

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ (НПИ)  
ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА»

На правах рукописи



**ГОЛЬЦМАН НАТАЛИЯ СЕРГЕЕВНА**

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ  
ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
СТЕКЛОБОЯ И ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС С ПРИМЕНЕНИЕМ  
КОМПЛЕКСНОЙ ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Яценко Елена Альфредовна

Новочеркасск – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	12
1.1 Современное состояние в области технологий теплоизоляционных силикатных материалов.....	12
1.2 Влияние компонентов пеностекольной шихты на формирование структуры пеностекла .....	19
1.2.1 Основные тенденции в области составов и технологии пеностекольных материалов на основе нетрадиционного сырья .....	21
1.2.2 Особенности процессов образования пористой структуры пеностекольных материалов в зависимости от вида порообразователя .....	23
1.3 Изделия на основе пеностекольных материалов .....	27
1.4 Направления исследований в области разработки технологий пеностекольных материалов .....	28
1.5 Выводы по главе 1.....	31
1.6 Постановка цели и задач исследования .....	32
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	34
2.1 Характеристика исходных материалов.....	34
2.2 Методы и методики исследований.....	35
2.3 Методология проведения исследований .....	38
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ .....	39
3.1 Выбор компонентов и определение их оптимального соотношения в порообразующей смеси для получения пеностекла .....	39

3.2 Исследование поведения жидкого стекла и глицерина при получении пеностекла .....	46
3.3 Исследование влияния воды на процесс вспенивания.....	52
3.4 Исследование физико-химических процессов вспенивания при использовании комплексного порообразователя .....	56
3.5 Выводы по главе 3.....	60
<b>ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И СОСТАВА ШИХТЫ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРО- И МАКРОСТРУКТУРЫ ПЕНОСТЕКЛА .....</b>	<b>62</b>
4.1 Влияние температуры и времени вспенивания.....	62
4.2 Влияние гранулометрического состава шихты .....	65
4.3 Влияние вида и состава боя стекла .....	66
4.4 Влияние шлаковых отходов ТЭС .....	67
4.5 Оптимизация составов и режимов производства пеностеклокристаллического материала .....	71
4.6 Выводы по главе 4.....	77
<b>ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА И АНАЛИЗ ИХ КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТИ.....</b>	<b>80</b>
5.1 Разработка температурно-временных режимов производства изделий из пеностеклокристаллического материала.....	80
5.1.1 Разработка режима производства плит.....	80
5.1.2 Разработка режима производства гранул .....	82
5.2 Разработка технологической схемы производства пеностеклокристаллических изделий .....	83
5.3 Аппаратурно-технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий .....	84
5.4 Физико-механические свойства пеностеклокристаллических изделий .....	86

5.4.1 Свойства гранул на основе пеностеклокристаллического материала.....	86
5.4.2 Свойства плит на основе пеностеклокристаллического материала ...	90
5.4.3 Результаты исследований свойств пеностеклокристаллических изделий .....	94
5.5 Экономические показатели производства и оценка конкурентоспособности пеностеклокристаллических изделий .....	96
5.6 Выводы по главе 5.....	99
ВЫВОДЫ.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	105
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	127

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В связи с растущими темпами строительства, а также повышением требований к строительным материалам и конструкциям, особенно в области энергоэффективности, экологической и пожарной безопасности, актуальной становится разработка негорючих долговечных эффективных теплоизоляционных материалов, с широким диапазоном применения. К такому типу материалов, отвечающему перечисленным требованиям, относится пеностекло, обладающее как низкой теплопроводностью, так и высокими эксплуатационными характеристиками, в том числе стойкостью к подавляющему большинству химических и биологических воздействий, высоким и низким температурам, а также длительным сроком службы.

Главная причина, сдерживающая широкое применение пеностекла – его сравнительно высокая стоимость, которая, в свою очередь, связана с дефицитностью основного сырьевого материала, в качестве которого используется стекольный бой. Перспективным путем устранения данного недостатка является применение в качестве сырьевых компонентов более дешевых материалов, в частности, вторичного техногенного сырья. За счет этого достигается уменьшение стоимости получаемой продукции, а также снижение экологической нагрузки за счет вовлечения промышленных отходов в производственный цикл. При этом особенно актуальна переработка материалов, практически не подверженных разложению, таких, как шлаковые отходы от сжигания угля на ТЭС. Применимость этих материалов для производства пеностекла объясняется их рентгеноаморфной структурой и химическим составом.

Актуальным является исследование физико-химических процессов вспенивания, формирования микро- и макроструктуры пеностекла из композиций стеклопорошка со шлаком ТЭС с использованием комплексных порообразующих смесей.

**Степень разработанности темы исследования.** Исследования в области получения пеностекольных и пеностеклокристаллических материалов проводятся

научными группами: Национального исследовательского Томского политехнического университета (В.И. Верещагин, О.В. Казьмина) – синтез по двухстадийной технологии; Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (Н.И. Минько, В.С. Бессмертный, О.В. Пучка) – синтез пеностеклол с защитно-декоративными покрытиями; Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления (Д.Р. Дамдинова) – синтез по технологии геополимеров; Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (Е.А. Яценко) – синтез на основе спектра природного и техногенного сырья и другие коллективы. Исследований в области производства пеностекла с использованием комплексных порообразователей и вторичного сырья, включая шлаковые отходы ТЭС, для создания теплоизоляционных изделий ранее не проводилось.

**Цель работы:** разработка научных положений технологии пеностеклольных и пеностеклокристаллических материалов на основе стеклобоя и шлаковых отходов ТЭС с использованием комплексной порообразующей смеси для изготовления теплоизоляционных изделий.

**Задачи:**

- исследование физико-химических процессов, происходящих при термической обработке комплексного порообразователя и пенообразования при получении пеностекла;
- исследование физико-химических процессов формирования микро и макроструктуры пеностеклольных и пеностеклокристаллических материалов;
- разработка составов и технологии пеностеклольных материалов на основе стеклобоя и шлаковых отходов ТЭС;
- разработка технологии изделий на основе пеностеклокристаллических материалов (плит, гранул), исследование их физико-механических свойств;
- анализ физико-механических характеристик разработанного пеностеклокристаллического материала и изделий на его основе в сравнении с современными аналогами.

**Научная новизна работы.**

1. Установлено, что при использовании жидкофазной смеси органических (глицерин) и неорганических (жидкое стекло, вода) веществ формирование равномерной пористой структуры пеностекла с размером пор в пределах (600-800) мкм происходит за счет реакций взаимодействия компонентов смеси и стеклопорошка, а именно: разложение глицерина при температуре самовоспламенения 393 °С, капсуляция продуктов разложения и остаточного углерода внутри спека за счет жидкого стекла, окислительно-восстановительные реакции взаимодействия углерода с силикатным каркасом при температурах 700-900 °С. Установлено, что роль воды в составе порообразующей смеси заключается в снижении вязкости порообразующей смеси и формировании дополнительного объема газовой фазы.

2. Установлены закономерности термической обработки пеностекляных шихт, заключающиеся в интенсивном разложении порообразователя, его капсуляции и формировании микропор при 600-720 °С; объединении микропор и перераспределении давления в порах при вязкости  $10^7$ - $10^6$  Па·с (период резкого вспенивания, 720-775 °С); вспенивании при снижении вязкости силикатной массы до  $10^6$ - $10^4$  Па·с (период постепенного вспенивания, 775-850 °С); коалесценции пор и оседании пены при вязкости ниже  $10^4$  Па·с (температура выше 850 °С). Показано, что процесс коалесценции также интенсифицируется за счет увеличения времени изотермической выдержки более 10 минут.

3. Установлено, что замена 25 мас. % стеклобоя на шлаковый отход ТЭС обеспечивает повышение прочности пеностеклокристаллического материала без повышения плотности за счет формирования кристаллов  $\alpha$ -кварца размером 550-700 нм в количестве  $12 \pm 2$  %. Выявлены основные параметры пористой структуры, ведущие к повышению прочности, а именно: макроструктура – поры размером 1,0-1,4 мм, тип закрытый; микроструктура – межпоровые перегородки толщиной 30-60 мкм с микропорами размером 15-30 мкм.

**Теоретическая значимость работы** заключается в получении новых данных о физико-химических процессах, происходящих при вспенивании пеностекла при использовании комплексной порообразующей смеси «глицерин – жидкое

стекло – вода» и процессах формирования микро- и макроструктуры пеностеклокристаллического материала при введении в исходную композицию до 25% шлака ТЭС, а также установлении влияния температурно-временного режима, вида и соотношения сырьевых компонентов (компоненты порообразующей смеси стеклотбой различных марок, шлаковый отход) на структуру и свойства пеностекольных и пеностеклокристаллических материалов.

#### **Практическая значимость работы:**

- разработан состав порообразующей смеси и шихты для производства пеностеклокристаллических материалов, мас. %: шлаковый отход ТЭС – 22 стеклотбой БТ-1 – 34; стеклотбой М4 – 34; порообразующая смесь – 10 (в том числе: жидкое стекло – 4; глицерин – 3; вода – 3), для получения материала с плотностью 210 кг/м<sup>3</sup> при температуре вспенивания 840 °С;

- разработаны режимы изготовления изделий (гранул и плит) на основе пеностеклокристаллических материалов, экспериментально определены основные физико-механические свойства, в том числе: для гранул – насыпная плотность 199 кг/м<sup>3</sup>; водопоглощение 3,7 мас. %; предел прочности при сдавливании в цилиндре 1,7 МПа; коэффициент теплопроводности 0,06 Вт/(м·К); для плит – плотность 225 кг/м<sup>3</sup>; предел прочности при сжатии 2,99 МПа; коэффициент теплопроводности 0,063 Вт/(м·К); водопоглощение 2,3 об. %;

- разработаны основные этапы технологии и аппаратурно-технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий, проведена оценка экономической эффективности технологии, подтвердившая окупаемость и конкурентоспособность продукции.

**Методология исследования.** Методологической основой исследования является теория высокотемпературной поризации пластичных силикатных масс, описывающая последовательность физико-химических процессов при нагревании смесей, включающих силикатное сырье и порообразователь.

**Методы исследования.** Исследование процессов спекания, плавления и вспенивания пеностекольных и пеностеклокристаллических материалов, а также изменения в их фазовом составе, макро-, микроструктуре и свойствах проводили с



применением современных методов, в том числе: дифференциальная сканирующая калориметрия (установка STA 449 Jupiter фирмы NETZSCH), сканирующая электронная микроскопия (сканирующий ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D фирмы FEI Company), рентгенофазовый анализ (дифрактометр ARL X'TRA фирмы ThermoScientific»), а также испытания согласно соответствующим государственным стандартам.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Положение о функциях компонентов комплексного порообразователя, заключающихся в формировании за счет глицерина порообразующих газов, повышении за счет жидкого стекла интенсивности их капсуляции и спекания шихты, повышении за счет воды равномерности распределения порообразователя и однородности пористой структуры с размером пор в пределах (600-800) мкм.

2. Положение о закономерностях влияния температурно-временного режима на вязкостные характеристики при вспенивании силикатных масс, заключающихся в выявлении этапа резкого вспенивания (резкое увеличение количества зародышей пор при вязкости  $10^7$ - $10^6$  Па·с и температура 730-775 °С) и этапа постепенного вспенивания 800 °С (раздувания пор из зародышей при вязкости  $10^6$ - $10^4$  Па·с и температуре 775-850 °С).

3. Положение о граничном содержании шлакового отхода ТЭС в пеностеклокристаллическом материале не более 25 мас. %, обеспечивающем при температуре 825 °С кристаллизацию наночастиц  $\alpha$ -кварца с размерами 550-700 нм в количестве  $12 \pm 2$  %, повышающими прочность материала. Пористая структура является закрытой, поры размером 1-1,4 мкм разделены перегородками толщиной 30-60 мкм.

**Личный вклад автора** заключается в участии в формулировании цели и задач исследования, планировании хода работы, в получении и анализе экспериментальных данных, изложении результатов, формулирование выводов и написание диссертации, подготовка материалов для публикации. Все экспериментальные данные получены автором лично.

**Достоверность результатов исследования.** Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается воспроизводимостью результатов экспериментов, а также комплексом современных физико-химических методов исследования и стандартных методик, регламентированных соответствующими государственными стандартами. Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены при непосредственном участии автора.

