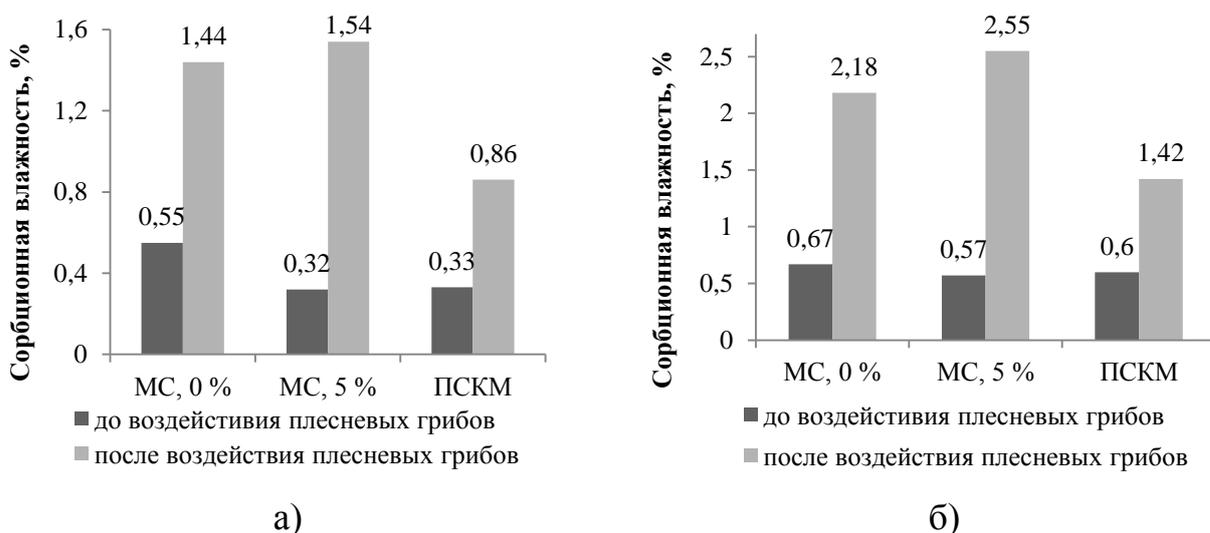


Рисунок 5.5 – Гистограмма изменения сорбционной влажности образцов в зависимости от состава материала: а) 24 часа; б) 72 часа.

В целом сравнительный анализ сорбционной способности исследуемых образцов показал, что после воздействия на пористый материал плесневыми грибами значения сорбционной влажности возрастают, что свидетельствует о микроповреждениях поверхностных слоев межпоровой перегородки материала. Однако даже после биологического воздействия значения  $W_{\text{сорб}}$  ПСКМ находятся в допустимых пределах (до 5 %) и не превышают 2,5 %. Несмотря на большее содержание кристаллической фазы в образце ПСКМ по сравнению с модельным составом (15 и 5 % соответственно), ПСКМ показал меньшую сорбционную способность, что связано с меньшим размером частиц кристаллической фазы и большей равномерностью их распределения в межпоровой перегородке.

Адсорбированная в образцах ПСКМ влага является источником ОН- групп, которые могут присутствовать в стеклофазе межпоровой перегородки в различном структурном состоянии. С целью исследования структурных изменений и влияния мицелиальной среды на химические связи на спектрометре Nicolet 5700 получены сравнительные ИК- спектры (в диапазоне  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ ) образцов до и после воздействия плесневых грибов.

Основные отличия спектров исследуемых образцов наблюдаются в высокочастотной ИК-области спектра. На всех трех исходных образцах (до воздействия грибов) присутствует полоса поглощения, соответствующая

валентным колебаниям ОН-групп, которая исчезает на спектрах этих же образцов после воздействия грибов. Кроме того, на всех трех образцах (и до и после воздействия грибов) присутствует полоса в области  $2778 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям связи О-Н в гидроксильных группах, соединенных водородными связями с немостиковыми атомами кислорода [144]. В отличие от модельных составов на спектрах образцов ПСКМ появляется новая полоса поглощения в области  $2387 - 2308 \text{ см}^{-1}$ , очевидно соответствующая колебаниям гидроксильных групп, соединенных сильными водородными связями с немостиковыми атомами кислорода изолированных кремниево-кислородных тетраэдров  $[\text{Si}(\text{OR})_4]$  [139].

Известно, что область поглощения характерная для групп изолированных тетраэдров  $[-\text{SiO}_4]$  располагается в диапазоне  $800 - 1050 \text{ см}^{-1}$ , а для конденсированных групп в области  $1000 - 1250 \text{ см}^{-1}$  [145]. Сравнение спектров анализируемых образцов указывает на сохранение общего вида спектров, однако наблюдаются различия в интенсивности полос поглощения, характерных для валентных колебаний Si-O связей. Рост интенсивности полос поглощения в диапазоне  $800 - 1050 \text{ см}^{-1}$  (максимум около  $960 \text{ см}^{-1}$ ) говорит о повышении доли немостиковых связей Si-O и увеличении степени деполимеризации структуры стеклофазы материала. Увеличение интенсивности данной полосы поглощения ( $960 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается в образцах модельных составов после воздействия грибов. В случае ПСКМ имеет место обратный эффект: интенсивность полосы уменьшается после воздействия грибов (рис. 5.6).

Полосы поглощения на низкочастотном участке  $400-550 \text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям концевых связей O-Si-O. Значительных отличий в диапазоне  $550-750 \text{ см}^{-1}$ , полосы поглощения которой относятся к симметричным колебаниям мостиковых связей в тетраэдрах Si-O-Si [144], не наблюдается.

Дополнительные полосы поглощения, возникающие в диапазоне волновых чисел  $2103 - 3620 \text{ см}^{-1}$ , могут быть отнесены к неассоциированным группам ОН или комплексам типа Si - ОН...О - Si (таблица 5.3). Присутствие воды и силанольных групп в материале отражается присутствием двух характеристических полос поглощения  $3200 \text{ см}^{-1}$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$ .

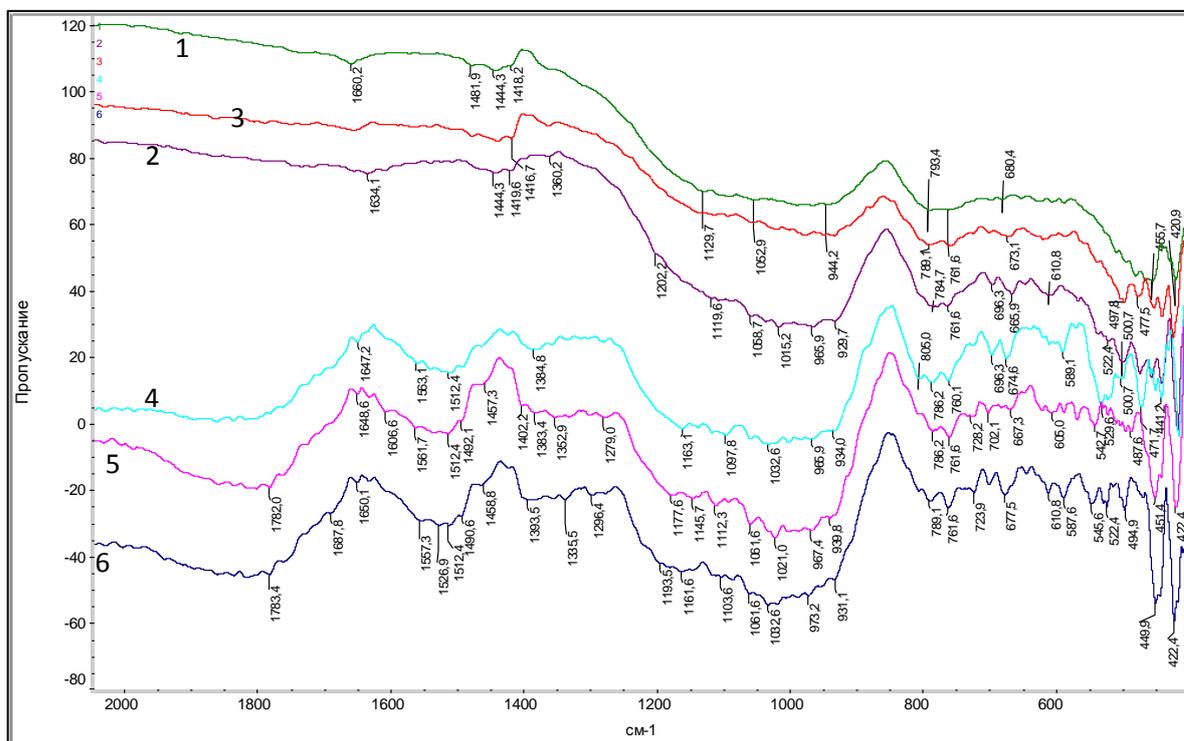
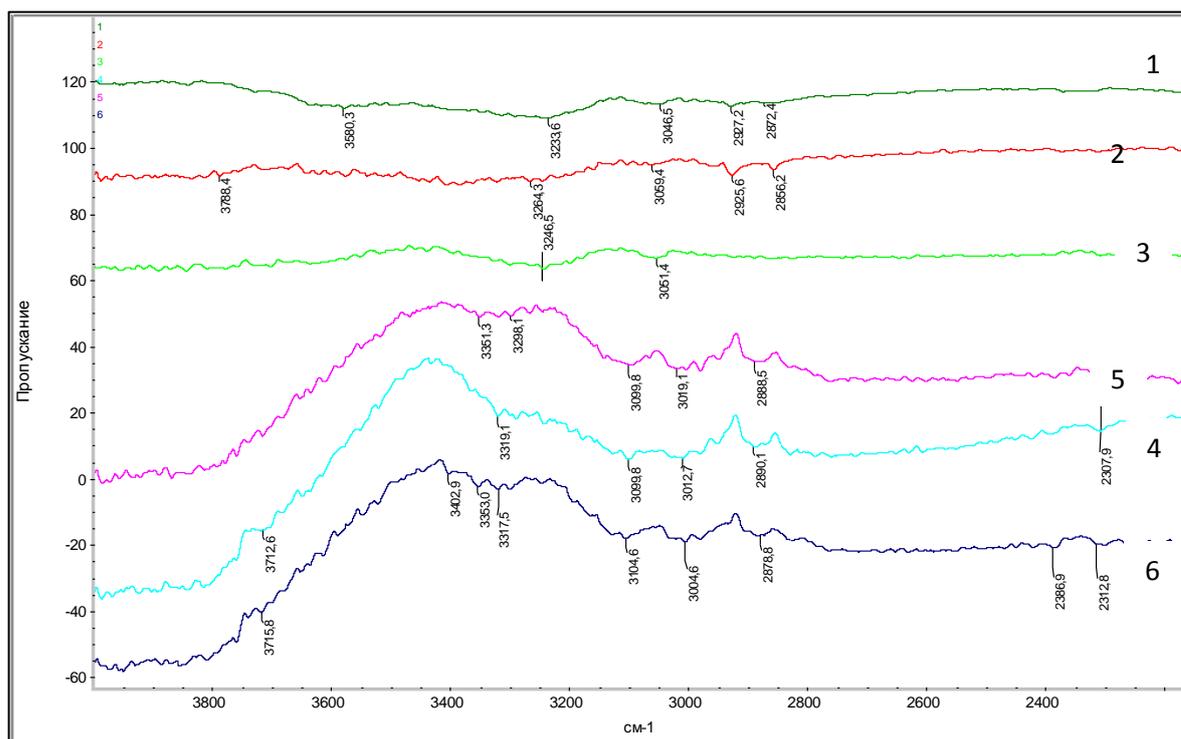


Рисунок – 5.6. ИК спектры пеноматериалов после воздействия плесневых грибов на образцы составов (1 – МС-0 %; 3 – МС-5 %; 5 – ПСКМ) и до воздействия плесневых грибов на образцы составов (2 – МС-0 %; 4 - МС, 5 %; 6 - ПСКМ)

Таблица 5.3 – Сравнительные данные ИК-спектров образцов до и после воздействия плесневых грибов

Обозначение образца	Воздействие плесневых грибов	Структурные составляющие пеноматериалов и их частоты (см <sup>-1</sup> )				
		мостиковые связи Si-O-Si		немостиковые связи Si-O	неассоциированные группы OH и силанольные группы	
		валентные	деформационные	валентные	валентные	деформационные
МС-0	есть	1036	468	960	3234	1660
	нет	1036	468	960	3564	1634
МС-5	есть	1036	468	960	3247	1633
	нет	1036	468	960	3319	1647
ПСКМ	есть	1036	468	960	3298	1649
	нет	1036	468	960	3318	1650

Интенсивность полосы поглощения, соответствующей колебаниям силанольной группы (1660 см<sup>-1</sup>), после воздействия грибов увеличилась только для образцов модельного состава с 5 % кристаллической фазы, в других случаях интенсивность незначительно падает. Эта картина повторяется для полосы поглощения неассоциированной группы OH (3234 см<sup>-1</sup>), интенсивность которой после воздействия плесени растет для образцов модельного состава (МС 5) и уменьшается для образцов МС 0 и ПСКМ [146].

Таким образом, исследованные образцы являются грибостойкими в отношении самых распространенных плесневых грибов *Aspergillus niger*, что подтверждается отсутствием следов прорастания спор в материале при микроскопировании. Выявленное негативное воздействие/ влияние плесневых грибов на структуру пеноматериала, подтвержденное увеличением сорбционной способности и данными ИК-спектроскопии, не оказывает критического влияния на стабильность свойств материала и свидетельствует о большей устойчивости ПСКМ.

## 5.2 Устойчивость пеностекольных материалов к агрессивным средам

При эксплуатации изделий из пеностекла в зависимости от их назначения материал может подвергаться действию различных агрессивных сред, таким как вода, кислоты и щелочи. На данном этапе проводились испытания ПСКМ к действию химических реагентов различных групп.

Практически все области применения пеностекла предусматривают его контакт с водой в жидком или газообразном состоянии. Влагопроницаемость пеностекольных материалов зависит от целостности разделительных стенок ячеек, на которую оказывают влияние не только внешние воздействия, но и остаточные локальные напряжения, вызванные наличием в межпоровой перегородке кристаллических включений. Кроме того, дополнительные напряжения в межпоровой перегородке могут быть вызваны превращением метастабильных кристаллических включений высокотемпературных модификаций в низкотемпературные формы. Поэтому проведены исследования *сорбционных свойств* материала и его *влагостойкости*.

Одним из основных требований, предъявляемым к теплоизоляции является стабильность сорбционных свойств. Любой материал, помещенный в эксплуатационную среду с параметрами атмосферного воздуха, приобретает некоторую влажность. Определение *сорбционной влажности*, которая представляет собой равновесную гигроскопическую влажность материала при заданных условиях и времени проводили согласно ГОСТ 17177-94 (ускоренное определение) [108], а также ГОСТ 24816-81 [109].

Сорбционную влажность ПСКМ определяли по ускоренной методике на модельных составах для установления зависимости влияния кристаллической фазы на данную характеристику. Исследуемые образцы, подготовленные согласно методике, помещали в стеклянные бюксы и выставляли в эксикатор с водой. Образцы взвешивали на аналитических весах и вычисляли сорбционную влажность в процентах по формуле (5.1):

$$W_{\text{сорб}} = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \cdot 100 \quad (5.1)$$

где  $m_1$  – масса бюкса с пробой после выдерживания над водой, г;  $m_2$  – масса бюкса с пробой, высушенной до постоянной массы, г;  $m_3$  – масса бюкса, г.

Полученные результаты, приведенные в таблице 5.4, показывают, что при проведении испытаний по ускоренной методике время выдержки образцов в условиях, созданных согласно ГОСТ 17177-94, на значение сорбционной

влажности не влияет, а наличие кристаллической фазы в материале способствует снижению сорбционной способности.