**Апробация результатов исследования.** Результаты научной работы представлены на ряде международных, всероссийских и региональных конференций: Международная конференция «Стеклопрогресс-XXI», г. Саратов, 2014 г., 2018 г.; Международная научно-практическая конференция «Наукоемкие технологии и инновации (XXII научные чтения)», г. Белгород, 2016 г.; Международная научно-практическая конференция «Проблемы и перспективы развития науки в России и мире», г. Уфа, 2016 г.; Международная научная конференция «Стекло: наука и практика» (GlasSP-2017), г. Санкт-Петербург, 2017 г.; региональная научно-техническая конференция (конкурс научно-технических работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области «Студенческая научная весна», г. Новочеркасск, 2017 г.; Международная научно-техническая конференция «Строительство, архитектура и техносферная безопасность», г. Челябинск, 2017 г.; XXII Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы экологии» г. Тула 2019 г.

По тематике исследований диссертационной работы выполнено Соглашение № 14.574.21.0124 от 27 ноября 2014 г. «Разработка ресурсосберегающей технологии многослойных теплоизоляционно-декоративных стеклокомпозиционных материалов для строительства энергоэффективных зданий», в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» Министерства образования и науки РФ.

Результаты исследований внедрены в учебный процесс ЮРГПУ(НПИ) при чтении курсов «Технологии современных силикатных материалов», «Теоретиче-

ские основы моделирования новых материалов», «Специальные материалы будущего». Проведена опытно-промышленная апробация разработанной технологии пеностеклокристаллических гранул в условиях ООО ИТЦ «ДонЭнергоМаш».

**Публикации.** Основные положения работы опубликованы в 14 работах, в том числе в 5 публикациях в журналах из списка, рекомендованного ВАК, включая 2 публикации в журналах, индексируемых в базах Scopus, WoS.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического описания литературных источников и приложений. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, включающего 44 таблицы, 26 рисунков, список литературы из 155 наименований и 2 приложения.

# ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## 1.1 Современное состояние в области технологий теплоизоляционных силикатных материалов

Повышение энергетической эффективности жилищного строительства за счет снижения потерь тепла через внешние стены, крыши и фундамент объектов гражданского и промышленного строительства является весьма актуальным способом экономии топливно-энергетических ресурсов. Россия располагает масштабным недоиспользуемым потенциалом энергосбережения в ЖКХ, который по способности решать проблему обеспечения экономического роста страны сопоставим с приростом производства всех первичных энергетических ресурсов. Нехватка энергии может стать существенным фактором сдерживания экономического роста страны. Это может привести к еще более динамичному росту спроса на энергоресурсы внутри страны. Запасов нефти и газа в России достаточно, однако увеличение объемов добычи углеводородов и развитие транспортной инфраструктуры требуют значительных инвестиций. Весьма перспективным способом уменьшения энергопотребления является внедрение новых эффективных теплоизоляционных материалов, способных снизить потери тепла через ограждающие конструкции зданий и сооружений.

Более этого, энергопотребление строительного комплекса имеет наибольшее значение в городском энергопотреблении. Требования к потреблению энергии и энергетической эффективности сооружений установлены Приказом № 1550/пр от 17 ноября 2017 года «Об утверждении требований энергетической эффективности зданий, строений, сооружений». Данный документ регламентирует требования к снижению энергетических расходов на отопление для вновь создаваемых зданий и сооружений в сравнении с СП 50.13330.2012 с 1 июля 2018 г. – на 20 %; с 1 января 2023 г. – на 40 %; с 1 января 2028 г. – на 50 % [1]. Подобное

снижение может достигаться, в первую очередь, путем применения эффективных современных теплоизоляционных материалов, существенно снижающих потери тепла.

Теплоизоляционные материалы – это материалы, которые обладают низкой теплопроводностью за счет высокой пористости. Такие материалы используются для уменьшения потерь тепла через ограждающие конструкции (стены, фундамент, крыша) гражданских и промышленных сооружений, тепловых агрегатов и оборудования. За счет высокой пористости теплопроводность теплоизоляционных материалов находится ниже  $0,175 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , а плотность – ниже  $600 \text{ кг}/\text{м}^3$  [2].

Теплоизоляционные материалы состоят обычно из твердой и газообразной фаз, которые принимают участие в передаче тепла. Как известно, теплопередача объекта складывается из трех составляющих: излучение, конвекция и теплопроводность. Для теплоизоляционных материалов с размером пор менее 5 мм процесса конвекции фактически не происходит, и их следует учитывать только при большем размере. Поэтому теплопередача теплоизоляционных материалов зависит от теплопроводности газовой и твердой фазы, а также излучения газа, зависящего от формы пор, черноты стенок и температуры.

На отечественном рынке теплоизоляции в настоящее время существует стабильный дефицит, несмотря на активный спрос, вследствие чего темпы роста рынка не превышают умеренных. Основные причины – устаревание производственной базы строительной отрасли; интенсивность строительства; ужесточение норм к теплоизоляции зданий, а также экологической и пожарной безопасности теплоизоляционных материалов. Наиболее распространенными теплоизоляционными материалами в настоящее время являются:

*1. Полимерные теплоизоляционные материалы* являются газонаполненными пластмассами, состоящими из газовой фазы, равномерно распределенной внутри полимерного каркаса [3-4]. Им характерны весьма низкая теплопроводность и плотность при достаточной механической прочности. По микроструктуре выделяют следующие группы:

- ячеистые или пенистые (пенопласты) – материалы с изолированными и равномерно распределенных газосодержащих ячеек, разделенных тонкими стенками из полимера;

- пористые (поропласты) – материалы с сообщающимися порами;

- сотовые (сотопласты). Матрицей у сотопластов является бумага, алюминиевая фольга или стеклоткань, пропитанная и склеенная полимерной смолой, в результате чего формируется структура из повторяющихся пор в виде шестигранных сотообразных ячеек.

Теплоизоляционные пенопласты применяют для изоляции промышленных трубопроводов и оборудования, холодильных установок, рефрижераторов, в железнодорожном, водном и авиатранспорте.

2. Основными преимуществами *неорганических теплоизоляционных материалов* являются их высокая стойкость к высоким температурам, открытому пламени, биологической и химической коррозии, низкая теплопроводность и гигроскопичность и пр. К данной группе материалов можно отнести: различные виды легких бетонов (бетоны на пористых заполнителях, вспененные бетоны); пеностекло и пенокерамика; стеклянная и минеральная вата; асбестосодержащие теплоизоляционные материалы и огнеупорные легковесы.

*Минераловатные материалы* составляют более 65% от общего объема применяемой изоляции [5]. Сырьем для производства волокнистых утеплителей являются стекломатериалы, горные породы, а также полимерные материалы. Таким образом, различие между стекловолокном и минеральным волокном заключается лишь в химическом составе исходного сырья. *Стекловолокнистые изделия* – это изделия из стеклянных нитей за счет раздувания силикатного расплава с получением непрерывных или штапельных волокон. Изделия из стекловолокна отличаются высокой эластичностью, упругостью, стабильностью формы, вибростойкостью. Подобный комплекс характеристик позволяет применять стекловолокнистые изделия для утепления конструкций сложной формы и неровных поверхностей с плотным прилеганием утеплителя к утепляемой поверхности.

*Вспученные гранулированные заполнители (керамзит, перлит, вемикулит)* – это теплоизоляционные изделия в форме гранул, применяемых для заполнения полостей и в качестве заполнителей легких бетонов для монолитного и каркасного строительства. Сырьем для их изготовления служат легкоплавкие вспучивающиеся глины и камнеподобное глинистое сырье (глинистые сланцы, аргиллиты). Существует четыре основных способа их изготовления, которые отличаются своей технологией: сухой; мокрый; порошково-пластический; пластический. На основе данных заполнителей с применением минеральных или органических вяжущих изготавливают различные виды бетона, а также изделия из керамзитоперлитобетона, силикатоперлитовые, перлитобитумные изделия и т.д. Они занимают в бетоне до 80-90 % общего объема, оказывая большое влияние на технологические свойства бетонной смеси и качество затвердевшего бетона [6].

*Ячеистые бетоны* применяют в качестве утеплителей при плотности менее 400 кг/м<sup>3</sup>. В зависимости от используемого вспенивателя и вяжущего вещества такие материалы называют газо- и пенобетонами, газо- и пеносиликатами. При использовании смешанного вспенивателя их называют газопенобетонами, газопеносиликатами и т.п. Блоки из ячеистых бетонов используют для утепления крыш и стен, а также трубопроводов и термического оборудования.

*Пеностекло* – это инновационный строительный теплоизоляционный материал, получение которого основано на способности силикатных стекол при нагревании снижать вязкость постепенно, без резкого расплавления. За счет этого, если ввести в порошок стекла добавку веществ (в частности, углеродсодержащие компоненты), образующих при нагревании газ, то под воздействием температуры стекло перейдет из твердого состояния в пластичное, а образовавшийся газ раздует вязкую массу с образованием газовых пор, разделенных перегородками из стекла. Дальнейшее резкое охлаждение повышает вязкость стекломассы и фиксирует полученную пористую структуру. За счет своей структуры и состава, пеностекло обладает уникальной совокупностью характеристик: высокая химическая и биологическая стойкость, низкая теплопроводность, стойкость к высоким и низким температурам и к их резким перепадам, большой срок службы, пожарная и

экологическая безопасность и многие другие [7-8]. Пеностекольные материалы и изделия находят широкое применение практически во всех областях строительства: гражданское и промышленное строительство (утепление подвалов, стен, перекрытий, кровли), защита трубопроводов и инженерных сетей, ландшафтные работы, а также дорожное строительство. Поэтому разработка и модернизация технологии пеностекла в настоящее время является активно развивающейся областью химической технологии. Подробное описание основных эксплуатационных свойств ТИМ, наиболее распространенных на современном рынке, представлен в таблицах 1.1-1.2.



Таблица 1.1 – Сравнительная характеристика блочных теплоизоляционных материалов

Параметр	Ед. изм.	Пенополиуретан	Пенополистирол	Пенобетон	Плиты из минеральной ваты	Пено-стекло
Средняя плотность	кг/м <sup>3</sup>	32 - 80	40 - 150	400 - 1100	50 - 200	200 - 600
Коэффициент теплопроводности	$\frac{Вт}{м \cdot К}$	0,030 - 0,041	0,038 - 0,05	0,09 - 0,29	0,048 - 0,07	0,063-0,14
Толщина материала для обеспечения R <sub>0</sub> =2,7 м <sup>2</sup> ·К/Вт	мм	81	103	243	130	170
Прочность на сжатие	МПа	0,15 - 0,3	0,04 - 0,2	0,9 - 7,5	0,03 - 0,15	1,5 - 7,5
Усадка	%	≤ 1	≤ 30	≤ 0,5	≤ 10	≤ 0,1
Горючесть	группа	Г3-Г4 (нормально – сильно горючие)	Г2-Г3 (умеренно – нормально горючие)	НГ	НГ-Г2 (негорючие – умеренно горючие)	НГ
Воспламеняемость	группа	В3	В2-В3	-	В1-В2	-
Морозостойкость	циклов	не более 15	не более 15	не более 50	не более 5	более 100
Водопоглощение, не более	об. %	8	4	5 - 10	34	2 - 20
Температурный интервал эксплуатации	°С	-160...+130	-180...+80	-50...+450	-200...+650	-100...+500
Срок службы	лет	< 15	< 15	< 50	< 15	> 100
Средняя стоимость 1 м <sup>3</sup> в 2018 г.	тыс. руб.	4,2 - 15,3	2,6 - 5,1	1,6 - 3,1	2,3 - 7,2	12,7 – 16,8

Таблица 1.2 – Сравнительная характеристика гранулированных теплоизоляционных материалов

Параметр	Ед. изм.	Вспученный перлит	Гранулированное пеностекло	Керамзит	Вспученный вермикулит	Пенополистирол гранулированный
Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	50 - 600	150 - 400	200 - 800	100 - 200	6 - 30
Коэффициент теплопроводности	$\frac{Вт}{(м \cdot К)}$	0,052 - 0,093	0,045 - 0,1	0,1 - 0,18	0,055 - 0,065	0,037 - 0,054
Водопоглощение	об. %	20 - 400	2 - 20	8 - 20	300	2 - 5
Температура применения	°С	-200...+875	-100...+500	-50...+100	-260...+1200	-180...+80
Прочность на сжатие	МПа	0,1 - 0,6	0,5 - 2,5	0,6 - 5,5	не нормируется	0,005 - 0,026
Средняя стоимость 1 м <sup>3</sup> в 2018 году	тыс. руб.	1,1 - 1,7	3,7 - 5,3	1,3 - 1,8	4,2 - 6,3	1,7 - 3,8
Основные недостатки	-	высокое водопоглощение, низкая прочность	высокая цена	высокая плотность и водопоглощение, низкие теплоизоляционные качества	высокое водопоглощение, низкая прочность	низкая прочность, токсичность

Из таблиц 1.1-1.2 видно, что на современном рынке доминируют пожароопасные и токсичные пенопласты, а также гигроскопичными минераловатными утеплителями. При этом срок эксплуатации обоих видов утеплителей не превышает 30 лет, что существенно меньше, чем срок эксплуатации здания. Наиболее перспективным теплоизоляционным материалом на данный момент является пеностекло, которое обладает за счет пористой стеклообразной структуры уникальной совокупностью свойств [9-13]. Для исследования данной совокупности были изучены главные особенности получения пеностекляных материалов и изделий.

## **1.2 Влияние компонентов пеностекляной шихты на формирование структуры пеностекла**

На формирование структуры пеностекла оказывает воздействие каждый компонент сырьевой смеси (шихты). Каркас материала формируется на основе стекляного порошка, полученного из стеклобоя или специально сваренного стекла. Также известны способы производства пористых силикатных материалов напрямую из природного и техногенного сырья. Подробнее варианты использования различных видов сырьевых материалов описаны ниже.

При производстве пеностекла стекломасса в процессе термической обработки должна находиться в высоковязком состоянии, которому соответствует температурный интервал 580–740 °С. Дальнейшее повышение температуры снижает вязкость до такой степени, что стекло начинает деформироваться [14-16]. Наиболее важны два параметра, которые можно варьировать за счет изменения режима вспенивания:

1. При формировании пеностекла должны происходить миграционные и химические процессы в силикатном каркасе вязкой стекломассы;
2. Параметры вспенивания должны оказывать воздействие на свойства пеностекла.

Взаимодействие между частицами стеклопорошка формирует связи Si–O–Si и обеспечивает стабильность силикатного каркаса за счет движения ионных ассоциатов. Также при формировании пены происходит изменение поверхности контакта «газ – расплав», на которое оказывает влияние величина поверхностного натяжения стекломассы. На начальных стадиях вспенивания выделение газов провоцирует активное соединение зародышей пор. По достижении равновесия начинают преобладать процессы расширения пор, что ведет к росту объема образца. На завершающих этапах вспенивания интенсивность газовой выделенной в результате разложения газообразователя снижается, в результате чего снова начинает преобладать процесс соединения пор (коалесценции), ведущий к оседанию пены.

В качестве газообразователя на современных реальных производствах используются два вида материалов: углеродсодержащие компоненты (сажа, антрацит, глицерин и т.д.) и карбонатные компоненты и их аналоги. При использовании углеродсодержащих веществ получается т.н. «черное» пеностекло за счет оседания углеродных остатков на стенках пор. При использовании карбонатных газообразователей получается т.н. «белое» пеностекло. Учитывая сложность процессов формирования пор, особенности процессов порообразования для различных видов газообразователей рассмотрены ниже.

В качестве дополнительных технологических добавок при производстве пеностекла применяются:

- 1) связующие добавки;
- 2) опудривающие добавки;
- 3) добавки, уменьшающие интенсивность щелоче-силикатных реакций [17].

Связующие добавки используются для упрощения формирования полуфабрикатов, в частности, гранул. Роль связующих добавок могут играть жидкое стекло, крахмальный клейстер, лигнины, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) [18]. Наибольшее применение в качестве связующего нашел раствор силиката натрия, т.е. жидкое стекло. Его использование обеспечивает введение связан-

ной воды при смешении шихты. Это обеспечивает снижение вязкости стекло-массы более, чем в 2,5 раза в интервале температур 740–840 °С [18-21]. Также водяной пар уменьшает величину поверхностного натяжения стеклорасплава на 30 % и более за счет увеличения парциального давления пара. При этом также уменьшается температура вспенивания [19]. Кроме того, жидкое стекло обеспечивает более плотный контакт между частицами стеклопорошка, что способствует капсуляции порообразующих газов внутри образца.

Опудривающие добавки предназначены для предотвращения прилипания пеностекольных материалов к формам, футеровке печи и друг к другу. В качестве опудривателей используют порошки тугоплавких веществ: тальк, тугоплавкие глины, глинозем, молотые огнеупоры и их водные эмульсии в соотношении 2:1 [18, 22].

Применение пеностекла в качестве заполнителя при производстве легких бетонов ведет к протеканию щелоче-силикатных реакций (ЩСР). Их причиной является взаимодействие аморфного  $\text{SiO}_2$  и щелочных оксидов в цементе с формированием гелеобразных щелочных силикатов. Наличие в составе смеси оксида кальция ведет к росту вязкости геля, формированию внутренних напряжений растяжения, завершающихся образованием трещин [23-25]. Поскольку пеностекло является аморфным материалом, состоящим преимущественно из  $\text{SiO}_2$ , то наиболее распространены следующие меры по снижению щелоче-силикатных реакций: уменьшение содержания щелочных и щелочноземельных металлов до 8–15 %; введение соединений циркония в количестве не менее 5 %; покрытие гранул соединениями, уменьшающими контакт пеностекла с цементным раствором (опудриватели, смолы, жидкое стекло) [26-29].

### **1.2.1 Основные тенденции в области составов и технологии пеностекольных материалов на основе нетрадиционного сырья**

Основным недостатком пеностекла является его сравнительно высокая стоимость, что обусловлено дефицитностью основного сырья, в качестве кото-

рого используют два вида стекла: 1) специально сваренное стекло; 2) бой стекла (как правило, определённого сорта). Каждое из описанных стекол обладает существенными недостатками. Для специально сваренного стекла – это большие энергозатраты на его варку, а для боя стекла – это сложность его подготовки, особенно сортировки и отбора конкретной марки стекла, а также дефицитность стеклобоя в странах с неразвитой системой раздельного сбора отходов. В связи с этим, все большую популярность набирают исследования по замене стекла на природное и техногенное силикатное сырьё.

Как описано выше, основным направлением исследований в технологии пеностекла является поиск вариантов замены порошка специального стекла на природное и техногенное силикатное сырьё. Диапазон используемого природного сырья достаточно велик и включает, в частности, цеолиты [30-32], нефелины [33], диатомиты [34-36], вулканическое стекло [37-39] и многие другие [40-42].

Наиболее распространенным видом техногенного сырья являются очевидно, различные стеклоотходы [43-45], наиболее популярны в последнее время исследования по использованию отходов электронно-лучевых трубок [46-51]. Помимо этого, рассматривается использование других алюмосиликатных отходов: золошлаковые отходы ТЭС [52-57], отходы от сжигания ТБО [58-60], различные виды шлаков [61-65], хвостов обогащения руд [66-69], и даже осадки водохранилищ [70]. Все изученные работы имеют, в основном, прикладной характер и посвящены исключительно синтезу материала и определению его основных свойств. При этом исследованию фундаментальных физико-химических процессов, протекающих в материале, и обобщению полученных результатов не уделяется практически никакого внимания.

Необходимо отметить, что все описанные сырьевые материалы отличаются по химическому, фазовому составу и, следовательно, по плавкостным свойствам, поэтому при их использовании необходимо для каждого вида сырья каждый раз разрабатывать шихту и режим вспенивания. Единственным «универсальным» решением является варка стеклогранулята из исследуемого сырья,

которое далее используется в качестве основы для шихты. Однако данный способ, по сути, ничем не отличается от описанного выше синтеза специального стекла, требующего смешения шихт сложного состава и их варки, что требует температур выше 1200 °С и соответствующих энергозатрат. При синтезе пеностекляных материалов напрямую из сырья вспенивание обеспечивается повышением температуры обжига до температуры расплавления шихты.

### **1.2.2 Особенности процессов образования пористой структуры пеностекляных материалов в зависимости от вида порообразователя**

Основное внимание исследователями уделяется изучению свойств получаемых материалов, т.е. обоснованию принципиальной возможности использования конкретного вида сырья. При этом в подавляющем большинстве работ не рассматривается влияние порообразователя на формирование структуры материала и даже не обосновывается выбор конкретного вещества-порообразователя, хотя известно [71-73], что и вид порообразователя, и конкретное вещество, оказывает ключевое воздействие на тип пористости (закрытая, открытая) и ее количественные характеристики (размер пор).

Важнейшим фактором, влияющим на формирование газовой фазы внутри стекломассы и образование пористой структуры, является реакционная активность порообразователя. При формовании шихты между твердыми частицами стеклопорошка содержится некоторое количество пустот. При этом при максимально плотной упаковке и среднем диаметре частиц стеклопорошка 10 мкм в образце объемом 1 см<sup>3</sup> содержится более 10<sup>9</sup> отдельных пустот, которые в процессе термической обработки формируют микропоры со средним размером около 10 мкм. При условии сохранения заданного числа ячеек и их роста в процессе нагревания до диаметра 1 мм, то в результате из 1 см<sup>3</sup> шихты должно образоваться 5·10<sup>5</sup> см<sup>3</sup> пеностекла, что соответствует плотности 0,00025 кг/м<sup>3</sup>. Плотность реального пеностекла составляет не менее 130 кг/м<sup>3</sup>, что на 5 порядков больше. Это несоответствие можно объяснить лишь тем, что при вспенива-

нии объем отдельных пор в структуре пеностекла увеличивается не только за счет увеличения объема газов при нагревании, но и за счет объединения отдельных пор.

Кроме газовой (вспенивающие газы) и жидкой (расплавленная стекломасса) фазы, на процессы вспенивания оказывает влияние и твердая фаза, сформированной вследствие неполного разложения порообразователя. Эта твердая фаза при термической обработке обычно обладает плотностью более низкой, чем расплав стеклофазы, вследствие чего мигрирует в сторону границы жидкой фазы. На поверхности стекла твердые частицы в зависимости от степени сродства либо погружаются в стекломассу, либо прикрепляются к поверхности. При низком химическом сродстве частицы твердой фазы концентрируются на границе жидкой фазы и оказывают на пену поверхностно-активное действие. Вещества с высоким химическим сродством погружаются в стекломассу, растворяются в ней и не оказывают поверхностно-активного действия. Более того, зачастую такие вещества уменьшают поверхностную энергию, что ведет к преждевременной стабилизации пены.

Важно, что твердые вещества, которые незначительно смачиваются жидкой фазой (образование максимального предельного угла между поверхностями жидкой и твердой фазы), оказывают наибольшее стабилизирующее действие на пену. К таким веществам относится, углерод, обладающий весьма незначительной смачиваемостью расплавом стекла и низким химическим сродством к нему. Черная окраска пеностекла на основе углеродистых порообразователей, обусловлена частицами непрореагировавшего углерода, приклеивающимися на поверхности стенок пор. По этой причине большинство нейтрализационных порообразователей, (в основном, карбонаты) характеризуются существенным химическим сродством к стеклу, поэтому ни сами порообразователи, ни продукты их диссоциации ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) не могут оказывать на стекольную пену стабилизирующего действия. Применяя эти порообразователи, очень сложно синтезировать пеностекла с плотностью менее  $200 \text{ кг/м}^3$  при малом водопоглощении.

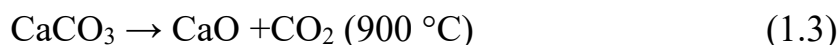


Действие *нейтрализационных порообразователей* обусловлено химическими реакциями нейтрализации между кислыми компонентами стекла ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ) и основным компонентом, которыми обычно являются карбонаты элементов II группы. Схематично процесс газовой выделения в результате описанной реакции при использовании карбоната кальция можно выразить формулой (1.1):



В действительности процессы взаимодействия между стекломассой и порообразователем существенно сложнее. Разложение порообразователя начинается в результате его взаимодействия с твердым стеклопорошком. Также важную роль играют ионы щелочных металлов в структуре стекла. Они формируют немостиновые атомы кислорода, разрушающие непрерывность кремнекислородного каркаса и увеличивающие его реакционную активность. Параллельно с этим протекает термическая диссоциация известняка, на активность которого влияют как температура, так и парциальное давление  $CO_2$  в порах пеностекла.

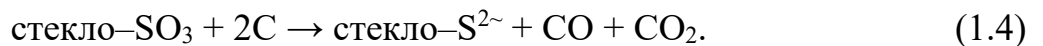
В качестве *нейтрализационных порообразователей* возможно использование карбонатов магния (доломит), калия (поташ), натрия (сода) и других. Количество вводимого порообразователя в разных работах различно, в среднем вводится 1–2 % от массы стекла. При применении двойных карбонатов [74] процесс вспенивания дополнительно усложняется цепью реакций (1.2)-(1.3):



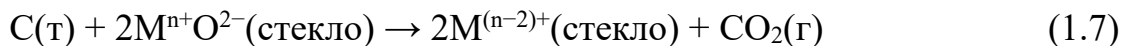
При использовании *нейтрализационных порообразователей* выделение газа происходит весьма активно и при температурах более низких, чем при использовании второй группы порообразователей, описанной ниже. Полученное в результате пеностекло обладает преимущественно открытой пористостью, т.е. поры формируют связанные каналы, сильно отличающиеся как по форме, так и по размеру. Цвет полученного пеностекла соответствует цвету исходного стеклопорошка. Это ведет к высоким показателям водопоглощения (от 30 до 70 об. %). Невозможность производства пеностекла с малым водопогло-

щением по данной технологии объясняется как высоким химическим средством порообразователя и стекломассы, так и совпадением интервалов термического разложения известняка и реакции нейтрализации. Описанные недостатки привели к тому, что с середины 60-х годов XX века нейтрализационные порообразователи в промышленном производстве пеностекла не применяются.