Таблица 5.4 – Значение сорбционной влажности образцов ПСКМ

Продолжительность выдержки образцов в воздушно-влажной среде, сутки	Значение сорбционной влажности образцов для модельных составов, %				
	МС-0	МС-5	МС-25	МС-30	МС-40
1 сутки (24 часа)	2,8	2,2	1,7	0,8	2,1
2 сутки (48 часов)	2,8	2,2	1,7	0,8	2,1
5 сутки (120 часов)	2,8	2,2	1,7	0,8	2,1

Испытания по ГОСТ 24816-81 заключаются в выдерживании образцов в воздушно-влажной среде, создаваемой растворами серной кислоты различной концентрации, позволяющими поддерживать определенное значение влажности в эксикаторе. Предварительно высушенные до постоянной массы образцы ПСКМ помещали в стеклянные, бюксы, которые размещали в эксикаторы, с влажностью воздуха: 40, 80 и 97 %. Для создания указанной влажности использовали концентрации кислоты 47,13; 25,23 и 5,93 % соответственно. Первые два месяца испытания бюксы с образцами взвешивали каждые 15 суток, а затем – раз в 10 дней до достижения постоянной массы. Взвешивание проводили на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$  г. Общее время эксперимента составило 130 дней.

Если обратиться к динамике сорбционной влажности материалов (приложение), наблюдаемой при проведении эксперимента по второй методике, то данные показывают рост сорбционной влажности во времени, который завершается на различных этапах в зависимости от влажности атмосферы и содержания кристаллической фазы в материале:

- уменьшение влажности атмосферы сокращает период набора материалами максимальной сорбционной влажности,
- присутствие кристаллической фазы в целом понижает сорбционную способность исследуемых материалов.

Максимальные значения сорбционной способности, отмеченные за весь период испытания, приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Значение сорбционной влажности ПСКМ

Обозначение образцов	Значение сорбционной влажности		
	40 %	80 %	97 %
МС-0	0,2	0,2	4,2
МС-5	0,2	0,2	3,0
МС-25	0,2	0,2	3,9
ПСКМ	0,1	0,1	1,2

Из полученных данных видно, что находясь в максимально влажных условиях, материал сорбирует на своей поверхности наибольшее количество влаги, поэтому в качестве результатов принимали максимальные значения сорбционной влажности каждого из вида образцов выдерживаемых при наивысшей влажности (97 %). Из представленных данных следует, что наибольшей сорбционной способностью обладают образцы модельного состава МС-0, наименьшей – образцы ПСКМ.

Обе серии проведенных испытаний свидетельствуют о том, что наличие кристаллической фазы в пеностекольных материалах снижает сорбционную способность. Наименьшими значениями сорбционной влажности обладают материалы, полученные из стеклогранулята, что объясняется особенностями строения структуры ПСКМ.

Для определения *водостойкости* – устойчивости ПСКМ к воде в жидком состоянии образцы испытываемого материала готовились согласно ГОСТ 10134.1-82 [147]. Подготовленные из образцов порошки нагревали с дистиллированной водой до  $98 \pm 0,5$  °С в течение 60 минут. Для полученных растворов измерили значение рН при температуре  $22 \pm 1$  °С, результаты измерений представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Значение рН растворов после испытания ПСКМ на стойкость к воде

Обозначение	Продолжительность выдержки и рН растворов		
	1 час	24 часа (1 сутки)	168 часов (1 неделя)
МС-0	10,48	9,81	9,60
МС-5	10,52	9,81	9,54
МС-25	10,19	10,05	9,77
МС-30	10,36	10,05	9,68

При взаимодействии стекла с водой с его поверхности экстрагируются щелочные компоненты, которые повышают показания рН. Увеличение кристаллической фазы в составе ПСКМ увеличивает его стойкость к действию воды, о чем свидетельствует снижение значения рН с 10,5 до 10,2. Наблюдаемое увеличение рН для состава, содержащего 30 %  $\text{SiO}_2$ , показывает, что содержание кристаллической фазы свыше 25 % приводит к снижению химической стойкости пеностекольных материалов в виду создания внутренних напряжений, способствующих разрушению материала при воздействии на него внешних факторов.

Для оценки *кислото- и щелочеустойчивости* пеностекольных материалов использовали метод порошка [148, 149], который в дополнении с измерением рН-растворов позволит судить о химической стойкости исследуемых материалов.

Испытания проводили на 3-х параллельных пробах. Навески порошков помещали в конические колбы на 200 мл, заливали 100 мл 6 Н раствором  $\text{HCl}$  – при исследовании кислотостойкости и щелочным раствором, приготовленный из 1 Н раствора  $\text{NaOH}$  и 1 Н раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в соотношении 1:1, – при исследовании щелочеустойчивости; присоединяли к колбам обратные холодильники доводили до кипения с выдержкой при кипении 3 ч при периодическом помешивании. После обработки отфильтровывали содержимое колб (одинарный фильтр синяя лента), и отбирали полученный раствор. Порошки после кипячения в кислотном растворе сохранили равномерную черную окраску, что свидетельствует о сохранении остаточного углерода газообразователя на поверхности частиц порошка; после обработки щелочным раствором порошки имели более светлую, по сравнению с первоначальной, окраску, сам раствор при кипении был черного цвета, а при фильтровании на фильтрах отчетливо были видны мелкие частицы черного цвета – остаточный углерод, что свидетельствует об активном вымывании остаточного газообразователя с поверхности частиц порошка ПСКМ.

Промытые дистиллированной водой порошки высушивали до постоянной массы ( $105 \pm 5$  °С) и определяли потери массы. В таблице 5.7 приведены средние значения для параллельных проб, рассчитанные по разности массы навески до и после кипячения в агрессивной среде по формуле (5.2):

$$X = \frac{m - m_1}{m_1} \cdot 100, \% \quad (5.2)$$

где  $m$  – масса пробы до испытания,  $m_1$  – масса пробы после испытаний.

Установлено, что в среднем потери массы исследуемых образцов при испытаниях на кислотостойкость отличаются незначительно и находятся на уровне 1 %. Значения потерь массы при испытаниях на щелочеустойчивость значительно выше, что объясняется различным механизмом воздействия на стекло щелочных и кислотных реагентов. Устойчивость стекол к реагентам с рН равным 7 и ниже значительно выше, по сравнению с щелочными растворами. Установлено, что при щелочном воздействии наиболее устойчивыми являются образцы ПСКМ, что подтверждается меньшими потерями массы.

Таблица 5.7 – Средние потери массы образцов ПСКМ после обработки в кислой и щелочной средах

Среда	Средние потери массы образцов, %		
	МС-0	МС-5	ПСКМ
В кислоте	1,1	1,1	1,2
В щелочи	10,3	8,9	7,5

Дополнительно проводили анализ агрессивной жидкости после испытания путем измерения уровня рН среды и сопоставления с аналогичными показателями контрольной пробы (выдержанная 3 часа при кипении агрессивная среда). Значения рН уровня растворов агрессивной среды после испытания в них образцов (таблица 5.8) не показали значительной разницы по сравнению с контрольными растворами. Измерения рН проводили прямым измерением с помощью рН- метра S80 (METTLER ТОЛЕДО).

Таблица 5.8 – Средние значения показателя рН полученных растворов

Раствор, полученный после обработки	Средние значения рН растворов			
	Контрольный раствор	МС-0	МС-5	ПСКМ
рН кислотного раствора	-1,00	-0,81	-0,84	-0,70
рН щелочного раствора	13,38	13,24	13,31	13,28

Таким образом, результаты экспериментальных данных показывают, что пеноматериал, полученный из низкотемпературного стеклогранулята, обладает высокой устойчивостью к кислым и щелочным реагентам, так как значения рН находятся на уровне значений характерных для силикатных стекол. Меньшие потери массы после испытания на кислотостойкость по сравнению с аналогичными показателями щелочестойкости свидетельствуют о том, что ПСКМ являются в большей степени устойчивыми к кислотам, чем к щелочам.

Одной из возможных областей применения пеностекольных материалов является использование их в качестве легкого заполнителя в бетонах. Среда цемента является агрессивной по отношению к кремнеземистым заполнителям. Известно, что кремнезем (особенно его аморфные формы) способен вступать в реакции с щелочами цементного теста, что служит причиной значительной внутренней коррозии готового изделия. Подобные процессы представляют собой щелочно-кремниевые реакции (ASR – alkali-silica reaction). Щелочные гидроксиды, образовавшиеся или присутствующие в цементном составе изначально, реагируют с кремнеземистыми минералами заполнителя, по реакциям, протекающим в две стадии.

1) Нейтрализация поверхности зерна кремнезема:



при этом ион  $\text{H}^+$  поверхности кремнезема соединяется с гидроксильным ионом  $\text{OH}^-$  и образуется молекула воды. Некомпенсированный заряд кислорода позволяет ему соединиться с положительным ионом натрия  $\text{Na}^+$ . Для осуществления такой реакции достаточно слабой концентрации щелочного раствора.

2) Разрыв кремнекислородных связей, который проходит при избытке щелочи по сравнению с первой стадией.



На границе контакта заполнителя и цементного камня образуются продукты гидратации – силикаты щелочных металлов представляют собой гелеобразное вещество, при этом вследствие накопления продуктов реакции происходит увеличение объема заполнителя. В результате данных процессов в бетоне возникают растягивающие напряжения, вызывающие в нем деформационные явления. Помимо этого через гелевидную оболочку, играющую роль полупроницаемой мембраны, к зерну заполнителя диффундируют вода и щелочь, что приводит к возникновению в контактной зоне зерна с цементным камнем осмотического давления, которое достигает весьма высоких значений, так давление может превышать  $2 \text{ Н/мм}^2$ , что приводит к возникновению точечных дефектов (“pop-outs”) или сети трещин вплоть до разрушения цементного камня [150 – 155].

Пеностекло в своем составе имеет высокую долю аморфного кремнезема, который может принимать участие в описанных выше процессах, поэтому исследовано поведение пеноматериалов в среде твердеющего цемента.

В качестве среды моделирующей жидкую фазу твердеющего цемента использовали вытяжку из бетонов, которую готовили согласно методике изложенной в СТ СЭВ 4421-83 «Защита от коррозии в строительстве. Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре. Электрохимический метод испытаний». Образец полностью затвердевшего бетона высушивали при температуре  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ , измельчали до размеров зерна менее 0,2 мм, проводили контрольный просев через сито с ячейками 0,20 мм. Подготовленный таким образом порошок заливали водой в соотношении 1:4, интенсивно взбалтывали и выдерживали в течение суток, взбалтывая каждый час образующуюся суспензию. Затем отфильтровывали жидкость, через бумажный фильтр (красная лента).

Равные массы порошка образцов ПСКМ помещали в вытяжку из бетона, объем моделирующей жидкости брали постоянный для всех образцов (20 мл). Стойкость материалов в среде, моделирующей фазу твердеющего цемента, оценивали по изменению рН растворов (таблица 5.10).

При взаимодействии жидкой фазы цемента с кремнеземом заполнителя расходуется щелочь, вследствие чего стоит ожидать понижение уровня рН растворов, при этом, чем сильнее понижается показатель рН, тем больше расходуется щелочи, что означает более активное протекание ASR-реакции, и меньшую устойчивость заполнителя.

Таблица 5.10 – Динамика рН растворов моделирующих контакт жидкой фазы твердеющего цемента и ПСКМ

Состав	Время выдержки, сутки						
	1	7	14	21	28	35	42
МС-0	12,50	11,76	9,03	9,02	8,94	8,87	8,88
МС-5	12,50	11,88	9,03	9,02	8,93	8,93	8,90
МС-25	12,50	12,48	12,40	11,59	9,44	8,93	8,94
ПСКМ	12,50	12,30	9,34	9,25	9,13	9,14	9,07
Бетонная вытяжка	12,50	12,59	12,60	12,64	12,54	12,50	12,30

Из экспериментальных данных следует, что максимальное изменение рН наблюдается для образцов пеностекла состава МС-0, а минимальное – для МС-25 и ПСКМ. В целом увеличение кристаллической фазы в составе пеностекольных материалов понижает вероятность коррозионных процессов за счет ASR-реакций, высокая устойчивость ПСКМ, полученных из стеклогранулята с содержанием остаточной кристаллической фазы (до 15 %), объясняется микроразмерностью частиц кристаллической фазы, которая равномерно распределяясь в материале, препятствует реакциям растворения стекла.

### **5.3 Перспективы применения пеностеклокристаллических материалов как поглотителя электромагнитного излучения**

В последнее время наблюдается повышенный интерес к материалам многофункционального назначения, которые можно использовать в различных

областях, в том числе и для создания высокоэффективных материалов, экранирующих и поглощающих акустические и электромагнитные волны. Актуальность разработки радиопоглощающих материалов обусловлена, как проблемами вредного биологического воздействия электромагнитного излучения (ЭМИ) [156], которое относят к наиболее распространённым и негативно влияющим факторам, так и необходимостью решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств [157] и защиты информации от несанкционированного доступа.

Поглощающий материал соответствует своему назначению в том случае, если в нем отсутствует отражение электромагнитной волны от внешней поверхности, а, энергия, проникающая внутрь материала, полностью в нем поглощается. Выполнение этих условий достигается соответствующим подбором электрических и магнитных свойств материала. Как правило, радиопоглощающей способностью обладают композиционные материалы, в состав которых входит наполнитель, эффективно взаимодействующий с ЭМИ. Такими свойствами обладают электропроводящие наполнители, например, в виде углеродных или металлических порошков и волокон [158], либо магнитоупорядоченные материалы [159]. Технический углерод в виде сажи относится к электропроводящим материалам активно взаимодействующим с ЭМИ. Факторами, определяющими электропроводность сажи, являются площадь поверхности, структура и химическая природа поверхности. Поскольку при получении пеностекла используется газообразователь в виде сажи, то материал изначально обладает радиопоглощающими свойствами [160], но выраженными более слабо по сравнению с традиционными феррито-диэлектрическими поглотителями.

Вторым важным фактором, определяющим радиопоглощающую способность материала, является наличие гексаферритов – компонентов, обладающих высокой поглощающей способностью.

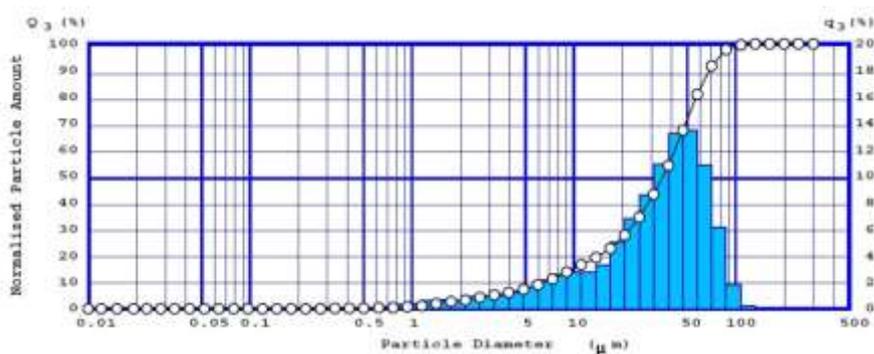
Модифицирование пеностекла посредством введения специальных добавок не только позволяет регулировать его характеристики, но и усилить

поглощающую способность. В качестве такой добавки опробован ильменитовый концентрат, который содержит магнитно активные ядра железа, что обеспечивает взаимодействие с ЭМИ в широком диапазоне частот. Важно подчеркнуть, что ильменит относится к ферритам с гексагональной кристаллической структурой, которые успешно применяются для поглощения излучения в диапазоне сверхвысоких и крайне высоких частот СВЧ и КВЧ [161, 162].

Для получения модифицированного пеностекла использован порошок готового стекла марки СЛ-96, сажа и ильменитовый концентрат ГОК «Ильменит» (г. Томск). Образцы получали по одинаковому режиму вспенивания с выдержкой 15 минут при максимальной температуре 850 °С.

В виду высокого содержания в гранулометрическом составе частиц, размером более 70 мкм, порошок ильменитового концентрата предварительно измельчался в планетарной мельнице «Пульверизетте 6» в течение 15 и 45 мин, анализ гранулометрического состава концентрата (рисунок 5.7) показал, что средний размер частиц концентрата составляет 3 и 50 мкм при активации 15 и 45 минут соответственно. Количество вводимого концентрата изменяли от 0,5 до 1,5 мас. %, влияние добавки оценивали по изменению таких характеристик готового материала как: плотность, механическая прочность и электрофизические показатели.

а)



б)

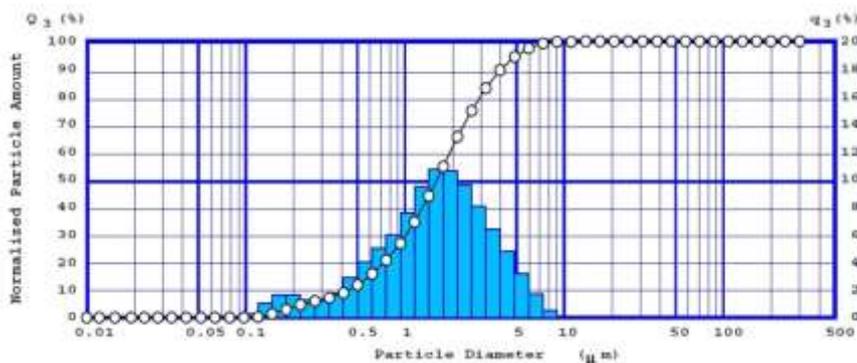


Рисунок 5.7 – Гранулометрический состав ильменитового концентрата активированного в течение: а – 15 мин; б – 45 мин

Установлено, что присутствие ильменитового концентрата в составе пеностекла влияет на физико-механические свойства материала (таблица 5.10). Увеличение количества вводимой добавки с 0,5 до 1,5 % повышает среднюю плотность материала, независимо от размера частиц концентрата. Снижение плотности характерно для образцов с меньшим количеством добавки и при использовании концентрата с меньшим размером зерна. Относительно высокие значения прочности при низкой плотности, объясняются армированием межпоровой перегородки стекольной матрицы частицами концентрата.

Таблица 5.10 – Свойства модифицированного пеностекла

Количество концентрата, мас. %	Средний размер зерен титанового концентрата, мкм	Плотность средняя, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %	Прочность при сжатии, МПа
0,5	50	133	95	1,1
	3	115	95	0,8
1,0	50	138	95	1,3
	3	123	95	0,9
1,5	50	196	92	2,0
	3	137	95	1,5
0	–	180	93	0,9

Исследования электрофизических характеристик модифицированного пеностекла проводились на оборудовании «Центра радиоизмерений ТГУ». Измерения коэффициентов отражения и прохождения ЭМИ пеностекла

осуществляли методом «свободного пространства» на радиоспектроскопе E8363B (фирма Agilent Technologies) в диапазоне 26 – 36 ГГц и на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21 в диапазоне 60 – 260 ГГц.

Для исследования электромагнитного отклика готовились образцы пеностекла в виде плоских плиток размером 30x30 мм<sup>2</sup>, толщиной 220 – 240 мм. Коэффициент поглощения ( $A$ , отн. ед.) рассчитывался по формуле (5.3):

$$A = 1 - R - T \quad (5.3)$$

где  $R$  – коэффициент отражения,  $T$  – коэффициент прохождения.

Экспериментальные данные показали, что с учетом погрешности измерения для всех испытуемых образцов пеностекла коэффициенты отражения близки к нулю, что определяется как его поглощающими свойствами, так и трудно учитываемой рассеивающей способностью диффузной поверхности пеностекла.

Экспериментальные данные показали, что с учетом погрешности измерения для всех испытуемых образцов пеностекла коэффициенты отражения близки к нулю, что определяется как его поглощающими свойствами, так и трудно учитываемой рассеивающей способностью диффузной поверхности пеностекла.

Полученные значения коэффициентов имеют знак минус, что указывает на снижение величины проходящего электромагнитного излучения (таблица 5.11). Учитывая формулу 5.3 и близкое к нулю значение коэффициента отражения, можно считать, что чем меньше коэффициент прохождения, тем выше поглощающая способность материала. Установлено, что наименьшее значение коэффициента прохождения имеет образец пеностекла с добавкой ильменитового концентрата в количестве 1,5 мас. %.

Неоднозначно проявляется влияние количества ильменитового концентрата в составе пеностекла на его поглощающую способность. Очевидно, что на значение коэффициента поглощения, наряду с концентрацией модифицирующей добавки, определенную роль играет макроструктура образца. Высокопористые образцы, имеющие соответственно относительно низкую плотность, отличаются более высокими коэффициентами прохождения

ЭМИ. Так, для образцов с плотностью 115 – 123 – 133 кг/м<sup>3</sup> значения коэффициента прохождения соответственно составляют, (минус дБ/см): 7,7; 9,3; 10,5 (на частоте 26 ГГц) и ряд (минус дБ/см) 8,5 – 10,9 – 15,2 (на частоте 260 ГГц).

На рисунке 5.8 представлены результаты измерений коэффициентов отражения, поглощения и прохождения электромагнитного излучения в диапазоне СВЧ от 26 до 36 ГГц для образцов пеностекла без добавок и пеностекла, содержащего ильменитовый концентрат в количестве 1,5 мас. %. Как видно, коэффициенты отражения для двух образцов практически не отличаются, а значение коэффициента поглощения модифицированного пеностекла в среднем в два раза выше по сравнению с пеностеклом без добавок. Сравнение значений коэффициентов прохождения ( $T$ , отн. ед.) по данным, представленным на рисунках 5.8 и 5.9, показывает, что пеностеклокристаллический материал и пеностекло с ильменитом снижают прохождение ЭМИ в среднем в два раза.

Таблица 5.11 – Коэффициент прохождения пеностекла

Количество ильменита, мас. %	Средний размер зерен ильменита, мкм	Коэффициент прохождения ЭМИ дБ/см на частоте	
		26 ГГц	260 ГГц
0,5	50	-10,5	- 15,2
	3	-7,7	- 8,5
1,0	50	-8,6	- 9,95
	3	-9,3	- 10,9
1,5	50	-5,9	- 7,3
	3	-7,2	- 9,2
0	–	-8,9	- 11,2

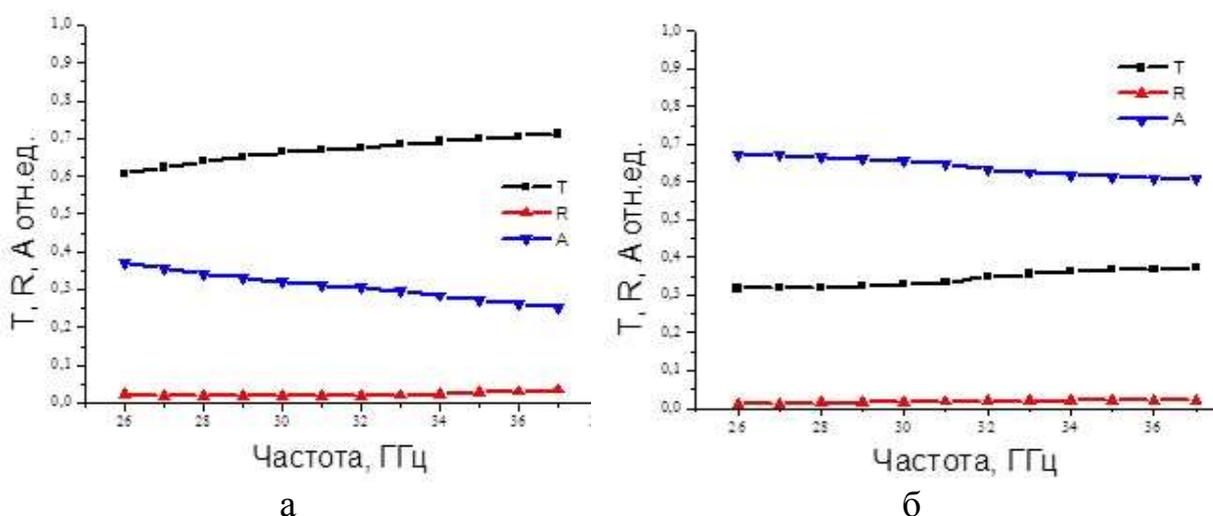


Рисунок 5.8 – Параметры электромагнитного отклика пеностекла (а) и пеностекла, содержащего ильменит 1,5 мас. % (б), коэффициент, отн. ед.:  $T$  – прохождения;  $R$  – отражения;  $A$  - поглощения.

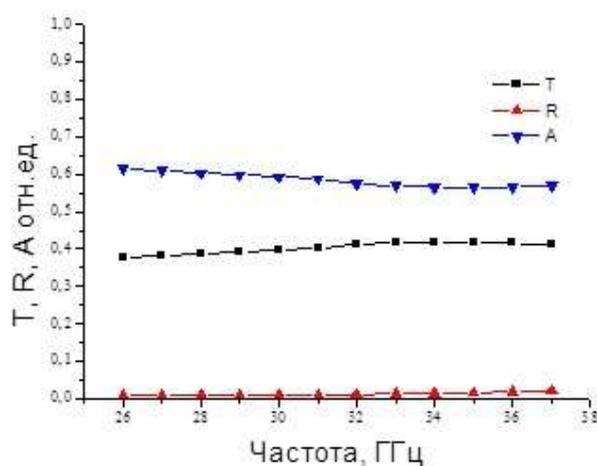


Рисунок 5.9 – Параметры электромагнитного отклика пеностеклокристаллического материала, полученного из гранулята, отн. ед.:  $T$  – прохождения;  $R$  – отражения;  $A$  - поглощения.

Таким образом, поглощение электромагнитной энергии материалом определяется с одной стороны наличием в составе пеностекла сажи и ильменитового концентрата, с другой стороны пористой структурой материала, а именно существованием областей частичного и полного отражения, которые возникают на границе раздела «стекло-пора». Данный вопрос рассмотрен в работе [163], где показано, что радиопоглощающие свойства пеностекла зависят от величины диэлектрической проницаемости стекла, пористости системы и диаметра пор. Автором установлены требования к пеностеклу, эффективно защищающему от ЭМИ: диэлектрическая проницаемость каркаса (стекла)  $\epsilon \geq 6$  отн. ед. ( $\epsilon_{\text{ст}}$

содержимого пор при этом должно стремиться к 1); пористость системы меньше 0,9 отн. ед.; диаметр пор  $d \leq 1,2$  мм.

Вычисленные на основании проведенных измерений электромагнитного отклика величины диэлектрической проницаемости исследуемых образцов (рисунок 5.10) показывают, что этим условиям в большей степени удовлетворяют модифицированное пеностекло и пеностеклокристаллический материал [164].

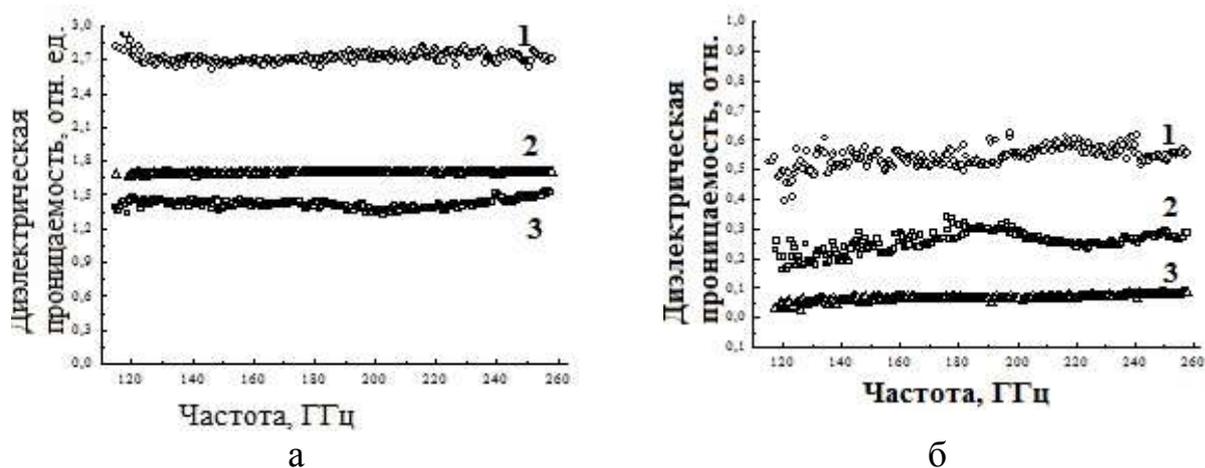


Рисунок 5.10 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости модифицированного пеностекла (1), ПСКМ (2) и пеностекла (3), отн. ед.: а – действительная  $\epsilon'$ ; б – мнимая  $\epsilon''$  составляющие.

Обобщенная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$  является комплексной величиной, где действительная часть  $\epsilon'$  обусловлена деформационной и ориентационной поляризацией, а мнимая часть  $\epsilon''$  характеризует кинетику процесса установления ориентационной дипольной поляризации. С макроскопической точки зрения  $\epsilon''$  – мера диэлектрических потерь, которые представляют собой часть переменного тока, необратимо преобразующуюся в диэлектрике в тепло [165]. Увеличение диэлектрической проницаемости связано с диэлектрической поляризацией, т.е. с образованием в единице объема диэлектрика под действием внешнего электрического поля дипольного момента, направленного вдоль поля.

Таким образом, согласно данным представленным на рисунке 5.10, диэлектрические потери для модифицированного пеностекла и ПСКМ по сравнению с пеностеклом выше в 10 и 4 раза соответственно.

Пеностеклокристаллический материал, полученный из гранулята высокощелочного состава, имеет в отличие от пеностекла без добавок более высокие значения коэффициента поглощения 0,61 и 0,38 отн. ед. (частота 26 ГГц). Данное обстоятельство объясняется тем, что радиопоглощающие свойства зависят от величины диэлектрической проницаемости матрицы материала, величина которой для ПСКМ выше.

Это обусловлено структурными особенностями ПСКМ, а именно, присутствием немостиковых связей Si-O-Si, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Результаты ИК – спектрального анализа пеностекла и пеностеклокристаллического материала показали, что основные отличия наблюдаются в области спектров  $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  и  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  (рисунок 5.11). В пеностеклокристаллическом материале в первой области полоса несколько уширяется, появляется новая  $1088\text{ см}^{-1}$ , которая отсутствует в пеностекле, полученном из стеклобоя, полоса соответствует колебаниям немостиковых связей Si-O-Si. Во второй области появляется поглощение, которое можно отнести к валентным колебаниям ОН-групп. Гидратация кремнекислородного каркаса за счет разрыва силоксановых мостиковых связей приводит к разрыхлению структуры.

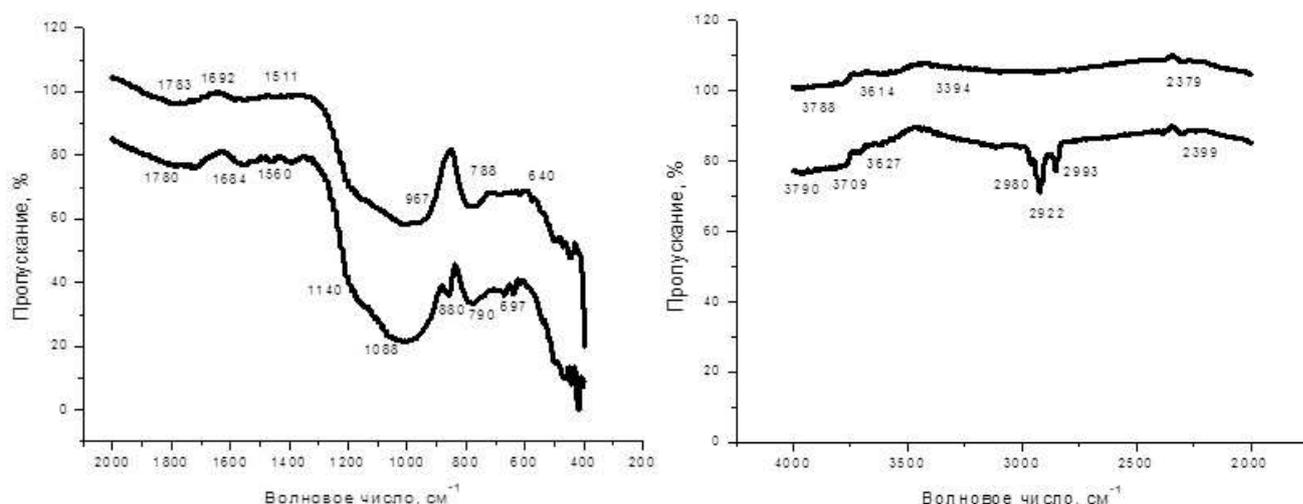


Рисунок 5.11 – ИК спектры пеностекла, полученного из стеклобоя (верхний спектр) и пеностеклокристаллического материала (нижний спектр) в двух диапазонах

Влияние размера частиц модифицирующей добавки на поглощающую способность материала проявляется неоднозначно. Так для малых

концентраций (0,5 %) характерно значительное снижение (в 1,5 раза) коэффициента прохождения во всем исследуемом диапазоне частот, а при увеличении количества концентрата, напротив, наблюдается повышение исследуемого параметра: с уменьшением размера частиц с 50 до 3 мкм коэффициент прохождения увеличивается в среднем в 1,2 раза.