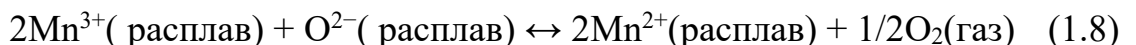
Действие *окислительно-восстановительных порообразователей* основан на восстановлении некоторого компонента стекломассы порообразователем, в результате чего формируются порообразующие газы. Восстановителем в этих процессах является порообразователь (обычно углерод или углеродсодержащее вещество), а окислителем – оксид серы (VI) из стекломассы. Схематично такое взаимодействие можно описать реакцией (1.4):



При введении дополнительных восстанавливающих агентов (например,  $\text{MnO}_2$  [75-76]) возможно интенсифицировать процесс вспенивания по реакциям (1.5)-(1.7):



Исследователи [77] предлагают следующую схему, по которой  $\text{MnO}_2$  восстанавливается до  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  при температуре 900 К, а затем происходит реакция (1.8):



Довольно популярным порообразователем, часто применяемым в современных исследованиях, является карбид кремния  $\text{SiC}$ . В качестве механизма его взаимодействия со стеклом предлагаются различные варианты реакций (1.9)-(1.10) [78-79]:



В настоящее время предприятия по производству пеностекла активно применяют в качестве порообразователей органические вещества в жидкой

форме или растворы, включающие легко разлагающиеся соединения, в частности, сахара, многоосновные спирты (глицерин). При их термической обработке формируются вспенивающие газы и остаточный ультрадисперсный углерод. В зависимости от конкретного вещества и его концентрации, количество порообразователя варьируется от 0,2 до 8 %. При использовании жидкофазных порообразователей достигается их лучшее распределение в шихте, что ведет к снижению требуемого количества порообразователя и повышению равномерности параметров пористой структуры без необходимости его ультратонкого помола (более 5000 см<sup>2</sup>/г).

Результаты рассмотренных научно-технических исследований указывают, что группа нейтрализационных порообразователей используется лишь для вспенивания нетипичного силикатного сырья. Окислительно-восстановительные порообразователи позволяют получить более качественный материал со стабильными параметрами пористой структуры. По этой причине основные предприятия по производству пеностекла как в России (СТЭС-Владимир, АйСиЭм Гласс Калуга), так и в мире (Pittsburg Corning) применяют с этой целью различные углеродсодержащие материалы.

### 1.3 Изделия на основе пеностекольных материалов

В настоящее время наиболее активно применяются два вида изделий из пеностекла – блоки и гранулы (рисунок 1.1).

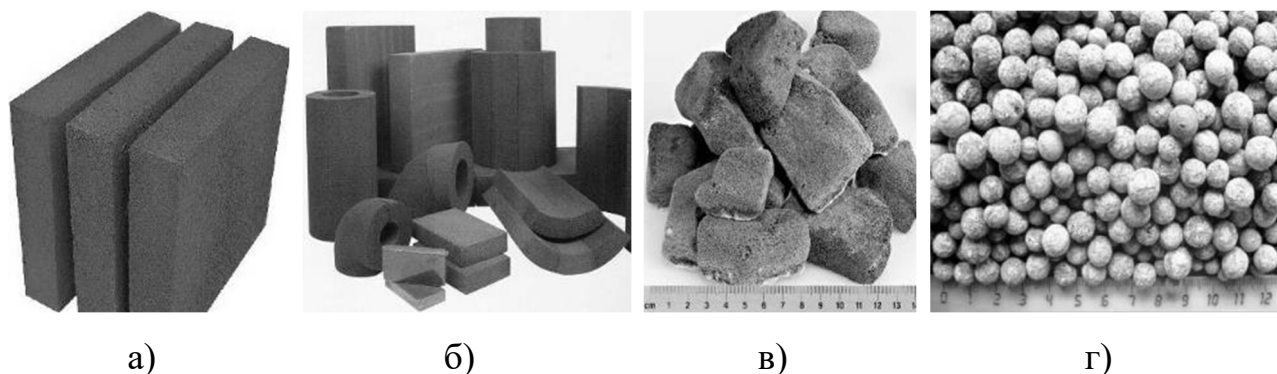


Рисунок 1.1 – Внешний вид изделий из пеностекла:

а) плиты; б) фасонные изделия; в) щебень; г) гранулы

Блоки из пеностекла и полученные на их основе скорлупы и фасонные изделия используются для возведения теплозащитных ограждений в ограждающих конструкциях (крыши, стены, перекрытия, фундаменты), а также защиты трубопроводов и специального оборудования, что объясняется такими преимуществами пеностекла, как отсутствие усадки, стойкость к внешним воздействиям и пр. Толщина штучных пеностекольных изделий составляет от 30 до 120 мм. Кроме того, при отсутствии стадии отжига из пеностекольных блоков при их самопроизвольном разрушении за счет градиента температур в объеме материала получается пеностекольный щебень.

Пеностекольные гранулы представляют собой пористые сферы различного диаметра, включающие гравий (7-20 мм), крошка (5-7 мм), песок (1-5 мм и менее). Гранулированное пеностекло используют как наполнитель для легких бетонов и других композиционных материалов, а также для утепления внутренних перегородок и перекрытий.

#### **1.4 Направления исследований в области разработки технологий пеностекольных материалов**

В области рационализации шихтового состава пеностекла и применения новых сырьевых материалов работают следующие основные научные коллективы:

1. Коллектив Р. Петерсена, Я. Кёнига (Университет Аальборга, г. Аальборг, Дания). Основным направлением исследований коллектива является изучение особенностей двухстадийной технологии пеностекла из стекла электронно-лучевых трубок с использованием различных типов порообразователей: нейтрализационных [50, 75, 77], окислительно-восстановительных [80-81], углеродных [82-83].

2. Коллектив Ф. Меара, П. Йота (Университет Монтпеллье, г. Монтпеллье, Франция). Основным направлением исследований коллектива является изучение способов переработки стекла электронно-лучевых трубок с целью

иммобилизации входящих в состав стекла оксидов тяжелых металлов: свинца, бария, стронция [48, 84-87]. Вспенивание при этом является побочной реакцией восстановления оксидов до атомарных металлов с использованием восстанавливающих агентов TiN и SiC.

3. Коллектив В.И. Верещагина, О.В. Казьминой (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск). Основным направлением исследований коллектива являются получение пеностекла по двухстадийной технологии (синтез промежуточного стеклогранулята при  $900 \pm 50$  °С – вспенивание при 800-830 °С) на основе спектра кремнеземистых материалов – маршаллит, диатомит, опока, кварцевые пески, золошлаковые отходы ТЭС [30-32, 41-42].

4. Коллектив Е.А. Яценко (Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск). Ведутся разработки ресурсосберегающей технологии производства пеностекольных материалов с применением различных типов вторичного сырья [88-91]. Проведенные исследования позволили установить особенности состава и структуры сырьевых материалов, а также принципиальную возможность производства строительных материалов на их основе.

Также большую активность в области создания пеностекольных материалов на основе широкого спектра сырьевых материалов проявляют коллективы ученых из Китая [45, 51-54, 57, 60-62, 64-70]. Однако, чаще всего, это одиночные работы, посвященные исследованию одного конкретного сырьевого материала, вследствие чего такие работы могут иметь только узкое применение для конкретного исследуемого типа сырья.

Диапазон применяемых порообразователей достаточно широк. Описание порообразователей, применяемых различными отечественными научными коллективами, приведено в таблице 1.3 [92-99], а порообразователей, применяемых основными зарубежными коллективами – в таблице 1.4 [33-70].

Таблица 1.3 – Порообразователи, применяемые российскими научными коллективами

Руководитель коллектива	Порообразователь	Организация
В.И. Верещагин, О.В. Казьмина	Сажа, Кальцит	Национальный исследовательский Томский политехнический универси- тет
О.В. Пучка Н.И. Минько	Технический углерод	Белгородский государственный тех- нологический университет им. В.Г. Шухова
А.А. Кетов	Сахар	Пермский национальный исследова- тельский политехнический универси- тет
Л.К. Казанцева	Глицерин, Кальцит	Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
О.С. Татаринцева	Мрамор (микрокальцит)	Институт проблем химико- энергетических технологий Сибирско- го отделения Российской академии наук
Д.Р. Дамдинова	Доломит	Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управ- ления
Е.А. Яценко	Мел, Антрацит, Глицерин	Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
В.А. Лотов	Коксовый орешек	Национальный исследовательский Томский политехнический универси- тет
Д.О. Байджанов	Сажа	Карагандинский государственный технический университет

Таблица 1.4 – Порообразователи, применяемые зарубежными научными коллективами

Руководитель коллектива	Порообразователь	Организация
Р.Р. Петерсен, Я. Кёниг	$\text{Si}_3\text{N}_4$ , уголь, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{MnO}_2$	Университет Аальборга, Дания
Ф. Меар, П. Йот	$\text{SiC}$ , $\text{TiN}$	Университет Монпелье II, Франция
Х.Р. Фернандес	Доломит, кальцит	Университет Авейро, Порту- галия
Э. Бернардо	$\text{SiC}$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{MnO}_2$	Университет Падовы, Италия

Следует отметить, что промышленное производство пеностекла в подавляющем большинстве случаев основано на применении углеродных порообразователей. В частности, крупнейший мировой производитель пеностекла – Pittsburgh Corning – в качестве порообразователя использует сажу. В то же время, на крупных российских предприятиях («АйСиЭм Гласс Калуга», «СТЭС-Владимир») в качестве порообразователя используется глицерин. Следует также отметить, что во всех указанных выше исследованиях не уделялось должного внимания поведению порообразователя при вспенивании, а также не рассматривалось влияние технологических факторов.

## 1.5 Выводы по главе 1

1. Выявлены главные требования, предъявляемые к современным строительным материалам, в том числе теплоизоляционным: стойкость к воздействию высоких температур, открытого пламени, биологических и химических агентов, а также срок эксплуатации не менее 50 лет. Выделены наиболее распространенные в настоящее время группы теплоизоляционных материалов: пористые полимеры и минераловатные утеплители. Описаны их преимущества и выявлен основной недостаток – малый срок эксплуатации, не превышающий 20 лет. Наиболее соответствуют предъявляемым требованиям пеностекольные материалы, обладающие за счет стеклообразной структуры уникальным комплексом характеристик. Основным недостатком пеностекла является его высокая стоимость, обусловленная дефицитностью основного сырья. В связи с этим целесообразно расширение сырьевой базы путем использования недорогих материалов, включая вторичное сырье.

2. Установлены характеристики технологии получения пеностекла и пеностеклокристаллических материалов. В качестве основного силикатного сырья, чаще всего, применяется бой стекла определенных марок или специально сваренное стекло. Существует большое количество работ по замене (частичной или полной) стекла на различные виды природного и техногенного силикатного

сырья. Для получения пористой структуры применяется два типа порообразования: нейтрализационный (порообразующие добавки – карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов) и окислительно-восстановительный (порообразующие добавки – углеродные соединения,  $MnO_2$ ). Температура вспенивания (изотермической выдержки) изменяется в пределах 700-1000 °С (в зависимости от химического состава шихты). Также широко применяются различные технологические добавки (опудривающие, связующие, стабилизирующие).

3. Современные исследования направлены, прежде всего, на исследование возможности получения пеностекольных материалов из различных видов стеклоотходов, а также нетрадиционного сырья, в частности, кремнеземсодержащие горные породы и техногенные отходы. Возможность использования нетрадиционного сырья обеспечивается использованием различных видов порообразующих добавок. В основном, используют карбонаты щелочноземельных металлов ( $CaCO_3$ ) и различные углеродсодержащие соединения (сажа, антрацит, органические вещества, карбид кремния).

4. Показана возможность производства широкого спектра пеностекольных изделий: блоков, фасонных изделий, гранул, щебня и т.д. Также гранулированное пеностекло, благодаря высокой химической стойкости и долговечности, активно используется как наполнитель в композиционных материалах, включая легкие бетоны. Все описанные изделия находят широкое применение в различных областях современного строительства, в том числе, в промышленном и гражданском строительстве, возведении дорог и тепловой защите трубопроводов.