При сравнении поглощающей способности образцов пеностекла из стеклобоя, пеностекла с ильменитом и пеностеклокристаллического материала, полученного на основе кремнеземистого сырья, можно отметить следующее. При близкой плотности модифицированного пеностекла ( $196 \text{ кг/м}^3$ ) и пеностеклокристаллического материала ( $200 \text{ кг/м}^3$ ) значение коэффициентов поглощения в относительных единицах на частоте 26 ГГц составляет 0,66 и 0,61 соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицирование пеностекла малыми добавками ильменитового концентрата улучшает физико-механические характеристики готового материала, а также повышает коэффициент поглощения пеностекла. При этом оптимальной поглощающей способностью обладают образцы пеностекла, модифицированные добавкой ильменита со средним размером частиц 50 мкм в количестве 1,5 %. Для такого материала значение коэффициента поглощения увеличивается в 1,7 раза как на частоте 26 ГГц, так и 260 ГГц по сравнению с пеностеклом без добавок. Наблюдаемые эффекты возникают в процессе взаимодействия электромагнитного излучения с ультрадисперсными частицами остаточного углерода и ильменитового концентрата, а также за счет существования областей частичного и полного отражения, возникающих на границе раздела «стекло-пора».

Полученные характеристики позволяют рекомендовать модифицированное пеностекло и пеностеклокристаллический материал в качестве поглотителя, так как практически отсутствует отражение электромагнитных волн, а падающая энергия поглощается, трансформируясь в тепловую. Применение поглощающего материала в радиодиапазоне высоких и сверхвысоких частот перспективно для решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств

и может быть использовано для безэховых камер и помещений с низким уровнем электромагнитного фона, а также для защиты компьютерных систем обработки информации от несанкционированного доступа и защиты биологических объектов.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. В соответствии с ГОСТ Р МЭК 60068-2-10-2009 образцы исследуемых пеностекольных материалов являются биостойкими и обладают грибостойкостью в отношении плесневых грибов *Aspergillus niger*. После воздействия плесневых грибов степень их роста на образцах является нулевой.

2. Обнаружено отрицательное влияние плесневых грибов на сорбционную влажность пеностекольных материалов. Значение сорбционной влажности образцов после биологического воздействия возрастает, но находится в допустимых пределах, не превышающих 2,5 %. Причем, после воздействия плесневых грибов наименьшее микроповреждение поверхностных слоев межпоровой перегородки наблюдается у ПСКМ, что подтверждается наименьшими значениями сорбционной влажности.

3. По данным ИК – спектроскопии установлено увеличение интенсивности полос поглощения около (960 см<sup>-1</sup>) после воздействия плесневых грибов на образцах модельного состава, что свидетельствует о росте степени деполимеризации структуры стеклофазы. В случае ПСКМ этого не наблюдается, что указывает на более высокую биостойкость материала по отношению к *Aspergillus niger*.

4. Пеностекольные материалы характеризуются незначительной сорбционной способностью по отношению к воде и ее парам, о чем свидетельствуют невысокие значения сорбционной влажности материала, полученные в ходе эксперимента. При этом наименьшими значениями сорбционной влажности обладают материалы, полученные из стеклогранулята – 1,2 % по сравнению с пеностеклом из стеклобоя 4,2 %, что объясняется особенностями строения структуры ПСКМ.

5. ПСКМ являются устойчивыми по отношению к действию воды, причем увеличение кристаллической фазы, но не более 25 % в составе ПСКМ, увеличивает его стойкость к действию воды, о чем свидетельствует снижение

значения рН растворов, полученных при кипячении порошков исследуемых материалов с водой, с 10,52 до 10,2.

6. Испытания на устойчивость к действию агрессивных химических реагентов показали, что ПСКМ, полученный из низкотемпературного стеклогранулята, обладает высокой устойчивостью к кислым и щелочным реагентам, так как значения рН растворов полученных при кипячении порошков ПСКМ в агрессивных растворах, находятся на уровне значений характерных для силикатных стекол. Меньшие потери массы после испытания на кислотостойкость по сравнению с аналогичными показателями щелочестойкости свидетельствуют о том, что ПСКМ является в большей степени устойчивым к кислотам, чем к щелочам.

7. Увеличение кристаллической фазы в составе пеностекельных материалов понижает вероятность коррозионных процессов за счет ASR-реакций протекающих в случае использования ПСКМ в качестве заполнителя бетонов. Высокая устойчивость ПСКМ, полученных из стеклогранулята, с содержанием остаточной кристаллической фазы 15 % объясняется микроразмерностью частиц кристаллической фазы, которая равномерно распределяясь в материале, препятствует реакциям растворения стекла.

8. Коэффициент поглощения электромагнитного излучения (26 – 260 ГГц) увеличивается для пеностеклокристаллического материала в 1,6 раза по сравнению с пеностеклом и приближается к коэффициенту поглощения пеностекла с добавкой ильменита в количестве 1,5 мас. %, что связано с присутствием в межпоровой частиц остаточной кристаллической фазы с дефектной структурой.

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Стеклогранулят, полученный на основе отсеков стекольных песков (дисперсность до 300 мкм) при температурах до 950 °С, обладает повышенным содержанием остаточной кристаллической фазы (более 25 %) и требует дополнительной активации. Стеклогранулят, полученный на основе шиштофа (дисперсность до 40 мкм) и отсеков строительных песков (дисперсность до 90 мкм) при температурах до 950 °С, содержит достаточное количество стеклофазы (более 75 %).

2. Механоактивация отсеков стекольных песков (до 300 мкм) с различным количеством соды ускоряет процессы силикатообразования и обеспечивает содержание стеклофазы в грануляте более 80 % при температуре синтеза  $900 \pm 10$  °С. При совместной активации песка с содой в соотношении 95:5 по массе количество стеклофазы на 5 и 15 % выше по сравнению с активацией одного песка и песка с содой в полном объеме. Механоактивация смеси снижает температуру плавления шихты с 864 до 776 °С, что обусловлено увеличением поверхности контакта частиц песка с содой и образованием высококремнеземистых силикатов, имеющих более низкую температуру плавления (874 °С) по сравнению с мета- и ортосиликатами (плавление 1086 °С и 1118 °С).

3. Стеклогранулят, полученный при температуре 900 °С, на основе шиштофа (дисперсность до 40 мкм), содержит от 80 до 97 % стеклофазы для низкощелочного ( $\text{Na}_2\text{O}$  13 – 16 мас. %) и высокощелочного ( $\text{Na}_2\text{O}$  16 – 20 мас. %) состава соответственно, что обеспечивает пиропластическое состояние композиции при температурах  $840 \pm 20$  °С и создает условия для вспенивания системы.

4. Стеклогранулят, полученный из двухкомпонентной шихты на основе отсеков строительных песков (дисперсность до 90 мкм) с содержанием и дисперсностью менее 90 мкм, содержит необходимое количество стеклофазы 75 % при температуре синтеза 900 °С и вспенивается при температуре  $950 \pm 20$  °С,

что обусловлено повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8 мас.% и пониженным –  $\text{SiO}_2$   $75 \pm 2$  %.

5. Допустимое содержание оксидов железа и алюминия в кремнеземистом сырье пригодном для получения стеклогранулята составляет 11 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 14 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при содержании  $\text{SiO}_2$  не менее 74 мас.%. Количество остаточной кристаллической фазы в грануляте, полученном при температуре  $900$  °С из шихт модельных составов, с повышенным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не превышает 25 % и обеспечивает пиропластическое состояние при температурах  $930 \pm 20$  °С.

6. Отличительной технологической особенностью низкотемпературного ( $850 \pm 50$  °С) синтеза стеклогранулята на основе кварцсодержащего сырья дисперсностью до 300 мкм является стадия механоактивации тугоплавкого компонента с содой, или плавление предварительно спеченной при  $650 - 750$  °С шихты в низкотемпературной плазме. Для трехкомпонентных шихт низкощелочных составов и двухкомпонентных шихт на основе кварцсодержащего сырья (содержание  $\text{SiO}_2$   $75 \pm 2$  %) с повышенным содержанием оксидов алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8 мас.%) синтез гранулята рекомендуется осуществлять с применением низкотемпературной плазмы.

7. Температура вспенивания смеси из гранулята высокощелочного состава с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  16 – 20 мас. %, в среднем на  $35 \pm 5$  °С ниже по сравнению с низкощелочным составом, содержащим  $\text{Na}_2\text{O}$  13 – 16 мас. %, что связано с более низким значением вязкости гранулята. При вспенивании гранулята на основе шихтофа необходимо введение дополнительного окислителя ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  в количестве 1 мас. %). Температура вспенивания смеси из гранулята на основе строительных песков смещается в более высокую область ( $950$  °С), что обусловлено низким содержанием стеклофазы в грануляте (75 мас. %) и ее высокой вязкостью (значение модуля вязкости 1,8).

8. Пеностеклокристаллический материал, полученный на основе механоактивированного кварцсодержащего сырья (синтез гранулята  $850 \pm 50$  °С) характеризуется пониженной плотностью ( $220 - 280$  кг/см<sup>3</sup>) и повышенным по

сравнению с пеностеклом коэффициентом поглощения, на основе кремнеземистого сырья с аморфной составляющей (синтез гранулята  $850 \pm 20$  °С) повышенной плотностью ( $310 - 400$  кг/см<sup>3</sup>) и прочностью ( $4,2 - 4,8$  МПа), на основе кварцсодержащего сырья (синтез гранулята в плазме) пониженной плотностью (до  $170$  кг/м<sup>3</sup>), на основе не активированного кварцсодержащего сырья повышенной плотностью ( $580 - 600$  кг/см<sup>3</sup>) и прочностью ( $5,3 - 5,4$  МПа).

9. Пеностеклокристаллический материал обладает более высокой химической устойчивостью по отношению к реагентам с рН менее 7 и меньшим значением сорбционной влажности (в 3,5 раза ниже) по сравнению с пеностеклом, что обусловлено присутствием в межпоровой перегородке кремнеземсодержащей кристаллической фазы. Потери массы образцов после обработки в кислой и щелочной среде составляют от 1 до 10 % для пеностекла и от 1 до 8 % для пеностеклокристаллического материала соответственно.

10. Коэффициент поглощения электромагнитного излучения (26 – 260 ГГц) увеличивается для пеностеклокристаллического материала в 1,6 раза по сравнению с пеностеклом и приближается к коэффициенту поглощения пеностекла с добавкой ильменита в количестве 1,5 мас. %, что связано с присутствием в межпоровой перегородке частиц остаточной кристаллической фазы с дефектной структурой.

11. Пеностеклокристаллический материал более устойчив по сравнению с пеностеклом к плесневым грибам *Aspergillus niger*, действие которых связано с разрушением поверхности и ростом сорбционной способности материала, что подтверждается данными ИК – спектроскопии и увеличением сорбционной влажности после воздействия мицелиальной среды в три раза для пеностекла и в два раза для пеностеклокристаллических материалов.

**Список литературы**

1. Китайгородский, И. И. Пеностекло / И. И. Китайгородский, Т. Н. Кешишян. — Москва: Промстройиздат, 1953. — 78 с.: ил. — Библиогр.: с. 79.
2. Демидович, Б. К. Производство и применение пеностекла / Б. К. Демидович. — Минск: Наука и техника, 1972. — 304 с.: ил. — Библиогр.: с. 291-299.
3. Шилл, Ф. Пеностекло. — М.: Стройиздат, 1965. — 308с.
4. Vancea, C. Glass foam from window panes and bottle glass wastes / C. Vancea, I. Lazău // Cent. Eur. J. Chem. — 2014. — Vol.12(7). — P. 804 – 811.
5. Llaudis, A. Foaming of flat glass cullet using  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{MnO}_2$  powders / A. S. Llaudis, M. J. O. Tari, F. J. G. Ten, E. Bernardo, P. Colombo // Ceramics International. — 2009. — Vol. 35. — P. 1953 – 1959.
6. Fernandes, H.R. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents / H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira / Ceramics International. — 2009. — Vol.35. — P. 229 – 235.
7. Tulyaganov, D.U. Preparation and characterization of high compressive strength foams from sheet glass / D.U. Tulyaganov, H.R. Fernandes, S. Agathopoulos, J.M.F. Ferreira / Journal of Porous Materials. — 2006. — Vol.13. — P. 133 – 139.
8. Пат. 2 459 769 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00. Шихта для изготовления пеностекла / М. П. Зайцев, В.И. Лоскутов, Заявлено 24.09.2010. Опубликовано 27.08.2012. Бюл. № 24. — 9 с.
9. Lakov, L. Composition, synthesis and properties of insulation foam glass obtained from packing glass waste / L. Lakov, K. Toncheva, A. Staneva, T. Simeonova, Z. Pcheva // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. — 2013. — Vol. 48(2) — P.125 –129.
10. Васюков, В.В. Утилизация автомобильного стекла с получением пеностекла / В.В. Васюков, С.В. Карманова // Строительные материалы. — 2012. — №7. — С. 103 – 106.
11. Mucsi, G. Physical Characteristics and Technology of Glass Foam from Waste Cathode Ray Tube Glass / G. Mucsi, B. Cs. Yke, M. Kertész, and L. Hoffmann //

- Hindawi Publishing Corporation Journal of Materials. – 2013. – Vol. 5. – P. 15 – 22.
12. Yota, P. G. Characterization of lead, barium and strontium leachability from foam glasses elaborated using waste cathode ray-tube glasses / P. G. Yota, F.O. Méarb // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol.185. – P. 236 – 241.
  13. Bernardo, E. Glass foams from dismantled cathode ray tubes / E. Bernardo, F. Albertini // Ceramics International. – 2006. – Vol. 32 – P. 603–608.
  14. Fernandesa, H. R. The use of eggshellsto produce Cathode Ray Tube (CRT) glassfoams H. R. Fernandesa, F. Andreolab, L. Barbierib, I. Lancellottib, M. J. Pascualc, J. M.F. Ferreiraa. // Ceramics International.– 2013. – Vol. 39. – P. 9071–9078.
  15. Mear, F. Characterisation of porous glasses prepared from Cathode Ray Tube (CRT) / F. Mear, P. Yot, M.Cambon, R. Caplain, M. Ribes // Powder Technology. – 2006. – Vol.162. – P. 59 – 63.
  16. Petersen R.R. Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as foaming agent on dynamics and structure of foam glass melts / R. R. Petersen, J. Königa, M. M. Smedskjaer, Y. Z. Yue // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014– Vol. 400. – P.1–5.
  17. König, J. Influence of the glass–calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass / J. König, R.R. Petersen, Y.Z. Yue // J. Eur. Ceram. Soc. –2014. – Vol. 34. – P. 1591.
  18. Эйдукиявичус, К.К. Применение стеклобоя различного химического состава для производства пеностекла / К.К. Эйдукиявичус, В.Р. Мацейкене, В.В. Балкявичюс, А.А. Шпокаускас, А.А. Лаукайтис, Л. Ю. Кунскайте // Стекло и керамика. – 2004. №3 – С. 12 – 15
  19. Кетов, А. А. Нанотехнологии при производстве пеностеклянных материалов нового поколения / Нанотехнологии в строительстве: научный интернет журнал. – 2009. – №3. – С. 15 – 23.
  20. Пат. 2 361 829 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностекла / Верещагин В. И., Казьмина

- О. В., Абияка А. Н. Заявлено 21.05.2007. Опубликовано 20.07.2009. Бюл. № 20. – 5 с.
21. Пат. 2 491 238 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Способ подготовки шихты для изготовления стеклогранулята для пеностекла / Ефременков В. В., Манеевич В. Е., Субботин Р. К., Никифоров Е. А. Заявлено 24.08.2011. Опубликовано 27.08.2013. Бюл. № 24. – 9 с.
22. Иванов, К.С. Диатомиты в технологии гранулированного пеностекла / К.С. Иванов, С.С. Радаев, О.И.Селезнева // Стекло и керамика. – 2014. – № 5. – С. 15 – 19.
23. Использование горных пород для получения пеностекла / Б. Е. Жакипбаев, Ю.А. Спиридонов, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2013. – №4. – С. 47 – 50.
24. Пат. 2 490 219 Российская Федерация, МПК С03В 19/08. Способ изготовления пеностекла / Казанцева Л. К., Железнов Д. В. Заявлено 27.02.2012. Опубликовано 20.08.2013. Бюл. № 23. – 7 с.
25. Пат. 2 470 879 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Пеностекло на основе шлака ТЭС / Смолий В. А., Яценко Е. А., Косарев А. С. Заявлено 03.05.2011. Опубликовано 27.12.2012. Бюл. № 36. – 6 с.
26. Пат. 2 515 520 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Гранулированное пеношлакостекло / Смолий В. А., Яценко Е. А., Косарев А. С., Гольцман Б.М. Заявлено 10.09.2012. Опубликовано 10.05.2013. Бюл. № 13. – 5 с.
27. Минько, Н.И. Стеклокристаллическое пеностекло из шлаков / Н.И. Минько, А.И. Кузьменко // Стекло мира. – 2011. – № 3. – С. 78 – 79.
28. Geetha, S. Properties of sintered low calcium bottom ash aggregate with clay / S. Geetha, K. Ramamurthy // Construction and Building Materials. – 2011. – Vol. 25 – P. 2002 – 2013.
29. Chen, B. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content / B. Chen, Z. Luo, A. Lu. // Materials Letters. – 2011. – Vol. 65. – P.3555–3558.

30. Kourti I., Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from lignite coal fly ash and recycled glass / I.Kourti, C. R. Cheeseman // Resources, Conservation and Recycling. – 2010. – Vol. 54. – P. 769–775.
31. Яценко, Е.А. Влияние условий синтеза на структуру и свойства пеношлакостекла / И.С. Грушко, Е.А. Яценко // Saarbrucken : LAPLAMBERT Academic Publishing GmbH&Co. KG. –2014. – 83 с.
32. Грушко, И.С. Оптимальные параметры температурно-временного режима синтеза шлакопеностекла с применением математического моделирования / Грушко И.С., Е.А. Яценко, А.П. Зубехин, В.С. Пузин // Стекло и керамика. – 2014. – № 12. – С. 12 –14.
33. Кузнецова, Н.А. Конструкционно-теплоизоляционный материал на основе золошлаковых отходов ТЭС/ Н.А. Кузнецова, О.В. Казьмина // Новые огнеупоры. – 2011. – № 3.– С. 51 – 52.
34. Пат. 2 424 999 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Стекло для получения пеностекла (варианты) / Бурученко А. Е., Середкин А. А. Заявлено 26.01.2010. Опубликовано 27.07.2011. Бюл. № 21. – 5 с.
35. Пат. 2 487 842 РФ МПК С03С 11/00 Шихта для изготовления пеностекла / Щепочкина Ю.А. Заявлено 29.12.2011. Опубликовано 20.07.2013. Бюл. № 20. – 3 с.
36. Пат. 2 484 029 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Сырьевая смесь для изготовления пеностекла / Верещагин В. И., Казьмина О. В., Абияка А. Н. Аверкова А.В., Кузнецова Н. А. Заявлено 22.07.2009. Опубликовано 10.04.2011. Бюл. № 10. – 5 с.
37. Пат. 2 478 587 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ получения пеностекла и шихта для его изготовления / Лотов В. А., Кутугин В. А. Заявлено 07.07.2011. Опубликовано. 10.04.2013. Бюл. № 10. – 6 с.
38. Liao, Y.C. Glass foam from the mixture of reservoir sediment and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / Y.C. Liao, C.Y. Huang // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – P.4415–4420.

39. ГОСТ 22551-77 Песок кварцевый, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1997. – 16 с.
40. Маневич, В.Е. Подготовка пенообразующей смеси для получения пеностекла на основе диатомита / В.Е. Маневич, Е.А. Никифоров, А.В. Мешков, Н.А. Сенник, Р.К. Субботин // Строительные материалы. – 2012 – №7. – С.100-102.
41. Спиридонов, Ю.А. Проблемы получения пеностекла / Ю.А. Спиридонов, Л.А. Орлова // Стекло и керамика. – 2003. – №10. – с. 10 –11.
42. Abbasi, S. The Effects of  $Fe_2O_3$  and  $Co_3O_4$  on Microstructure and Properties of Foam Glass from Soda Lime Waste Glasses / S. Abbasi, S. M. Mirkazemi, A. Ziaee, M. S. Heydari // Glass Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 40, № 2. – P. 173–179.
43. Яшуркаев, Т.В. Рациональные режимы в технологии пеностекла на основании моделирования процесса термообработки / дис. ... канд. тех. наук: 05.17. 11 / Яшуркаев Тимур Владимирович. – Белгород, 2007. – 174 с.
44. Пат. 2 266 874 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для изготовления пеностекла / Балясников В.И., Кириченко С.Э., Шутов А.И., Заявлено 24.08.2011. Опубликовано 27.08.2013. Бюл. № 24. – 7 с.
45. Патент 2 291 125 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для получения пеностекла / Баранов Е.В., Шелковникова Т.И., Гавриленков А.М., Матющенко И.Н., Желтухина А.А., Никулина Е.Ю. Заявлено 28.12.2004. Опубликовано 10.01.2007. Бюл. № 1. – 4 с.
46. Bernardo, E. Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams / E. Bernardo, R. Cedro, M. Florean, S. Hreglich // Ceramics International. – Vol. 200733. – P. 963–968.
47. Дамдинова, Д.Р. Пеностекло как основа для получения облицовочных материалов с регулируемой поровой структурой / Д.Р. Дамдинова, В.Е. Павлов, Э.М. Алексеева // Строительные материалы. – 2012. – № 1. – С. 44 – 45.

48. Лотов, В.А. Управление процессами поризации термопеносиликатных изделий на основе жидкого стекла / В.А. Лотов, В.А. Кутугин, В.В. Ревенко // Стекло и керамика. – 2009. – №11. – С. 19 – 22.
49. Лотов, В.А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций / В.А. Лотов, В.А. Кутугин // Стекло и керамика. – 2008. – №1. – С. 6 –10.
50. Верещагин, В.И. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов / В.И. Верещагин, Л.П. Борило, А.В. Козик // Стекло и керамика. – 2002. – №9. – С. 26– 28.
51. Маневич, В.Е. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение / В.Е. Маневич, К.Ю. Субботин, В.В. Ефременков, под ред. Маневича В.Е. – М. : РИФ «Стройматериалы», 2008. – 224 с.
52. Казьмина, О.В. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, Б.С. Семухин, А.Н. Абияка // Стекло и керамика. – 2009. – № 10. – С. 5 – 8.
53. Казьмина, О.В. Температурные режимы получения гранулята для пеностеклокристаллических материалов в зависимости от состава шихты / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка, А.В. Мухортова, Ю.В. Поплетнева // Стекло и керамика. – 2009. – № 5. – С. 26 – 29.
54. Крашенинникова, Н.С. Влияние способа подготовки стекольных шихт на процесс варки стекла / Н. И. Крашенинникова // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 308. – № 2. – С. 179 – 182.
55. Волокитин Г.Г. Физико-химические процессы, протекающие при плазмохимическом синтезе силикатных расплавов / Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, А. А. Заяц // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – №3. – С. 106 – 108.
56. Абзаев, Ю.А. Исследования по использованию плазменной технологии при получении кварцевой керамики. Часть 1: анализ кварцевого песка / Ю.А.

- Абзаев, Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, В. В. Шеховцов // Вестник ТГАСУ. – 2014. – № 5 (46). – 106 – 111.
57. Скрипникова, Н.К. Процессы, протекающие при плазмохимическом синтезе тугоплавких силикатных материалов / Н.К. Скрипникова, В.И.Отмахов, О.Г. Волокитин // Стекло и керамика. – 2010. – №1. – С. 19–21.
58. DE102005016163 A1. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schaumglas / W. Frank. Заявлено 7.04.2005. Опубликовано 12.10.2006.
59. Пат. 2417170 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностекла Бессмертный В. С., Симачёв А. В., Пучка О. В., Дюмина П. С., Маслов А. А., Степанова М. Н. Заявлено 11.02.2009. Опубликовано. 20.08.2010 Бюл. № 23. – 6 с.
60. Пат. 2 513 809 Российская Федерация, МПК С03В 19/08 Способ получения вакуумного пеностекла / Ситников А.С., Андриенко О.С, Васильева О.Л., Сухорукова П. В. Заявлено 07.08.2012. Опубликовано 20.04.2014, Бюл. № 11. – 6 с.
61. Пат. 2 451 644 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ получения конструкционно-теплоизоляционного пеностекла / Корсаков А. П., Корсаков П. А., Корсаков А. А., Земсков А. В., Чумаков И. Р., Метлюшкина Е. С. Заявлено 22.10.2010. Опубликовано 27.05.2012. Бюл. №15. – 9 с.
62. Пат. 2 463262 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Способ получения пеностекла/ Ким Сен Гук. Заявлено 02.03.201. Опубликовано 10.10.2012. Бюл. № 28. – 7 с.
63. Пат. 2 490 234 Российская Федерация, МПК С04В 41/50, С04В 28/04, С04В 111/20. Состав теплоизоляционной штукатурной смеси / Усатова Т. А., Калинин А. Ю., Кескинов А. Л., Голунов С. А., Бабаян И. С., Талецкая Т. В., Авдеев В. А. Заявлено 06.02.2012. Опубликовано 20.08.2013. Бюл. № 23. – 8 с.

64. Пат. 2 443 644 Российская Федерация, МПК C03C 11/00, C03B 19/08. Способ изготовления армированного пеностекла / Казанцева Л.К. Заявлено 15.09.2010. Опубликовано 27.02.2012. Бюл. № 6. – 7 с.
65. Пат. Российская Федерация, МПК C03C11/00. Сырьевая смесь для изготовления пеностекла Щепочкина Ю. А. Заявлено 14.10.2008. Опубликовано 27.12.2009. Бюл. № 36. – 3 с.
66. Казьмина, О.В. Пеностеклокристаллические материалы на основе природного и техногенного сырья : монография / О. В. Казьмина, В. И. Верещагин, А. Н. Абияка. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 246 с.:
67. Апкарьян, А. С. Фильтрующий материал для очистки питьевой воды от железа и марганца на основе пеностеклокерамики / А. С. Апкарьян, Т. А. Губайдулина, Каминская О. В // Стекло и керамика. – 2014. – №11 с. 41–46.
68. Пат. 2 443 645 644 Российская Федерация, МПК C03C 11/00. Шихта для изготовления пеностекла с радиационно-защитными свойствами / Казанцева Л.К. Заявлено 16.08.2010. Опубликовано 27.02.2012. Бюл. № 6. – 6 с.
69. Пат. 2 425 776 Российская Федерация, МПК B63B 3/13, B32B 17/06, C03C 11/00 Водонепроницаемый прочный корпус подводного аппарата из стеклометаллокомпозита / Пикуль В.В. Заявлено 12.04.2010. Опубликовано 10.08.2011. Бюл. № 22. – 6 с.
70. Пат. 2 388 635 Российская Федерация, МПК B61K 3/02, F16N 11/00, C10M 169/04, C10N 50/08. Смазочный стержень / Майба И. А., Кирюшкин А. В., Щербак П. Н., Вялов С. А., Данилейко Д. А., Глазунов Д. В. Заявлено 20.11.2009. Опубликовано 10.05.2010. Бюл. № 13. – 7 с.
71. Park, K.Y. Fabrication and electromagnetic characteristics of electromagnetic wave absorbing sandwich structure / K.Y. Park, S.E. Lee, C. G. Kim, J.H. // Composites Science and Technology. – 2006. – Vol. 66. – P. 576–584.
72. Chen, L. The influence of carbon nanotube aspect ratio on the foam morphology of MWNT/PMMA nanocomposite foams / L. Chen, R. Ozisik, L. S. Schadler // Polymer. – 2010. – Vol. 51. – P. 2368 – 2375.

73. Feng, Y. Preparation and characterization of carbonyl iron/glass composite absorber as matched load for isolator / Y. Feng, Y. Li, T. Qiu. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324. – P. 3034 – 3039.
74. Choi, I. Radar absorbing sandwich construction composed of CNT, PMI foam and carbon/epoxy composite / I. Choi, J. G. Kim, I. S. Seo, D. G. Lee. // *Composite Structures*. 2012. – Vol. 94. – P. 3002 – 3008.
75. Inagaki, M. Chapter 9 – Carbon Foams / M. Inagaki // *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. – 2014. – P. 189–214.
76. Zheng, Q. Hierarchical lattice composites for electromagnetic and mechanical energy absorptions / Q. Zheng, H. Fan, J. Liu, Y. Ma, L. Yang. // *Composites Part B: Engineering*. – 2013. – Vol. 53. – P. 152 – 158.
77. Chen, K. Study on microwave absorption properties of metal-containing foam glass / K. Chen, X. Li, D. Lv, F. Yu, Z. Yin, T. Wu // *Materials Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 176. – P. 1239– 1242.
78. Пат. 2375793 Российская Федерация, МПК H01Q17/00. Материал для поглощения электромагнитных волн и способ его изготовления / Гуревич Л.Е., Куликов А. В. Николаичев Б. А. Заявлено 20.10.2008. Опубликовано 10.12.2009. Бюл. № 34. – 8 с.
79. Крашенинникова, Н. С. Использование кварцевого песка туганского месторождения в технологии тарного стекла / Н. С. Крашенинникова, И. В. Фролова // *Известия ТПУ*. – 2004. Т. 307. – №4. – С. 113 – 116.
80. Официальный сайт ОАО ТГОК «Ильменит» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.ilmenite.ru>.
81. Рихванов, Л.П. Циркон-ильменитовые россыпные месторождения – как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона / Л.П. Рихванов, С.С. Кропанин, С.А. Бабенко, А.И. Соловьев, В.М. Советов, Т.Ю. Усова, М.А. Полякова. Кемерово: ООО «Сарс». – 2001. – 214 с.
82. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминий-содержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер— М.: «Наука», 1982. – 208 с.

83. Суворова, О.В. Утилизация горнопромышленных отходов Кольского полуострова с получением гранулированного пористого материала / О.В. Суворова, Н.К. Манакова // Экология промышленного производства. –2014. –№1. – С.2 – 5.
- 84.ГОСТ 5100-85 Е Сода кальцинированная техническая. – М. : Издательство стандартов, 2002. – 27с.
- 85.ГОСТ 23672-79 Доломит для стекольной промышленности. Технические условия. – М. : Издательство стандартов, 1987. – 14с.
- 86.ГОСТ 19607-74 Каолин обогащенный для химической промышленности. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 6 с.
- 87.ГОСТ 19608-84 Каолин обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей. Технические условия. –М.: Издательство стандартов, 1984. – 12 с.
- 88.ГОСТ 21286-82 Каолин обогащенный для керамических изделий. Технические условия. –М.: Издательство стандартов, 1998. – 6 с.
- 89.ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия. –М.: Издательство стандартов, 1989. – 15 с.
- 90.Иванова, В.П. Термический анализ минералов и горных пород. / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина. — Ленинград : Недра, 1974. – 399 с.
- 91.Уэндландт, У.Термические методы анализа : пер. с англ. / У. У. Уэндландт. — Москва: Мир, 1978. – 526 с.
- 92.Бобкова, Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : учебник / Н. М. Бобкова. — Минск: Высшая школа, 2007. — 301 с.
- 93.Миркин, Л. И.. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин; Под ред. Я. С. Уманского. — Москва: Физматлит, 1961. – 863 с.
94. Горшков ,В.С. Методы физико-химического анализа вязущих веществ : учебное пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – Москва: Высшая школа, 1981. – 334 с.

95. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия : пер. с англ. / А. Смит. — Москва: Мир, 1982. — 327 с.
96. Накомото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений : пер. с англ. / К. Накомото. — М.: Мир, 1991. — 536 с.
97. Хюлст, Г. Рассеяние света малыми частицами : пер. с англ. / Г. Хюлст, под ред. Т. В. Водопьяновой. — М.: ИИЛ, 1961. — 536 с.
98. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами : пер. с англ. / К. Ф. Борен, Д. Р. Хафмен. — Москва: Мир, 1986. — 660 с
99. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. : пер. с англ. / С. Брунауэр; под ред. Н. Н. Дубинина. Т. 1: Физическая адсорбция. — Москва: Иностранная литература, 1948. — 784 с
100. Полторацк, О.М. Термодинамика в физической химии : учебник для вузов / О. М. Полторацк. — М.: Высшая школа, 1991. — 318 с.
101. Карнаухова, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухова — Новосибирск: Наука, 1999. — 470 с.
102. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : пер. с англ. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, под ред. В. И. Петрова. — М.: Мир, 1984. Кн. 1. — 1984. — 303 с.
103. Грена, Дж.Дж. Основы аналитической электронной микроскопии / Дж.Дж. Грен, Дж.И. Гольдштейн, Д.К. Джой, А.Д. Ромиг / М.: Металлургия, 1990. — 584 с.
104. СЕРИЯ OPTIMA 7100 DV/ 7200 DV /7300DV/ 7300V. Руководство пользователя : пер. с англ. / Е.П. Серебрянский, А.П. Баюнов.// Copyright © Perkin Elmer, Inc.— 2008. — P.230
105. Томпсон, М. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой : пер. с англ. / М. Томпсон, Д. Н. Уолш; под ред. В. Б. Белянина. — Москва: Недра, 1988. — 288 с.