## **1.6 Постановка цели и задач исследования**

Пеностекольные материалы на производстве получают на основе специально сваренного стекла или стекол определенных марок. Такие ограничения сужают потенциальную сырьевую базу и повышают стоимость конечных продуктов. Существующие исследования возможности применения различных ви-



дов альтернативного силикатного сырья носят частный характер и не рассматривают общих закономерностей формирования пористой структуры.

Также в современной лабораторной и промышленной практике существует проблема обоснования выбора порообразующих добавок. На подавляющем большинстве производств применяются углеродные материалы (сажа, кокс, глицерин). При этом в лабораторных условиях применяется широкий спектр веществ, включающий  $MnO_2$ ,  $SiC$ , различные виды карбонатов, углеродных и органических соединений и т.д. В то же время практически не рассматриваются вопросы динамики процессов вспенивания, а также влияния на них гранулометрического состава порообразователя и других компонентов шихты.

Исходя из описанных проблем, **целью** диссертационной работы является разработка научных положений технологии пеностекольных и пеностеклокристаллических материалов на основе стеклобоя и шлаковых отходов ТЭС с использованием комплексной порообразующей смеси для изготовления теплоизоляционных изделий.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

- исследование физико-химических процессов, происходящих при термической обработке комплексного порообразователя и пенообразования при получении пеностекла;
- исследование физико-химических процессов формирования микро и макроструктуры пеностекольных и пеностеклокристаллических материалов;
- разработка составов и технологии пеностекольных материалов на основе стеклобоя и шлаковых отходов ТЭС;
- разработка технологии изделий на основе пеностеклокристаллических материалов (плит, гранул), исследование их физико-механических свойств;
- анализ физико-механических характеристик разработанного пеностеклокристаллического материала и изделий на его основе в сравнении с современными аналогами.

## ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Характеристика исходных материалов

Для исследования использовались сырьевые материалы, соответствующие современным требованиям нормативно-технической документации, включая отраслевые государственные стандарты и технические условия:

- Стеклобой – ГОСТ Р 111-2014 «Стекло листовое бесцветное. Технические условия», ГОСТ 30288-95 «Тара стеклянная. Общие положения по безопасности, маркировке и ресурсосбережению»;

- Шлаковый отход – ГОСТ 26644-85 «Щебень и песок из шлаков тепловых электростанций для бетона. Технические условия»;

- Стекло натриевое жидкое марка Б – ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия»;

- Вода техническая – ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и растворов. Технические условия»;

- Глицерин чистый – ГОСТ 6259-75 «Реактивы. Глицерин. Технические условия».

Химический состав сырьевых материалов приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав сырьевых материалов

Материал	Содержание компонентов, мас. %								
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>SO<sub>3</sub></i>	ППП
Стеклобой БТ-1 (прозрачное (белое) тарное стекло)	72,0	14,4	0,1	9,0	2,0	2,2	0,1	0,2	-
Стеклобой ЗТ-1 (зеленое тарное стекло)	71,8	14,0	-	7,8	3,0	2,3	0,8	0,3	-
Стеклобой М4 (бесцветное листовое стекло)	71,8	14,8	-	6,7	4,1	2,0	0,1	0,5	-
Шлаковый отход Новочеркасской ГРЭС	57,1	0,9	3,6	1,9	1,2	24,7	10,2	-	0,4
Жидкое стекло марка Б	29,4	10,1	-	0,1	-	0,1	0,2	-	60,1

## 2.2 Методы и методики исследований

Производство пеностекольных материалов и изделий на их основе осуществлялось в соответствии с нормативно-технической документацией на теплоизоляционные строительные материалы. В качестве сырьевых материалов применялись: стеклобой различных марок, шлаковый отход Новочеркасской ГРЭС, жидкое стекло, глицерин, вода. Образцы пеностекольных материалов получали по порошковой технологии.

**Порошковая технология** основана на нагревании порошковой смеси порообразователя и силикатного сырья до температуры его размягчения (750-950 °С). Параллельно протекают процессы разложения порообразователя с выделением газов, вспенивающих высоковязкий расплав. Для фиксации пористой структуры предусмотрена стадия резкого охлаждения, ведущего к резкому увеличению вязкости и застыванию материала. Завершающей стадией технологии является медленное охлаждение (отжиг), необходимое для устранения внутренних напряжений в объеме материала. Весь процесс производства пеностекла состоит из следующих этапов:

- подготовка сырьевых материалов;
- смешение шихты;
- температурная обработка;
- механическая обработка (если необходимо).

Твердые сырьевые материалы (стеклобой, шлаковый отход) подвергали предварительному дроблению (до 1-2 мм) и помолу в барабанной мельнице до размера частиц не более 160 мкм. Компоненты порообразующей смеси (вода, глицерин, жидкое стекло) смешивали в отдельной емкости. Далее осуществляли смешение всех компонентов шихты согласно рецепту до однородной массы в барабанной мельнице в течение 1 часа [100]. Полученную шихту помещали в форму и формировали образцы в виде кубов с длиной грани 20 мм при постоянном давлении 5 МПа. Затем образцы извлекали из формы, устанавливали на термоустойчивую подставку и помещали в печь в зону постоянных температур.

Термическая обработка осуществлялась согласно температурно-временному режиму, представленному на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Температурно-временной режим производства пеностекла:

1 – нагрев; 2 – вспенивание (выдержка); 3 – фиксация структуры (резкое охлаждение); 4 – отжиг (медленное охлаждение)

Температура и время стадий термической обработки могут быть изменены в зависимости от химического состава сырьевых материалов и размера образцов. В частности, температура вспенивания может составлять от 750 до 950 °С а время вспенивания – от 5 до 60 минут. Другими особенностями термической обработки являются: загрузка образцов в печь, нагретую до 600 °С; стадия резкого охлаждения со скоростью более 50 °С в минуту; стадия отжига при самопроизвольном остывании печи в течение 4-5 часов. Далее образцы извлекали из печи, проводили их визуальный осмотр на наличие дефектов, подвергали механической обработке (опиловке) для придания правильных размеров и исследовали структуру и свойства.

*Физико-механические свойства* образцов определяли согласно стандартным и специальным методикам [101-112].

1) Для пеностекольных гранул:

- по ГОСТ 9758-2012: зерновой состав; насыпная плотность; влажность; водопоглощение; содержание расколотых зерен; прочность при сдавливании в цилиндре; морозостойкость; потеря массы при определении стойкости против силикатного распада; потеря массы при кипячении; содержание водораствори-

мых сернистых и серноокислых соединений; потеря массы при прокаливании; теплопроводность;

- значение суммарной удельной эффективной активности естественных радионуклидов по ГОСТ 30108-94;

2) Для плит из пеностекла:

- размер плит по ГОСТ EN 822-2011 и ГОСТ EN 823-2011;

- плотность по ГОСТ EN 1602-2011;

- коэффициент теплопроводности по ГОСТ 25380-2014;

- предел прочности при сжатии по ГОСТ 826-2011,

- предел прочности при изгибе по ГОСТ EN 12089-2011;

- паропроницаемость по ГОСТ EN 12086-2011;

- водопоглощение по объему по ГОСТ EN 12087-2011;

- морозостойкость по ГОСТ EN 12091-2011;

- группа горючести по ГОСТ 30244-94;

- значение суммарной удельной эффективной активности естественных радионуклидов по ГОСТ 30108-94.

*Фазовый состав* определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL X'TRA производства «ThermoScientific». Шаг сканирования по точкам – 0,02 °, время накопления в точке – 1 с; тип излучения – монохроматизированное  $\text{CuK}\alpha$ ; интервал  $2\theta$  – 3-90°. Для расчета положения и полуширины (FWHM) рефлекса использовали профильную функцию Пирсон-VII в программном комплексе WinXRD. Определение качественного фазового состава осуществляли с применением базы данных PDF-2 и программного комплекса Crystall Impact Match [113-114].

*Физико-химические процессы, протекающие при термической обработке* пеностекляной шихты, исследовали с применением методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [115]. Съемку проводили на установке STA 449 Jupiter производства NETZSCH. Скорость нагрева – 10 К/минутаЮ, диапазон температур – 25-1000 °С, атмосфера – воздушная; тигель – платиновый с крышкой.

*Структура образцов* была изучена с помощью сканирующего ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D. Микроскоп оснащен цифровой камерой Digiview II высокого разрешения с высокочувствительной матрицей, микроманипулятором OmniProbe 100.7 и системой ионного фокусированного пучка Magnum.

### 2.3 Методология проведения исследований

При анализе установленных в п.1.6 проблем была сформулирована *гипотеза*: состав и свойства стеклобоя и шлаковых отходов ТЭС обеспечивают получение пористой структуры по одностадийной технологии при использовании эффективной порообразующей смеси.

Структурно-логическая схема проведения диссертационных исследований была разработана согласно сформулированным цели и задачам и представлена на рисунке 2.2. Процесс производства экспериментальных образцов и методы определения их физико-механических свойств описаны ниже

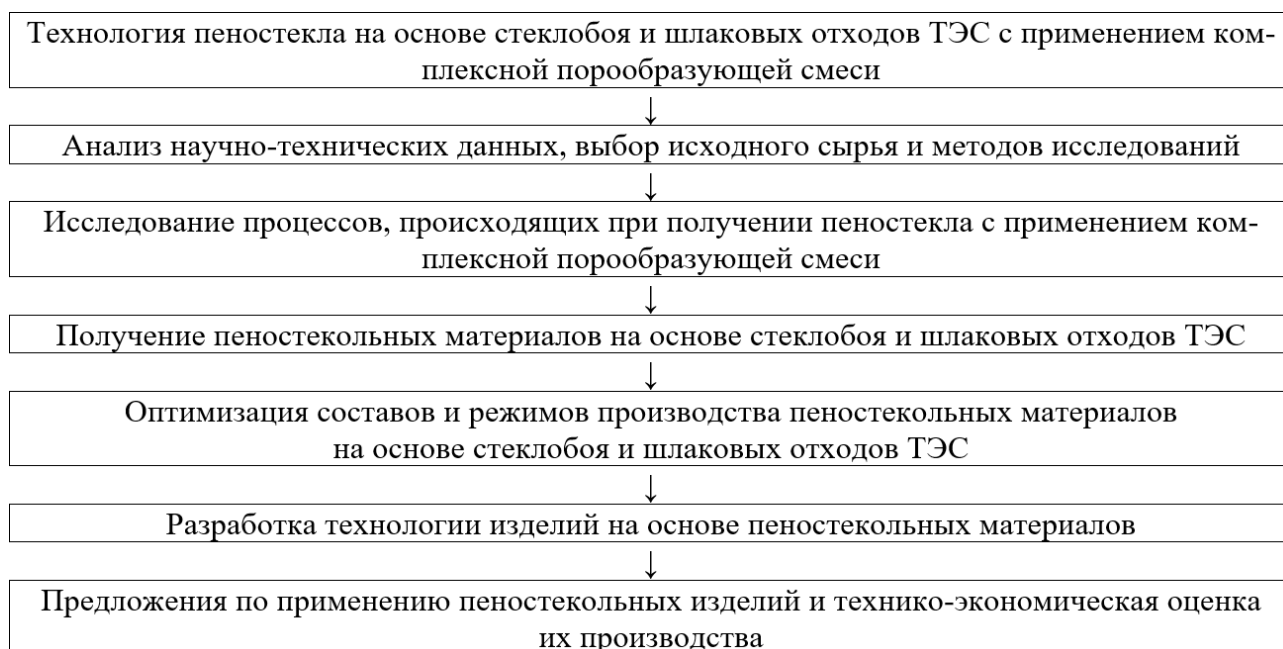


Рисунок 2.2 – Структурно-логическая схема диссертационных исследований

### ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ

#### 3.1 Выбор компонентов и определение их оптимального соотношения в порообразующей смеси для получения пеностекла

Для качественного анализа влияния глицерина и жидкого стекла на процесс вспенивания были разработаны составы пеностекол на основе стеклобоя с различными соотношениями «жидкое стекло : глицерин». Соотношения компонентов в шихтовой смеси для образцов приведены в таблице 3.1. Все образцы подвергались вспениванию при температуре 800, 825 и 850 °С с выдержкой 10 минут в соответствии с выбранным температурно-временным режимом. По окончании обжига были проведены оценка их внешнего вида, замеры, результаты которых приведены в таблице 3.1. На рисунке 3.1 показана внутренняя структура полученных образцов.

Таблица 3.1 – Шихтовый состав образцов пеностекла на основе жидкого стекла и глицерина и результаты определения их свойств и однородности структуры

Параметр	№ состава					
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Стеклобой БТ-1	90					
Жидкое стекло	-	2	4	6	8	10
Глицерин	10	8	6	4	2	-
Температура вспенивания 800 °С						
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1632	627	405	346	421	1459
Пористость, %	6,23	71,07	81,31	84,03	80,57	9,67
Однородность пористой структуры	-	±	+	+	+	-
Температура вспенивания 825 °С						
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1507	575	389	321	420	685
Пористость, %	8,92	74,47	82,05	85,19	80,62	68,39
Однородность пористой структуры	-	±	+	+	+	-
Температура вспенивания 850 °С						
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1545	373	277	275	246	482
Пористость, %	8,70	82,79	87,22	87,31	88,65	77,76
Однородность пористой структуры	-	±	±	±	+	-

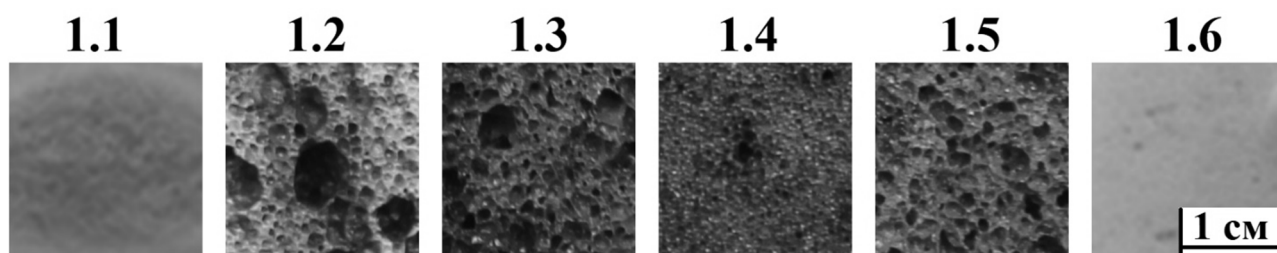


Рисунок 3.1 – Пористая макроструктура образцов пеностекла на основе жидкого стекла и глицерина при температуре вспенивания 850 °С

*Состав 1.1 (стеклобой БТ-1 – 90 мас. %, глицерин – 10 мас. %).*

Состав 1.1 при 800 °С обладает плотностью 2032 кг/м<sup>3</sup>. Наблюдается полное отсутствие пористой структуры, о чем свидетельствует также и крайне низкая пористость в 6,23 %. Образец обладает высокой прочностью и гладкостью, кроме того, поверхность кубика остеклована. Стоит отметить, что внешне кубик отличается серо-коричневым окрасом – остатки выгоревшего углерода. Дальнейшее увеличение температуры до 825 °С приводит к уменьшению плотности до 1507 кг/м<sup>3</sup>, в образце при внешнем осмотре идентифицировать наличие пор невозможно, при этом отмечается повышение пористости до 8,92 %. В центре можно заметить небольшое потемнение бурого цвета и блеск, что, как и в предыдущем образце, является остатками частиц углерода. При 850 °С значение плотности увеличивается до 1545 кг/м<sup>3</sup> и, как и предыдущие образцы, кубик не обладает пористой структурой, значение пористости опускается до 8,7 %.

*Состав 1.2 (стеклобой БТ-1 – 90 мас. %, глицерин – 8 мас. %; жидкое стекло – 2 мас. %).*

Образцы данного состава характеризуются хаотичностью распределения пористой структуры. При 850 °С значение плотности достигает 627 кг/м<sup>3</sup>. Пористая структура наблюдается во всем объеме, однако имеются хаотично расположенные сильно вспененные области с достаточно крупными порами, достигающими 2000 мкм, темно-серый цвет которых указывает на остатки углерода. Пористость при этом составляет 71,07 %. Большая часть образца имеет светло-серый окрас с мелкими порами, минимальный размер которых равен 15 мкм. С увеличением температуры происходит снижение плотности. Так, при



825 °С этот показатель составляет 575 кг/м<sup>3</sup>, а пористость увеличивается до 73,47 %. Максимальная величина пор уменьшается до 1000 мкм, пористая структура более равномерна, чем в предыдущем образце. При 850 °С плотность уменьшается до 373 кг/м<sup>3</sup>. Однако в центре образца находится крупное скопление пор, большая из которых достигает в диаметре 4000 мкм. В остальном объеме образца расположены мелкие поры, поэтому пористость не превышает 82,79 %

*Состав 1.3 (стеклобой БТ-1 – 90 мас. %, глицерин – 6 мас. %; жидкое стекло – 4 мас. %).*

Состав на всем температурном интервале имеет показатели плотности не выше 405 кг/м<sup>3</sup>. Отмечается закономерное уменьшение плотности по мере увеличения температуры. Максимальное значение плотности соответствует образцу, обожженному при 800 °С. Поры расположены по всему объему кубика, но их размеры разнятся, пористость составляет 81,31 %. При 825 °С кубик имеет плотность 389 кг/м<sup>3</sup>, пористая структура равномерно распределена, однако различие в габаритах пор выражено сильнее, чем у предыдущего образца, поэтому рост пористости незначителен – 82,05 %. При 850 °С плотность составляет 277 кг/м<sup>3</sup>, ближе к центру кубика часто встречаются крупные поры, достигающие 1500 мкм. По мере приближения к внешней поверхности образца, они уменьшаются до 50 мкм. Пористость достаточно высока и равна 87,22 %.

*Состав 1.4 (стеклобой БТ-1 – 90 мас. %, глицерин – 6 мас. %; жидкое стекло – 4 мас. %).*

Состав обладает более низкой плотностью (при всех температурах вспенивания) по сравнению с предыдущим и характеризуется снижением ее значений с ростом температуры. При 800 °С плотность составляет 346 кг/м<sup>3</sup>, поры распределены по всему образцу, но их размер колеблется от 40 мкм до 2000 мкм, пористость равна 84,03 %. С повышением температуры до 825 °С у образца так же наблюдается большое различие между величиной и формой пор. Максимальный размер их уменьшается до 1500 мкм, а минимальный до 30 мкм, пористость незначительно увеличивается до 85,19 %. Показатель плотности со-

ставляет  $321 \text{ кг/м}^3$ . Пористая структура в образце, вспененном при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , как и в предыдущих образцах, равномерно расположена во всем объеме. Образец отличается большим различием в размерах пор (варьируется от  $3500 \text{ мкм}$  до  $30 \text{ мкм}$ ) и их формой. Пористость находится в пределах  $87,31 \%$ .

*Состав 1.5 (стеклобой БТ-1 – 90 мас. %, глицерин – 2 мас. %; жидкое стекло – 8 мас. %).*

При  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  полученный образец обладает плотностью  $421 \text{ кг/м}^3$ , пористая структура равномерно распределена по всему объему. Основная масса пор имеет практически равный размер и сферическую форму, их минимальная величина составляет  $25 \text{ мкм}$ . В структуре встречается несколько пор, достигающих  $500 \text{ мкм}$ . Пористость составляет  $80,57 \%$ . При  $825 \text{ }^\circ\text{C}$  показатель плотности кубика  $420 \text{ кг/м}^3$ , что почти не отличает его от предыдущего образца. Аналогично и пористость практически равна предыдущему значению –  $80,62 \%$ . Порораспределение равномерно во всем объеме, при этом образец характеризуется меньшей разницей в размерах пор: минимальный –  $25 \text{ мкм}$ , максимальный –  $200 \text{ мкм}$ . С повышением температуры до  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  плотность падает до  $246 \text{ кг/м}^3$ , являясь наименьшим значением среди всей серии 1. Однако максимальная величина пор увеличивается до  $500 \text{ мкм}$ , что не позволяет подняться пористости выше  $88,65 \%$ . В целом, в проведенном эксперименте образцы данного состава обладают наилучшими сочетаниями характеристик среди образцов.

*Состав 1.6 (стеклобой БТ-1 – 90 мас. %, жидкое стекло – 10 мас. %).*

Со значением плотности  $1459 \text{ кг/м}^3$  при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  образец обладает неразвитой пористой структурой, что подтверждается низкой пористостью ( $32,67 \%$ ). Мелкие поры с размером  $5\text{-}15 \text{ мкм}$  периодически встречаются по всему объему образца. С увеличением температуры до  $825 \text{ }^\circ\text{C}$  плотность снижается до  $685 \text{ кг/м}^3$ , поры встречаются чаще, чем у предыдущего образца, преимущественно в центральной части кубика и достигают величины  $5\text{-}50 \text{ мкм}$ . Причем, чем ближе к внешней поверхности, тем их меньше. Пористость повышается до  $68,39 \%$ . При максимальной температуре в  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  показатель плотности составляет  $482 \text{ кг/м}^3$ . Поры расположены во всем объеме образца, имеют правильную

сферическую форму и практически равные размеры (5-15 мкм). Пористость достигает 77,76 %.

Отчетливо прослеживается снижение плотности при увеличении температуры. Важно отметить также ее зависимость от количественного соотношения «жидкое стекло – глицерин» (таблица 3.1). В частности, фиксируется рост плотности с увеличением массового содержания жидкого стекла и уменьшением содержания глицерина, достигая максимального значения при 2 мас. % жидкого стекла и 8 мас. % глицерина (состав 1.5), а минимального при 8 мас. % жидкого стекла и 2 мас. % глицерина (состав 1.2).

Составы 1.1 и 1.6 характеризуются наличием только двух компонентов в сырьевой смеси: стеклобоя и жидкого стекла/глицерина. Состав 1.1 с 10 мас. % глицерина имеет крайне плотную структуру (максимальная плотность составила 2032 кг/м<sup>3</sup> при 800 °С. Кроме того, в результате повышенного горения углерода в глицерине образец остекловался и отличается темно-коричневым окрасом. Однако введение даже минимального количества жидкого стекла (2 мас. % – состав 1.2) предотвратило стеклование глицерина. Это подтверждает способность жидкого стекла устранять чрезмерное горение углерода, обеспечивая резкое уменьшение показателей плотности с 2032 кг/м<sup>3</sup> (состав 1.1) до 627-372 кг/м<sup>3</sup> (состав 1.2). Результаты анализов показывают, что при большем содержании жидкого стекла фиксируются меньшие показатели плотности при максимальной температуре и более равномерная пористая структура.

Состав 1.6 с 10 мас. % жидкого стекла при 800 °С обладает низкой степенью порообразования (пористость 32,67 %) и высокой плотностью – 1459 кг/м<sup>3</sup>. Несмотря на то, что повышение температуры приводит к улучшению показателей и формированию структуры (плотность снижается до 482 кг/м<sup>3</sup>, пористость повышается до 77,76 %), состав значительно уступает по характеристикам составу 1.5 с введением глицерина в количестве 2 мас. % (плотность лежит в интервале 421-246 кг/м<sup>3</sup>). Это указывает на важность для процесса вспенивания наличия в пеностекольной шихте и порообразующего глицерина, и стабилизирующего порообразование жидкого стекла.

Далее на основе разработанного состава (стеклобой БТ-1 – 90 мас. %; порообразующая смесь «жидкое стекло – глицерин» – 10 мас. %) был осуществлен выбор оптимального соотношения «жидкое стекло : глицерин». С этой целью была разработана серия составов с различным соотношением указанных компонентов (таблица 3.2).

Образцы полученных составов подвергали термической обработке согласно рисунку 2.1 при температуре вспенивания 800, 825, 850 °С и времени вспенивания 20 минут, а также дальнейшему изучению их плотности, пористости и макроструктуры. Результаты представлены в таблице 3.2 и на рисунках 3.2-3.3.