106. ГОСТ 9758-2012 Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний. – М. : Стандартинформ, 2014. – 67 с.
107. ГОСТ 7076-99 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. – М. : Стандартинформ, 2000. – 27 с.
108. ГОСТ 17177-94 Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний. – М. : Издательство стандартов, 1996. – 40 с.
109. ГОСТ 24816-81 Материалы строительные. Метод определения сорбционной влажности. – М. : Издательство стандартов, 1988 – 7 с.
110. Пат. на полезную модель № 77443, Российская Федерация. Устройство для определения температуры размягчения и оценки вязкости материалов / Казьмина О.В, Абияка А.Н, Верещагин В.И. Заявлено 10.09.2007. Опубликовано 20.10.2008.
111. Пат. на полезную модель № 74215 / Абияка А.Н., Казьмина О.В., Верещагин В.И. Устройство для определения прочности гранулированного материала. – Заявлено 3.03.2007. Опубликовано 20.06.2008.
112. Лесовик, Р.В. К проблеме использования техногенных песков для производства мелкозернистых бетонов и изделий на их основе / Р. В. Лесовик // Строительные материалы. – 2007. – № 9. – С. 13 – 15.
113. ГОСТ 8736-93 Песок для строительных работ Технические условия. –М. : Стандартинформ, 2006. – 14 с.
114. Казьмина, О.В. Оценка составов и компонентов для получения пеностеклокристаллических материалов на основе алюмосиликатного сырья / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Стекло и керамика. – 2009. – № 3. – С.6–8.
115. Маневич, В. Е. Расширение базы стекольных песков на основе некапиталлоемких технологий / В.Е. Маневич, К.Ю. Субботин, В.В. Ефременков, Н.М. Гончарова, А.А. Шиманов, В.А. Фишер // Стекло и керамика. – 200. – № 11. – с. 11–13

116. Парюшкина, О.В. Перспективы освоения обских аллювиальных и водораздельных песков Западной Сибири / О.В. Парюшкина, Н.А. Мамина, В.Н. Кизеяров // *Стекло и керамика*. – 2000. – № 9. – с. 38–42.
117. Лотов, В. А. Получение пеностекла на основе природных и техногенных алюмосиликатов / В. А. Лотов // *Стекло и керамика*. – 2011. – № 9. – с. 34–37.
118. *Душкина, М.А.* Оценка пригодности песков с повышенным содержанием совместно присутствующих  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  для получения пеностеклокристаллических материалов / Душкина М. А. // *Материалы XX Международной конференции студентов и молодых ученых «Современная техника и технология»*. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – с. 25–26. [
119. Матвеев, М.А. Расчеты по химии и технологии стекла : справочное пособие / М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Б. Н. Френкель. – М.: Стройиздат, 1972. — 240 с
120. Лешина, В.А. Использование коэффициента аниона при проектировании стеклокристаллических материалов / В.А. Лешина, Г.В. Катаева // *Стекло и керамика*. – 2003. – №6. С.7–8.
121. Ермоленко Н.Н. Химическое строение и некоторые свойства оксидных стекол // *Стеклообразное состояние. Труды 8 вс. совещания*. Л.: Наука, 1988. – с. 132–139.
122. Павлушкин, Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н. М. Павлушкин. – Москва: Стройиздат, 1983. – 432 с.
123. Казьмина, О.В. Использование дисперсных отсевов строительных песков для получения пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, С.Н. Волланд, *М.А. Душкина*, В.И. Верещагин // *Строительные материалы*. – 2014. – №1–2. – с. 93–97.
124. *Dushkina, M.A.* Use of Byproducts of Acidic Processing of Aluminium – bearing Raw Materials in Production of Heat Insulating Materials / М.А. Dushkina, O.V. Kazmina // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 10. – P.525–529.

125. Volland, S. Recycling of sand sludge as a resource for lightweight aggregates / S. Volland, O. Kazmina, V. Vereshchagin, *M. Dushkina* // Construction and Building Materials. – 2014. – Vol. 52. – P.361–365.
126. Ходаков, Г. С. Физика измельчения / Г. С. Ходаков. – М.: Наука, 1972. – 307 с.
127. Шипалов, Ю. К. Влияние измельчения стеклосырья в мельницах ударно-отражательного действия на свойства порошков / Ю. К. Шипалов, А. К. Осокин, А. М. Гусаров, С. Е. Туманова // Стекло и керамика. – 1998. – №11. – С. 15 – 19.
128. Хинт, Й. Об основных проблемах механической активации / Й. Хинт. – Таллин, 1977. – 14 с.
129. Авакумов, Е.Г. Механические методы активации процессов / Е. Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
130. Жерновский, И.В. Структурные преобразования кварцевого сырья при механоактивации / И.В. Жерновский, В.В. Строкова, А. И. Бондаренко, Н.И. Кожухова, К. Г. Соболев // Строительные материалы. – №10. – 2012. – С. 56 – 58.
131. Солинов, В.Ф. Н.Ю. Михайленко, Т.Б. Шелаева Синтез стронцийалюмосиликатного ситалла с применением механической активации шихты / В.Ф. Солинов, Н.Ю. Михайленко, Т.Б. Шелаева // Стекло и керамика. – 2014. – №10. – С. 17 – 20.
132. Казанцева, Л. К. Пеностекло из механоактивированных бедных цеолитсодержащих пород / Л. К. Казанцева, Т.С. Юсупов, Т.З. Лыгина, Л.Г. Шумская, Д.С. Цыплаков // Стекло и керамика. – 2013. – №10. – С. 18 – 22.
133. Казьмина, О.В. Перспективы использования тонкодисперсных кварцевых песков в производстве пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Стекло и керамика. – 2008. – № 9. – С. 28 – 30.
134. Официальный сайт компании «Активатор» / [Электронный ресурс]: <http://www.activator.ru>

135. Соломатов, В.И. Биологическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.
136. Ерофеев, В.Т. Влияние старения вяжущих на их биологическую стойкость / В.Т. Ерофеев, А.Д. Богатов, С.Н. Богатова. //Известия КазГАСУ. – 2010. – № 2 (14). – С. 213 – 217.
137. Соломатов, В.И. Биологическое сопротивление бетонов / В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, М.С. Фельдман // Известия вузов. Строительство. – 1996. – №8. – С. 44 – 48.
138. Огрель, Л.Ю. Биостойкость минеральных наполнителей строительных композиционных материалов / Л.Ю.Огрель, Р.В. Лесовик, О.В. Дорогова, А.В. Грабазей // Строительные материалы. – 2007 – №8. – с. 52 – 53.
139. Мананков, А. В. Биокоррозия силикатных материалов / А. В. Мананков, Ю. Н. Фатыхова // Экология промышленного производства. – 2007. – С. 16–22
140. Лугаускас, А.Ю. Микроскопические грибы как агенты биоповреждений / А.Ю. Лугаускас // Химические средства защиты от биокоррозии. – Уфа, 1980. – С. 9 – 14.
141. Нетрусов, А. И. Микробиология : учебник / А. И. Нетрусов, И. Б. Котова. – М. : Академия, 2006. – 352 с.
142. ГОСТ 9.049-91 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – М. : Издательство стандартов, 1994. – 15 с.
143. ГОСТ Р МЭК 60068-2-10-2009 Испытания на воздействие внешних факторов. Часть 2-10. Испытания. Испытание J и руководство: Грибостойкость. – М.: Стандартиформ, 2010 –23с.
144. Анфилогов, В.Н. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н.Быков, А.А. Осипов. М.: Наука, 2005.– 357 с.

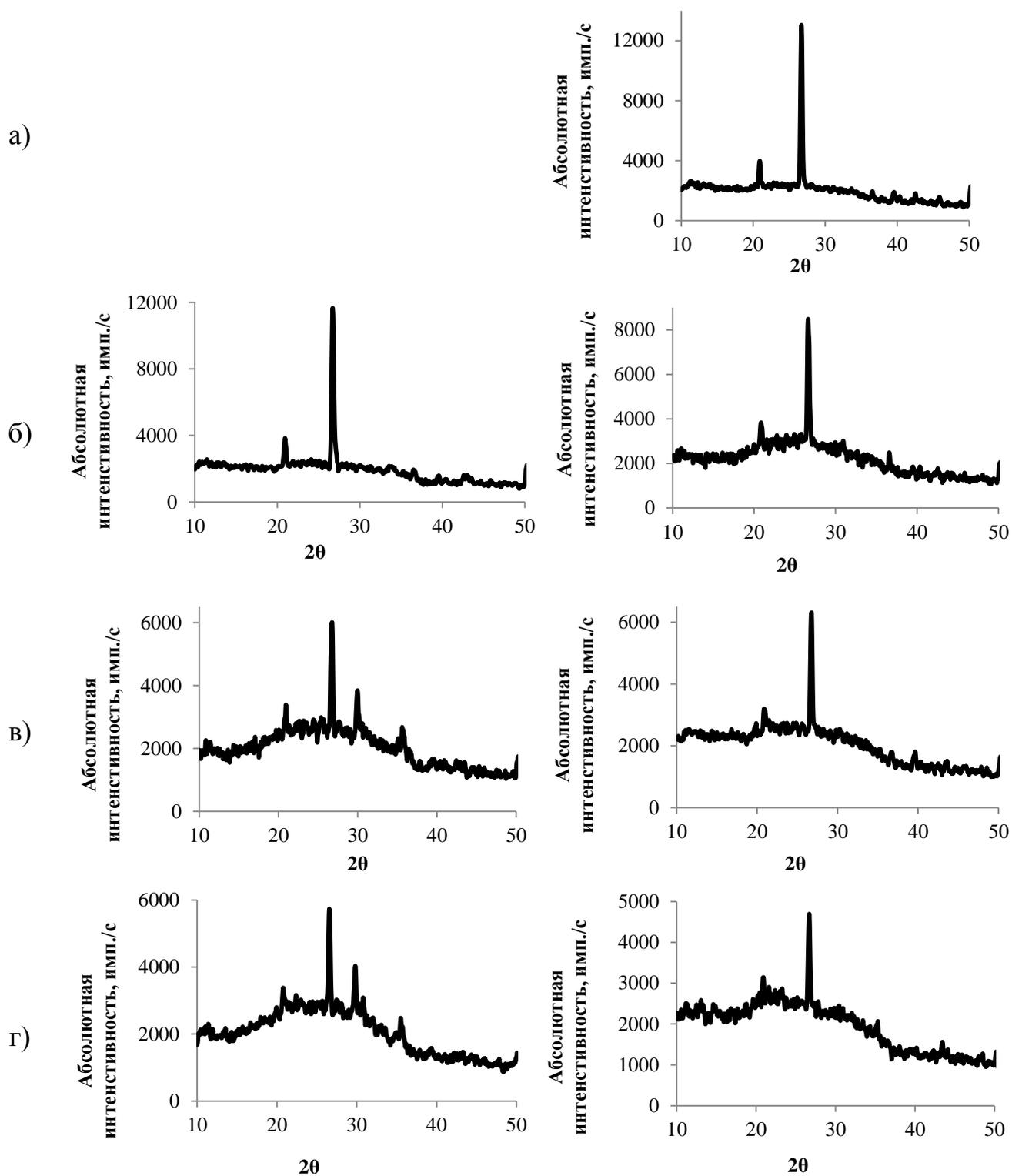
145. Власов, А.Г. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / А.Г. Власов, В.А. Флоринская, А.А. Венедиктов, К.П. Дутова, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова. Л.: Химия, 1972.– 304 с.
146. Казьмина, О.В. Биостойкость пеностеклокристаллических материалов в условиях воздействия мицелиальных грибов / О. В.Казьмина, *М. А. Душкина*, М. В.Чубик // Стекло и керамика. –2013. – №9. – С. 24 – 28.
147. ГОСТ 10134.1–82 Стекло неорганическое и стеклокристаллические материала. Методы определения водостойкости при 98°C. – М. : Издательство стандартов, 1983 9 с.
148. ГОСТ 10134-62 Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения кислотостойкости. – М.: Издательство стандартов, 1983 – 6 с.
149. ГОСТ 10134.3-82 Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения щелочестойкости. – М.: Издательство стандартов, 1983 – 6 с.
150. Коррозия, вызываемая щелочами цемента [Электронный ресурс]. –М.: Цемент – новые технологии научно-производственное предприятие. Режим доступа: <http://www.cement-hightech.com/?cement=32>
151. Кривенко, П.В. Щелочноореакционные заполнители в щелочных бетонах / П. В. Кривенко, О. Н. Петропавловский и др. // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2010. – №1 (81). – С. 81-89.
152. Викторов, А.М. Предотвращение щелочной коррозии увлажняемого бетона / А.М. Викторов // Бетон и железобетон. – 1986.– №8. – С. 38 –39.
153. Иванов, Ф.М. Взаимодействие заполнителей бетона с щелочами цемента и добавок / Иванов Ф.М., Любарская Г.В., Розенталь Н.К. // Бетон и железобетон. – 1995. – №1. – С. 15 – 18.
154. Морозова, Н.Н. Проблема щелочной коррозии бетонов в Республике Татарстан и пути ее решения / Н.Н. Морозова, В.Г. Хозин и др. // Известия КГАСУ – 2005. – №4.– С. 58-63.

155. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. – М.: Стройиздат, 1968. – С. 122-123.
156. Сусяев, В.И. Поглощающие электромагнитное излучение материалы для защиты от вредного влияния мобильных телефонов / В.И.Сусяев, Г.Е. Кулешов // Известия вузов. Физика, 2010. – №9/2. – С.215 – 216.
157. Малков, Н.А. Электромагнитная совместимость радиоэлектронных средств : учеб. пособие / Н.А. Малков, А.П. Пудовкин. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 88 с.
158. Mazov, N. Electrophysical and Electromagnetic Properties of Pure MWNTs and MWNT/PMMA Composite Materials Depending on Their Structure / N. Mazov, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov, A. V. Ishchenko, A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva, T. I. Buryakov, E. YU. Korovin, V. A. Zhuravlev and V. I. Suslyayev // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2010.–18.– P.505–515.
159. Журавлев, В.А, Радиопоглощающий композиционный материал на основе карбонильного железа для миллиметрового диапазона длин волн / В.А. Журавлев, В.И. Сусяев, О.А. Доценко, А.Н. Бабинович // Известия вузов. Физика. – 2010.– №8. – С. 96 – 97.
160. Сусяев, В.И. Исследование электромагнитных характеристик стеклокристаллического пеноматериала / В.И. Сусяев, О.В. Казьмина, Б.С. Семухин, Ю.П. Землянухин, К.В. Дорожкин //Известия вузов. Физика. – 2012.– Т.55.– № 9/2.– С. 312 – 314.
161. Zhuravlev, V.A. Analysis of the microwave magnetic permeability spectra of ferrites with hexagonal structure / V.A. Zhuravlev, V.I. Suslyayev // Russian Physics Journal. – 2006. –Vol. 49 (9). – P.1032-1037.
162. Найден, Е.П. Структура, статические и динамические магнитные свойства синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза гексаферритов системы  $\text{Sr}(\text{Co}_x\text{Ti}_x)\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  / Е.П. Найден, В.А.Журавлев, В.И. Итин, Р.В. Минин, В.И. Сусяев, О.А. Доценко // Известия вузов. Физика.– 2012.– Т.55.– № 8.– С. 13 – 19.