Таблица 3.2 – Компонентные составы шихт пеностекла с различным соотношением компонентов порообразующей смеси и результаты определения их свойств и параметров пористой структуры

Параметр	№ состава								
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
Стеклобой БТ-1, мас. %	90								
Жидкое стекло, мас. %	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Глицерин, мас. %	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура вспенивания 800 °С									
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	199	252	246	227	261	327	336	394	526
Пористость, %	91,9	89,7	90,0	90,7	89,3	86,7	86,3	83,9	78,5
Минимальный размер пор, мм	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
Максимальный размер пор, мм	1,1	1,2	0,9	0,8	0,9	0,9	1,5	4,4	5,2
Доминирующий размер пор, мм	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	2,4	2,5
Однородность пористой структуры	±	±	+	+	+	+	±	–	–
Температура вспенивания 825 °С									
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	196	234	206	197	205	231	223	287	339
Пористость, %	92,0	90,5	91,6	92,0	91,6	90,6	90,9	88,3	86,2
Минимальный размер пор, мм	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3
Максимальный размер пор, мм	1,9	2,3	1,1	1,1	1,3	2,1	2,4	4,5	5,8
Доминирующий размер пор, мм	0,6	0,9	0,5	0,5	0,7	0,8	0,8	2,1	3,2
Однородность пористой структуры	±	±	+	+	+	+	±	–	–
Температура вспенивания 850 °С									
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	208	181	175	147	149	185	188	197	280
Пористость, %	91,5	92,6	92,9	94,0	93,9	92,4	92,3	92,0	88,6
Минимальный размер пор, мм	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3
Максимальный размер пор, мм	3,6	3,8	2,9	2,1	2,4	2,5	3,4	5,4	4,7
Доминирующий размер пор, мм	1,5	1,6	1,3	1,3	1,4	1,4	1,6	2,3	2,5
Однородность пористой структуры	±	±	+	+	+	+	–	–	–

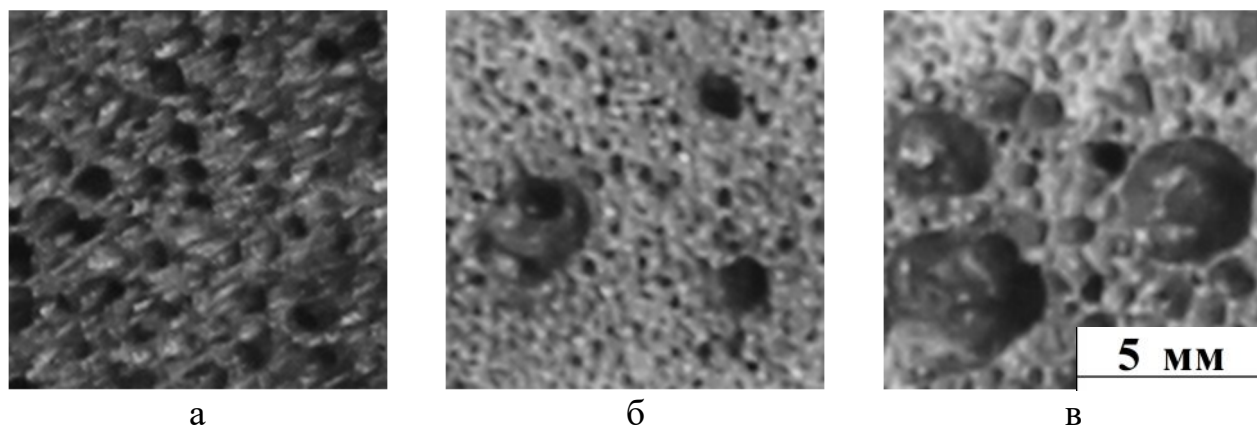


Рисунок 3.2 – Фотографии макроструктуры образцов пеностекла различных типов:

а – состав 2.4, структура типа + (предпочтительная); б – состав 2.7, структура типа ± (удовлетворительная); в – состав 2.9, структура типа– (неудовлетворительная):

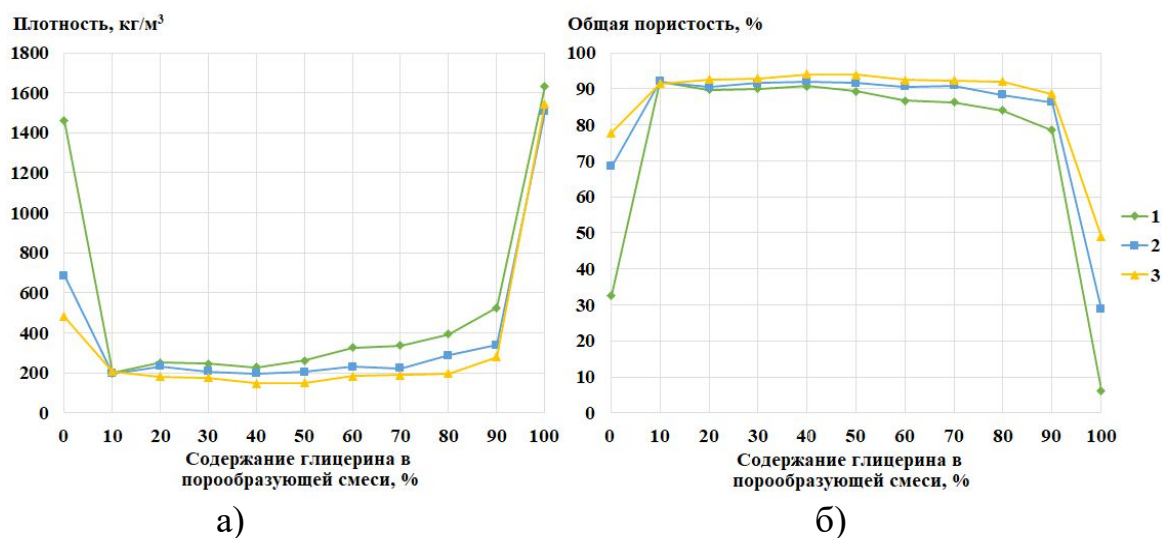


Рисунок 3.3 – Зависимости свойств пеностекла от содержания глицерина в порообразующей смеси: а) плотность, кг/м<sup>3</sup>, б) общая пористость, %

1 – 800 °С; 2 – 825 °С; 3 – 850 °С

Из рисунков 3.3 и таблицы 3.2 видно, что параметры плотности и общей пористости взаимосвязаны. При этом такие показатели пористой структуры, как размер и распределение пор, могут сильно различаться даже при весьма близкой пористости и плотности. Более того, эти и другие эксплуатационные свойства пеностекольных материалов (теплопроводность, прочность, водопоглощение, паропроницаемость и пр.) напрямую зависят от характера пористой структуры (размер пор, толщина межпоровых перегородок и т.д.). Вследствие

этого, для дальнейшего описания образцов использовались два параметра: плотность и характер пористой структуры [116-118].

Из полученных результатов видно, что со смещением соотношения «жидкое стекло : глицерин» в сторону жидкого стекла, во-первых, увеличивается равномерность пористой структуры за счет уменьшения количества крупных дефектных пор, и, во-вторых, увеличение равномерности окраски материала, включающего исчезновение светлых невспененных участков и формирование равномерной пористой структуры темного цвета. Оптимальным составом порообразующей смеси был выбран состав 2.4, соответствующий соотношению «глицерин : жидкое стекло» = 4 : 6.

### **3.2 Исследование поведения жидкого стекла и глицерина при получении пеностекла**

Для исследования взаимного влияния жидкого стекла и глицерина на процессы вспенивания шихты, была исследована роль каждого из компонентов шихты в данном процессе. Основой пеностекла является порошок стекла, который при нагревании переходит в вязкопластичное состояние и формирует силикатный каркас материала. Собственно порообразователем является глицерин, который при нагревании в окислительной среде формирует спектр газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и т.д.), вспенивающих пластичную стекломассу. Кроме того, углеродный остаток от разложения глицерина оседает на стенках пор в виде нанодисперсной сажи, обуславливая темную окраску материала. Однако функция жидкого стекла при вспенивании стекломассы неясна. Для формулирования гипотезы взаимного влияния жидкого стекла и глицерина на формирование пористой структуры были разработаны составы 3.1-3.3.

После подготовки всех сырьевых материалов для состава 3.1 было осуществлено добавление их заданного количества в шихтовую смесь, за исключением жидкого стекла. После тщательного перемешивания стеклосмеси и глицерина, на аналитических весах была отмерена половина от подготовленной смеси.

Это количество добавлялось в металлическую форму и осуществлялось прессование с помощью пуансона, при этом сформованная половина кубика не извлекалась. Затем, в количестве 6 мас. % в ее середину добавлялась капля жидкого стекла. После было засыпано оставшееся количество смеси поверх капли и производилось прессование. По завершении формования образца была произведена его загрузка в муфельную печь при 600 °С, где он вспенивался при заданных температурах 30 минут и выдержкой 10 минут. После отжига образец извлекался, производились оценка его внешнего вида, замеры и механическая обработка. Аналогичным образом осуществлялось формование и обжиг состава 3.2. с заменой жидкого стекла на глицерин. Шихта для состава 3.3 состояла из 90 мас. % стеклобоя и 10 мас. % воды. Содержание компонентов шихты в мас. % приведено в таблице 3.3. Для более подробного изучения влияния компонентов шихты на структуру полученного материала был проведен микроанализ образцов. Внутренняя структура составов, а также результаты проведенного микроанализа показаны на рисунке 3.4.

Таблица 3.3 – Составы пеностекольных шихт на основе стеклобоя с комбинированными порообразователями и водой

№ состава	Содержание компонента, мас. %			
	Стеклобой	Вода	Жидкое стекло	Глицерин
3.1	90	-	6 (в центр)	4
3.2	90	-	6	4 (в центр)
3.3	90	10	–	–

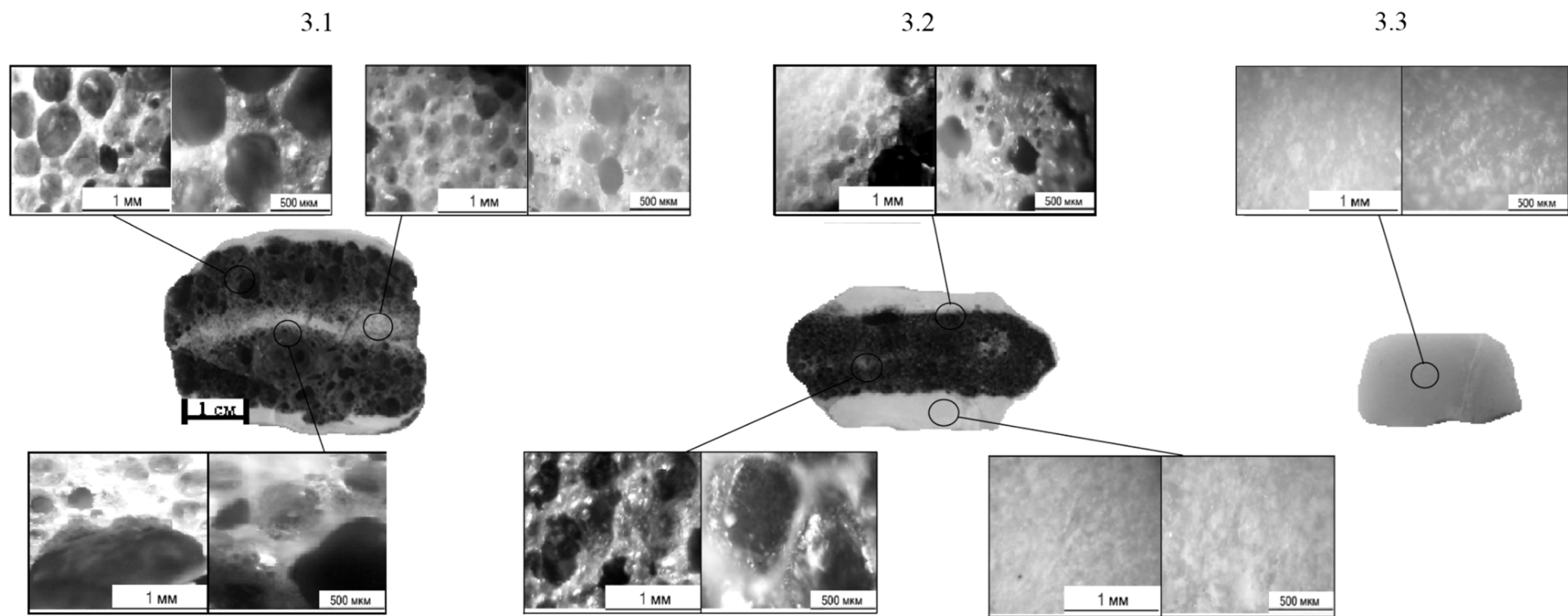


Рисунок 3.4 – Пористая макроструктура образцов пеностекла



*Состав 3.1 (стеклобой – 90 мас. %, жидкое стекло (в центр) – 6 мас. %, глицерин – 4 мас. %).*

Образец характеризуется неравномерностью образовавшейся пористой структуры. В центре, куда изначально было добавлено жидкое стекло, наблюдается тонкая вспененная область светло-желтого цвета. По микрофотографиям можно идентифицировать поры небольшого размера в интервале 50-250 мкм и правильной сферической формы. По мере продвижения вглубь прослеживается рост пор, которые достигают 1000 мкм. Это обусловлено разложением углерода, в результате чего образуется газовая фаза. Средняя плотность этой части образца достаточно низкая – 426 кг/м<sup>3</sup>, а пористость составляет 80,3 %. При продвижении к внешним краям образца средний размер пор становится около 500 мкм, но также часто встречаются крупные поры, достигающие 5000 мкм. Такая большая разница вызвана неравномерным распределением глицерина в образце: большая его количество сконцентрировано ближе к краям образца, а в центральной части расположено жидкое стекло, которое оказывает стабилизирующее действие на вспенивание. По верхнему и нижнему краю кубика можно заметить плотное образование светло-желтого цвета, пористость которого составляет 53,12 %, а плотность 1016 кг/м<sup>3</sup>. Эта область – обожженная смесь глицерина и стеклобой.