163. Короленко, А. В. Изучение и задание основных параметров модели пеностекла для защиты от полей электромагнитного излучения / А. В. Короленко // Электронный журнал. Автоматика. Автоматизация. Электротехнические комплексы и системы. – 2004. – № 2(14). – С. 37–45.
164. Сусяев, В.И. Электрофизические характеристики пеностеклокристаллического материала / В.И. Сусяев, Казьмина О.В., Б.С. Семухин, Ю.П. Землянухин, *М.А. Душкина*. // Известия высших учебных заведений. Физика.– 2013.–Т.56.– № 9.- С. 18 – 22.
165. Михайлин, Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. / – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 660 стр.

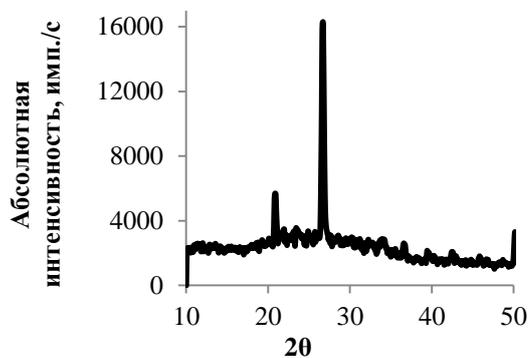
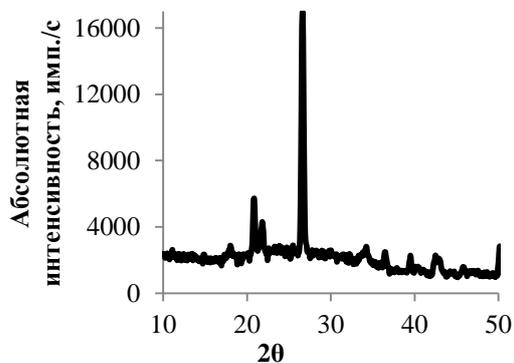
## Приложение 1

Дифрактограммы стеклогранулята (слева – низкощелочной состав, справа – высокощелочной состав), полученного на основе отсевов стекольного песка при различных температурах, °С: а) 830, б) 870, в) 900, г) 930 (кристаллическая фаза представлена кварцем).

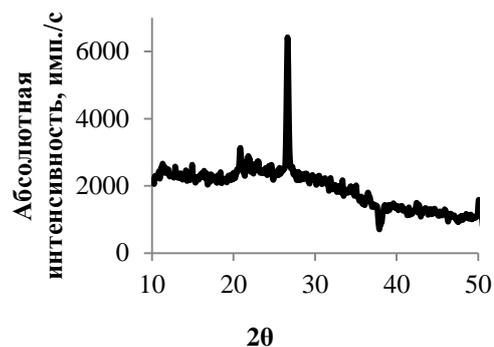
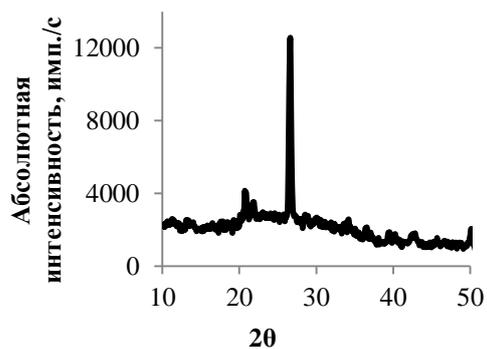


## Приложение 2

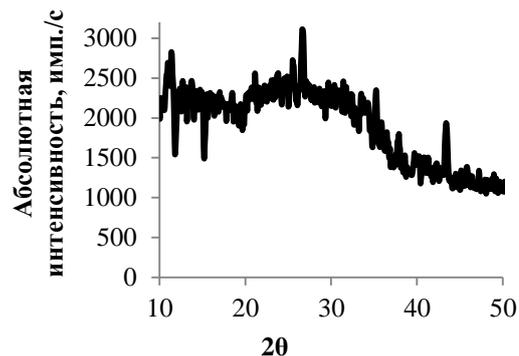
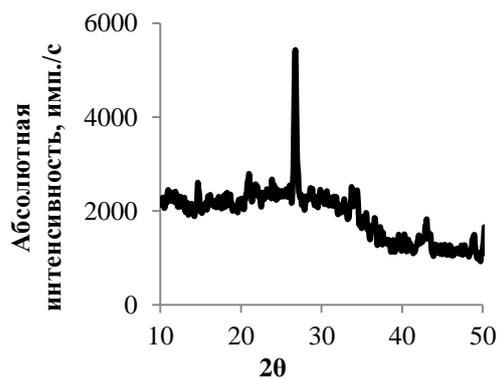
Дифрактограммы стеклогранулята (слева – низкощелочной состав, справа – высокощелочной состав), полученного на основе сиштофа при различных температурах, °С: а) 800, б) 870, в) 900 (кристаллическая фаза представлена кварцем).



а)



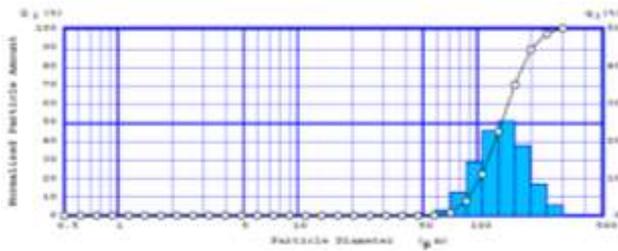
б)



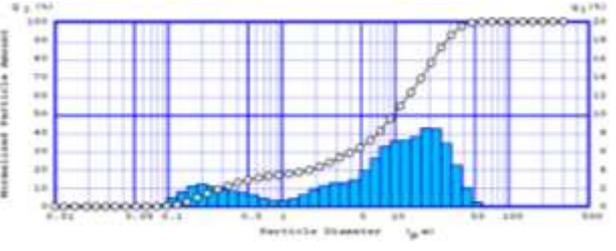
в)

### Приложение 3

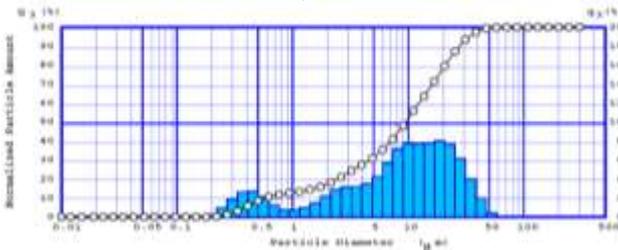
Гранулометрический состав песка с различным временем помола: д) 5 мин, е) 30 мин, ж) 45 мин, з) 60 мин.



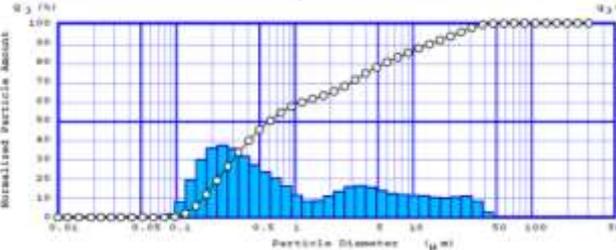
а)



б)

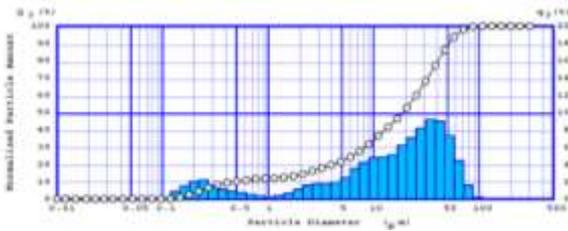


в)

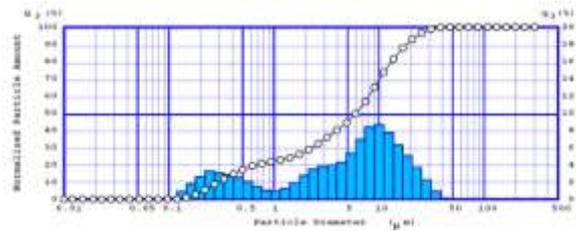


г)

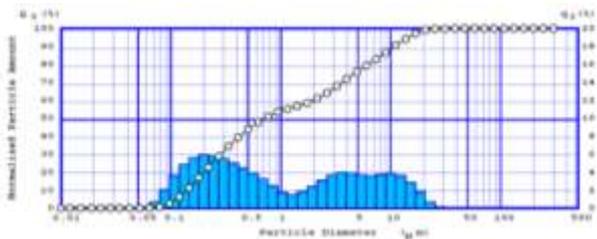
Гранулометрический состав измельченного песка с использованием шаров различного диаметра: а) после просева через сито 0315 мм без измельчения; б) 3 мм; в) 8 мм; г) 15 мм.



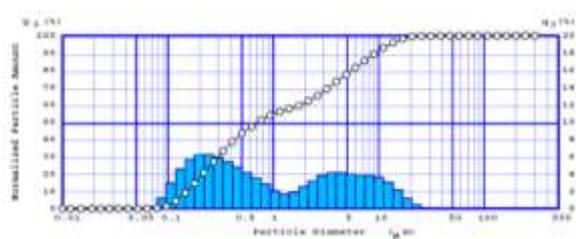
д)



е)



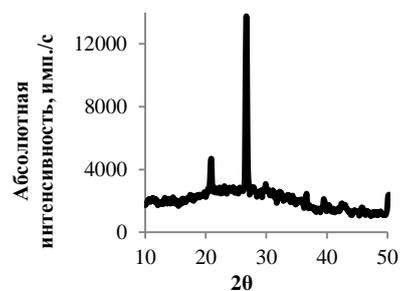
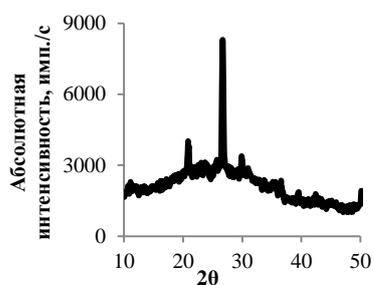
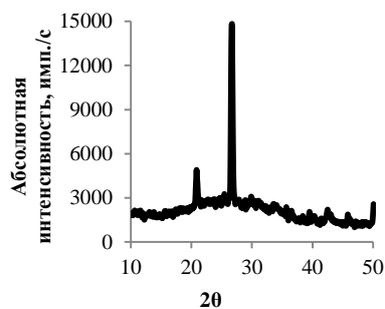
ж)



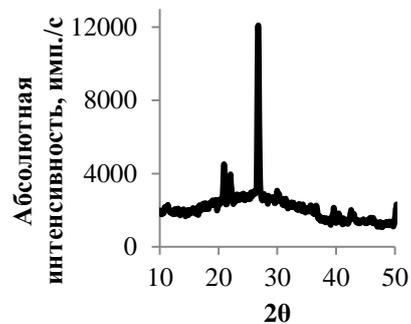
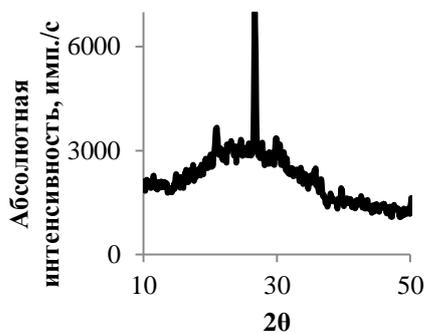
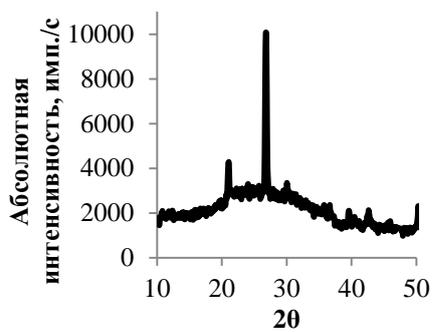
з)

### Приложение 4

Дифрактограммы гранулята, на основе стекольных песков с преобладающим размером частиц менее (слева на право) 53 мкм, 27 мкм, 9 мкм, синтезированного при температуре, °С: а) 900, б) 930 (Кристаллическая фаза представлена кварцем).



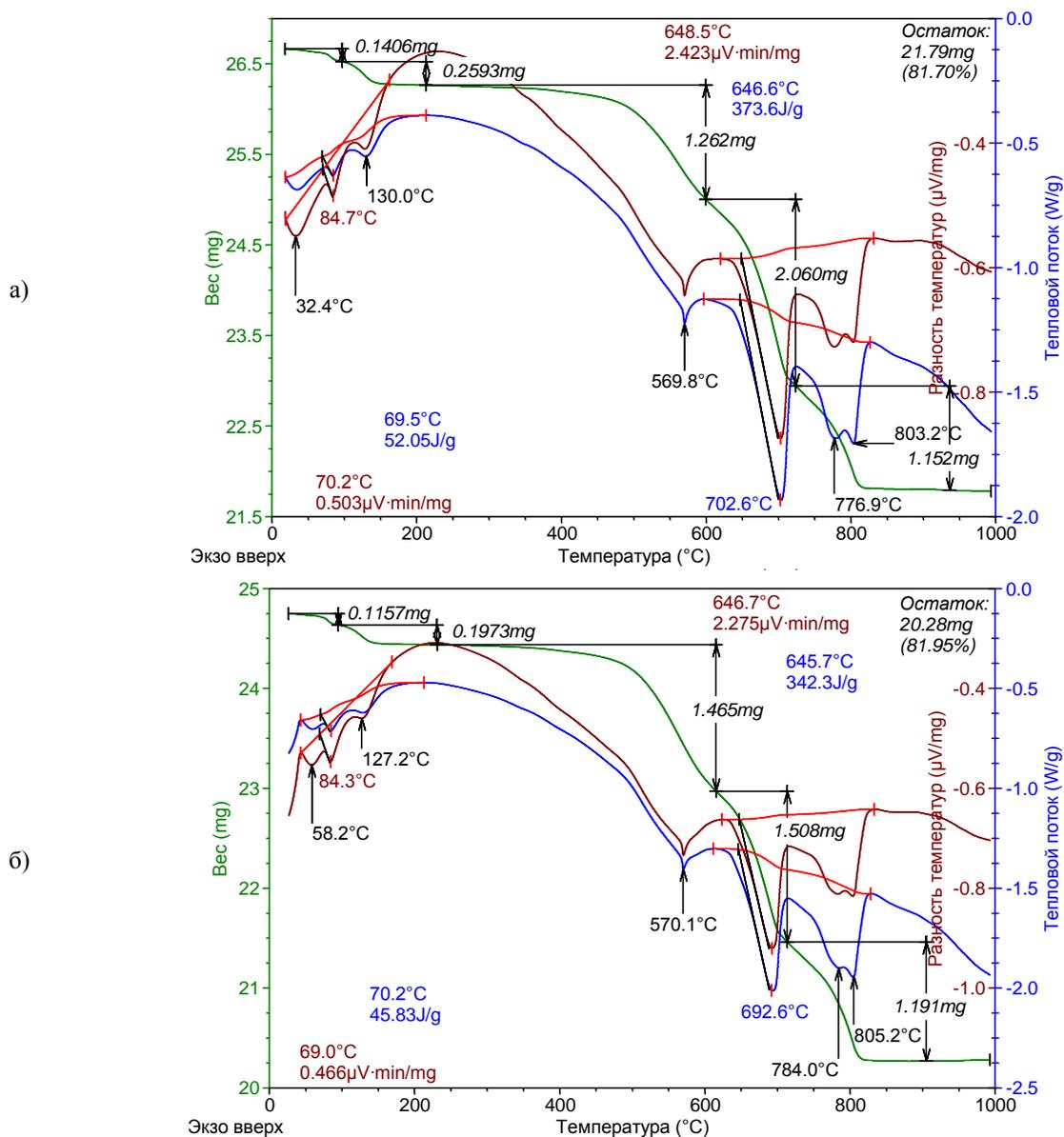
а)



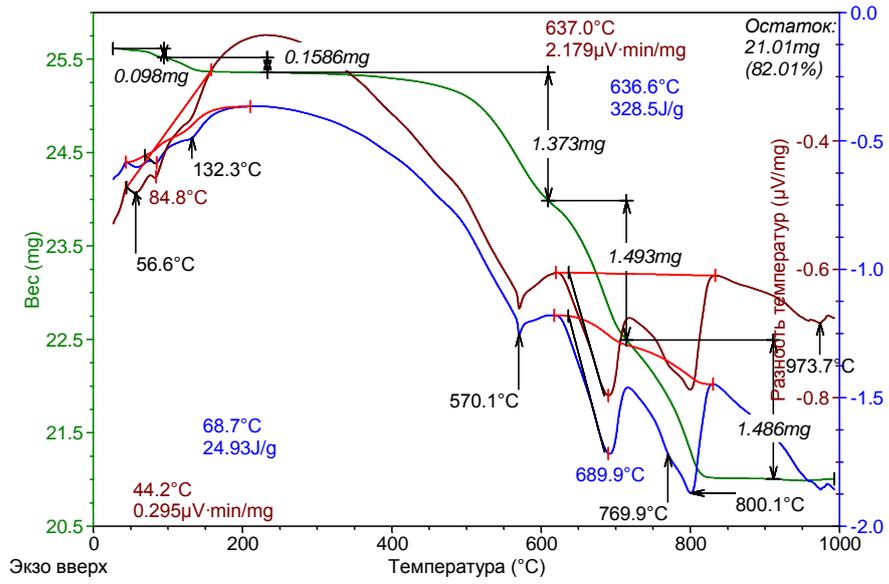
б)

## Приложение 5

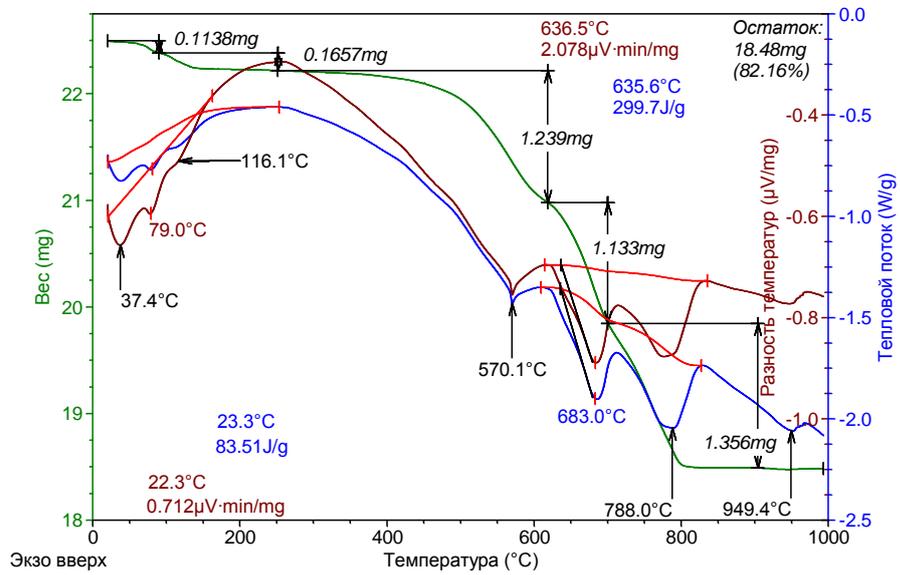
TG, DTA, DTG кривые шихт на основе активированной смеси: а) С - 5, б) С - 9, в) С - 12, г) С - 23, д) С - 28



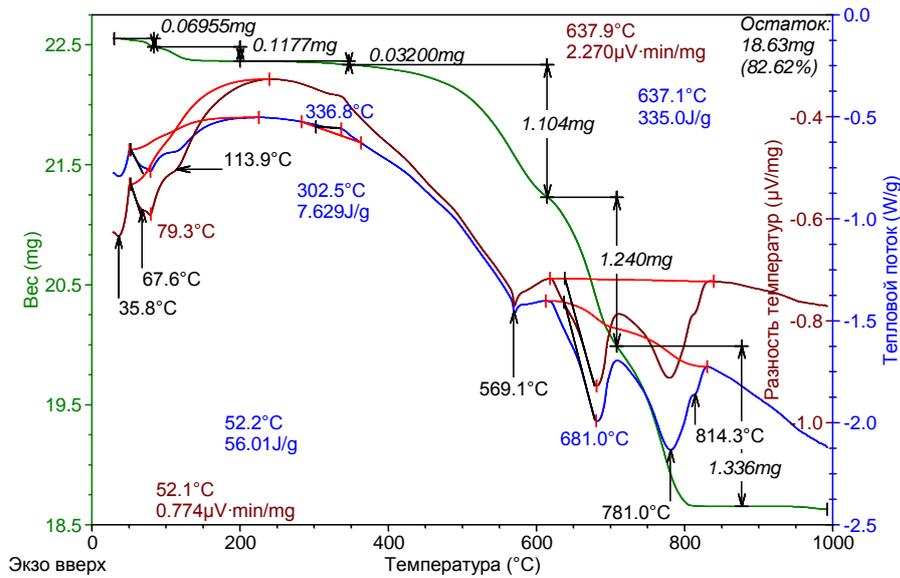
В)



Г)

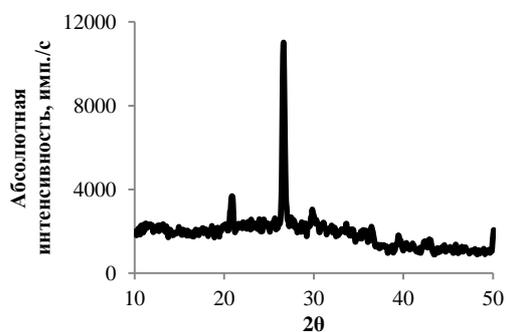


Д)

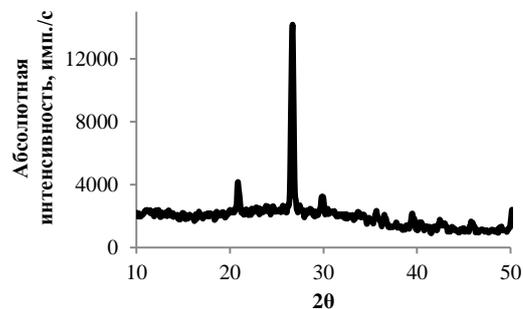


## Приложение 6

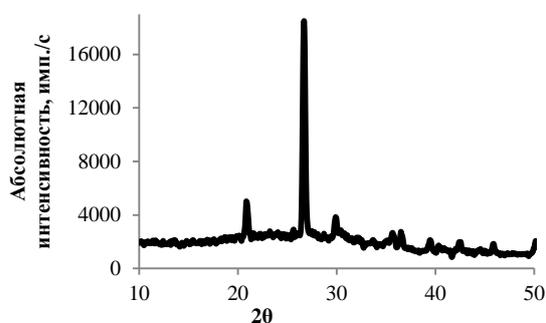
Дифрактограммы гранулята, на основе активированных смесей песка и соды низкощелочного состава синтезированного при температуре, °C: а) 850, б) 900, в) 930 (Кристаллическая фаза представлена кварцем).



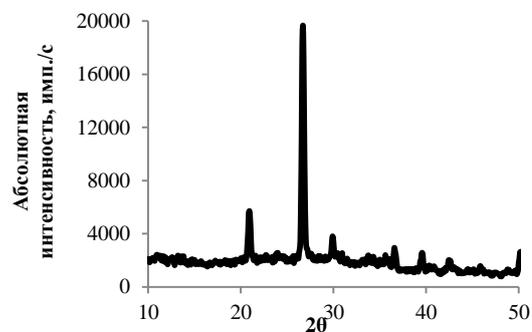
5 % соды



9 % соды

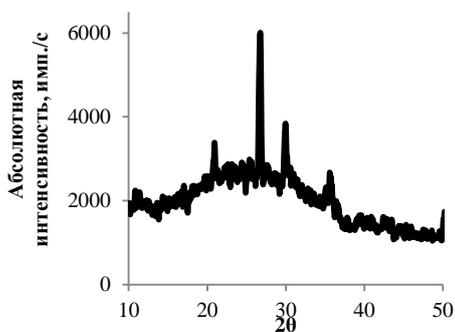


23% соды

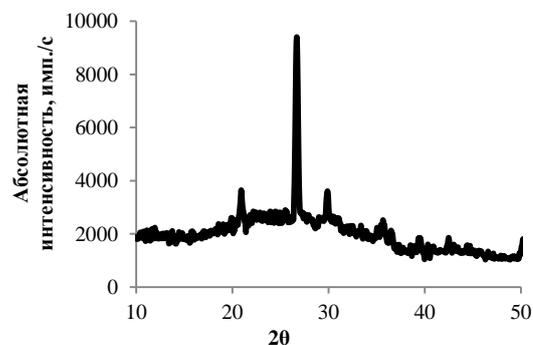


28 % соды

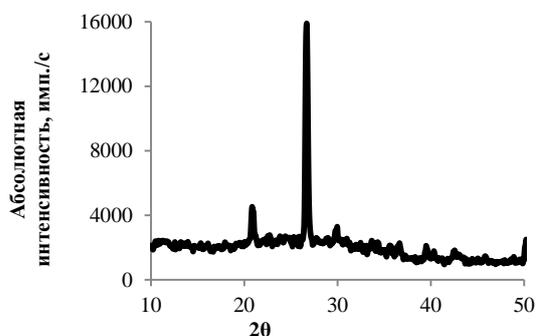
а)



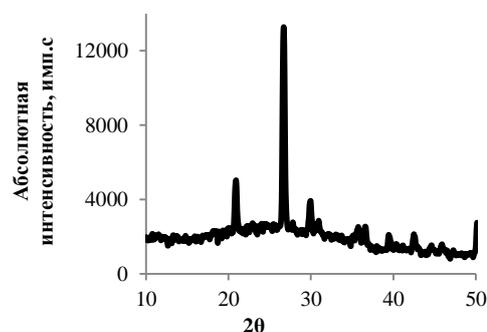
5 % соды



12 % соды

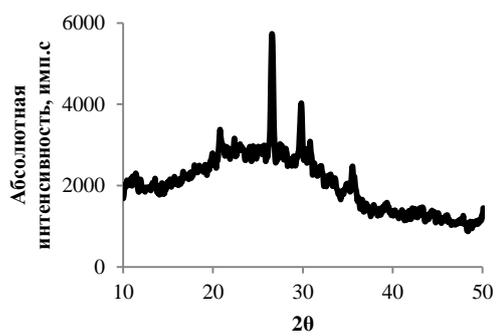


23 % соды

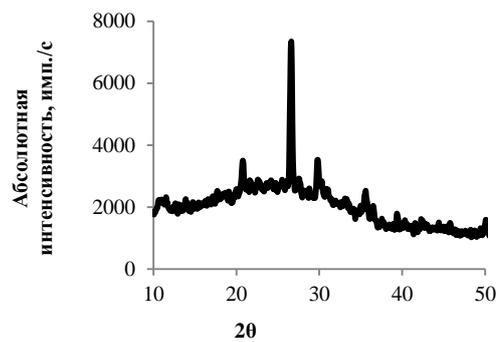


28 % соды

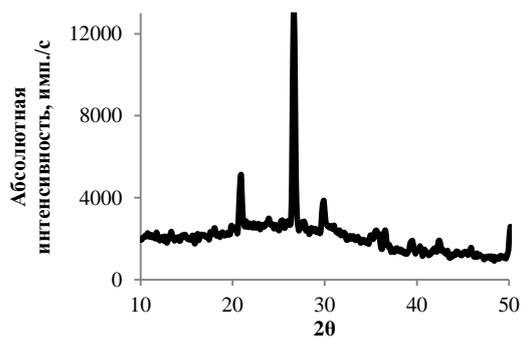
б)



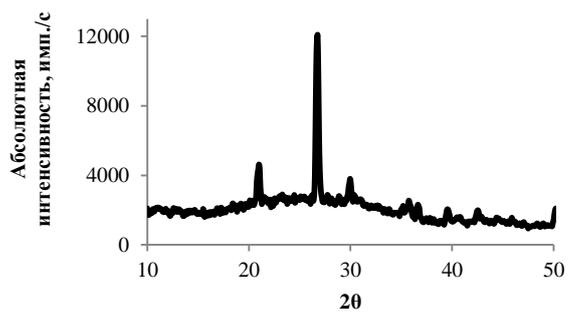
5 % соды



12 % соды



23 % соды



28 % соды

в)

**Приложение 7**  
Динамика изменения сорбционной влажности ПСКМ

Время выдержки, сутки	Значение сорбционной влажности, %											
	МС-0			МС-5			МС-25			ПСКМ		
	Влажность воздуха, %			Влажность воздуха, %			Влажность воздуха, %			Влажность воздуха, %		
	40	80	97	40	80	97	40	80	97	40	80	97
15	0,1	0,1	0,5	0,01	0,1	0,4	0,1	1,0	0,7	0,1	0,1	0,3
30	0,2	0,1	0,9	0,2	0,2	0,7	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	0,5
45	0,1	0,1	1,4	0,1	0,2	1,1	0,1	0,2	1,4	0,1	0,1	0,7
60	0,1	0,1	1,9	0,2	0,1	1,4	0,1	0,1	1,8	0,1	0,1	0,7
70	0,1	0,1	2,1	0,1	0,1	1,5	0,1	0,1	2,0	0,1	0,1	0,8
80	0,1	0,1	2,5	0,1	0,2	1,8	0,1	0,2	2,3	0,1	0,1	0,9
90	0,1	0,2	2,9	0,1	0,2	3,0	0,2	0,2	2,6	0,1	0,1	0,9
100	0,1	0,1	3,7	0,1	0,2	2,5	0,2	0,2	3,3	0,1	0,1	1,0
120	0,1	0,1	4,2	0,1	0,1	2,9	0,1	0,1	3,8	0,1	0,1	1,2
130	0,2	0,1	4,2	0,2	0,2	3,0	0,2	0,2	3,9	0,1	0,1	1,0

## Приложение 8

### ООО «Сибирский силикатный центр»

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

т/ф (3822) 563-169

E-mail: abijaka@yandex.ru

№ \_\_\_ от «07» мая 20\_\_ г.

«Утверждаю»

Директор



Абияка А.Н.

проведения опытно-промышленных испытаний технологии получения пеностеклокристаллических материалов

На технологическом оборудовании ООО «Сибирский силикатный центр» в условиях опытно-промышленной конвейерной печи типа ПЭК-8 по результатам исследований Душкиной М.А. получена партия пеностеклокристаллического материала в объеме 5 м<sup>3</sup> в виде щебня. Были апробированы температурные режимы обработки исходных шихт с использованием кремнеземистого сырья, режимы вспенивания пенообразующих смесей на основе стеклогранулята, полученного путем низкотемпературного синтеза.

В качестве основного сырья был использован сиштоф – побочный продукт кислотной переработки алюминийсодержащего сырья, в качестве дополнительных - кальцинированная сода и доломит. Компонентный состав шихт приведен в табл. 1.

Таблица 1. – Компонентный состав шихты

Обозначение шихты	Состав шихты, мас. %		
	Сиштоф	Сода	Доломит
ШСН	61,6	23,2	16,2
ШСВ	63,0	30,6	7,4

Перед термообработкой сырьевая шихта брикетировалась на прессе с добавлением связки – 10% раствора натриевого жидкого стекла в количестве 7 % и давлении прессования 10 Мпа, с последующей укладкой брикетов на ленту конвейера. Во избежание просыпания и прилипания к ленте материал укладывался на стеклоткань, пропитанную каолиновой суспензией. Термообработка шихты проводилась на опытно-промышленной конвейерной печи типа ПЭК–8, которая имеет восемь программируемых зон нагрева. В каждой зоне задавался специальный график нагрева шихты. В первых двух зонах производилась сушка и нагрев брикетов, в 3 – 5 зонах – выдержка при максимальной температуре (таблица 2), с последующим охлаждением в 6 – 8 зонах. Температурные режимы обработки сырьевых шихт приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Режимы термообработки сырьевых шихт

Обозначение шихты	Температура по зонам печи, °С								t max, мин	t общ., мин
	1	2	3	4	5	6	7	8		
ШСН	660	760	870	870	870	750	570	450	30	110
ШСВ	630	730	830	830	830	710	550	430	30	110

Результаты испытаний показали, что полученные образцы пеностеклокристаллического материала имели плотность 310 - 400 кг/м<sup>3</sup>; коэффициент теплопроводности (20 °С) 0,08 – 0,1 Вт/м<sup>2</sup>К, водопоглощение не более 5 мас. %, предел прочности при сжатии до 4,2 - 4,8 Мпа.

Проведенные испытания подтвердили возможность получения пеностеклокристаллического материала на основе стеклогранулята. Разработанный аспирантом Душкиной М.А. опытно-технический регламент производства пеностеклокристаллических материалов на основе сикстофа может быть рекомендован для организации серийного производства эффективных теплоизоляционных материалов

Ведущий научный сотрудник



Дитц. А.А.