*Состав 3.2 (стеклобой – 90 мас. %, жидкое стекло – 6 мас. %, глицерин (в центр) – 4 мас. %).*

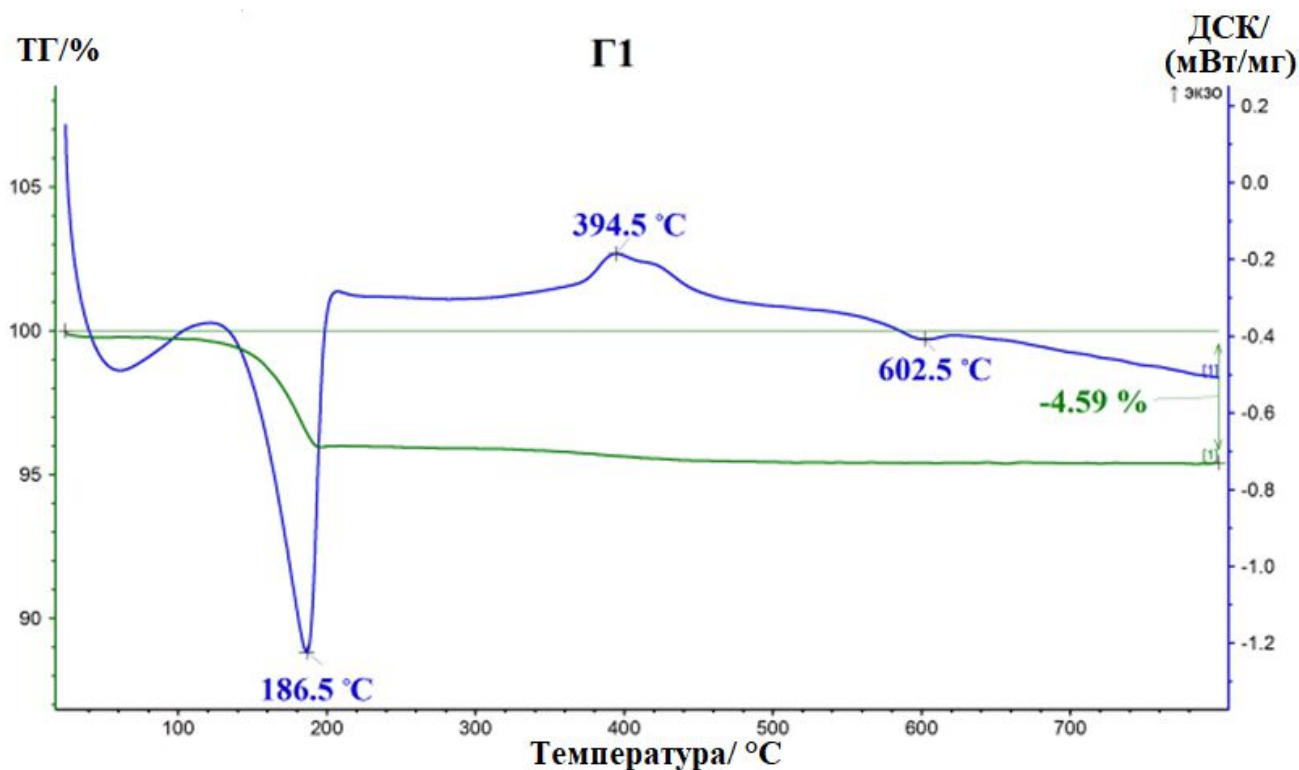
Состав при внешнем осмотре можно разделить на 2 зоны: 1 – зона максимального распределения глицерина (область темно-серого цвета); 2 зона – максимального распределения жидкого стекла (область белого цвета). Их характеристики сильно разнятся: плотность 1 зоны 426 кг/м<sup>3</sup>, а пористость 81,35 %; плотность 2 зоны – 1915 кг/м<sup>3</sup>, пористость составляет 11,63 %. Полученные результаты указывают на значительную интенсификацию процесса вспенивания в участках, где располагаются оба компонента. Важно отметить, что она максимальна именно в 1 зоне, что подтверждают результаты микроанализа, на которых поры достигают 500 мкм (максимальный размер для данного состава). Стоит обратить внимание, что поверхность сформировавшихся пор имеет блеск, но при этом

стеклование, как в составе 1.1, отсутствует, что, очевидно, вызвано воздействием жидкого стекла: оно обволакивает частицы шихты, предотвращая таким образом чрезмерное горение углерода в глицерине. Зона 2 представляет собой сплошной материал, по своей структуре напоминающий чистый стеклобой (состав 3.3). Этот участок представляет собой обожженную смесь жидкого стекла со стеклобоем. На границе двух зон на микрофотографиях видно скопление пор с высокой разницей в размерах – от 50 до 350 мкм. Как и в предыдущем составе, это является результатом неравномерного распределения компонентов в шихте.

*Состав 3.3 (стеклобой – 90 мас. %, вода – 10 мас. %).*

Образец представляет собой плотный спек стеклобоя с плотностью 1988 кг/м<sup>3</sup> и отсутствием пористой структуры, поэтому пористость минимальная и составляет 8,26 %.

Для анализа процессов, происходящих при вспенивании, был проведен дифференциально-термический анализ составов, мас. %: Г1 (стеклобой – 95, глицерин – 5) и Г2 (стеклобой – 90, глицерин – 5, жидкое стекло – 5) (рисунок 3.5).



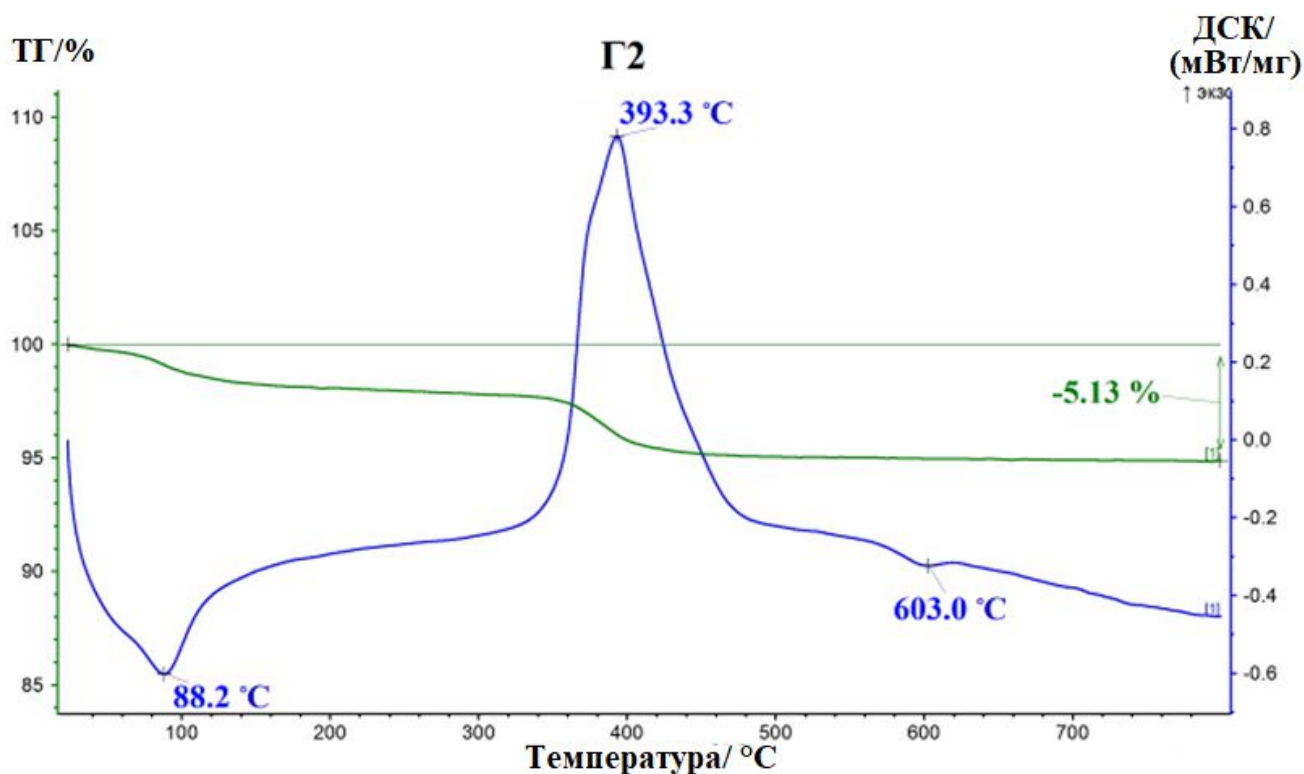


Рисунок 3.5 – Кривые термического анализа (ДТА и ТГ) составов (мас. %) Г1 (стеклобой – 95, глицерин – 5) и Г2 (стеклобой – 90, глицерин – 5, жидкое стекло – 5): 1 – ДСК-кривые; 2 – ТГ-кривые

Данные ТГ-кривых показывают, что состав Г1 (5 мас. % глицерина) практически полностью разлагается в интервале температур 130-200 °С; потеря массы здесь составляет 3,63 %. Удаление остаточного глицерина (0,50 %) происходит при 300-450 °С. Состав Г2 содержит как жидкое стекло (5 мас. %), так и глицерин (5 мас. %), что приводит к изменению процесса потери массы. В области до 100 °С удаление воды из смеси происходит аналогично составу 1. Тем не менее, далее есть участок постепенной потери массы (0,67 %) на участке 100-350 °С. При 350-460 °С потеря массы ускоряется и составляет 2,50 %. Дальнейшая потеря массы составляет 0,22 %, что связано с удалением воды из жидкого стекла и частичным разложением остатков углерода.

Анализ кривых ДСК позволяет уточнить данные. Удаление физически связанной воды происходит в диапазоне 60-90 °С. Эндотермический пик в составе Г1 при 186,5 °С соответствует температуре вспышки глицерина (температуре, при которой конкретное органическое соединение выделяет достаточное количество паров для воспламенения на воздухе). По достижении температуры 394,5 °С

наблюдается экзотермический пик, указывающий на окисление остатков глицерина при характерной глицерину температуре самовоспламенения 393 °С (минимальной температуре возгорания газа в окислительной атмосфере без искры и пламени) [119]. Далее для всех составов при температуре 602-603 °С характерен эндотермический пик, указывающий на начало стеклования смеси при вязкости  $10^{11,3}$  Па·с [120].

Однако испарение глицерина в составе Г2 при  $\approx 180$  °С полностью отсутствует, а пик, соответствующий самовоспламенению, увеличивается примерно в 10 раз по сравнению с составом Г1 и очерчен острым узким пиком. Эти результаты можно объяснить тем, что при использовании смеси «жидкое стекло – глицерин» молекулы глицерина защищены от контакта с воздухом окружающими структурными образованиями гидросиликатов натрия. Это позволяет сохранять глицерин до более высоких температур, когда шихта превращается в спеченную массу, а газы, которые образуются при самовоспламенении, остаются внутри материала и при дальнейшем нагревании образуют поры.

Следовательно, введение в шихту жидкого стекла позволяет обеспечить:

- формирование расплава при низких температурах, что обеспечивает интенсификацию спекания и плавления основного стекла;
- защиту глицеринового компонента от преждевременного разложения и его сохранение внутри образца до интервала вспенивания [71, 121-122].

### **3.3 Исследование влияния воды на процесс вспенивания**

Для облегчения гомогенизации шихты, содержащей вязкие компоненты (глицерин и жидкое стекло), была рассмотрена возможность частичной замены порообразующей смеси водой. С этой целью была разработана серия составов, где вместо части порообразующей смеси состава 2.4 была введена вода (таблица 3.4). Образцы полученных составов подвергали термической обработке согласно рисунку 2.1 при температуре вспенивания 800, 825, 850 °С и времени вспенивания

20 минут, а также дальнейшему изучению их плотности и макроструктуры. Результаты представлены в таблице 3.4 и на рисунках 3.6-3.7.

Таблица 3.4 – Плотность и доминирующий размер пор пеностекла в зависимости от количества воды в порообразующей смеси и температуры вспенивания

Параметр	№ состава				
	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
Стеклобой БТ-1	90				
Порообразующая смесь состав 2.4	9	7	5	3	1
Вода	1	3	5	7	9
Температура вспенивания 800 °С					
Доминирующий размер пор, мкм	510	470	410	390	180
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	218	231	317	322	634
Температура вспенивания 825 °С					
Доминирующий размер пор, мкм	570	550	500	480	360
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	176	181	214	229	372
Температура вспенивания 850 °С					
Доминирующий размер пор, мкм	610	600	540	530	380
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	150	150	186	188	330

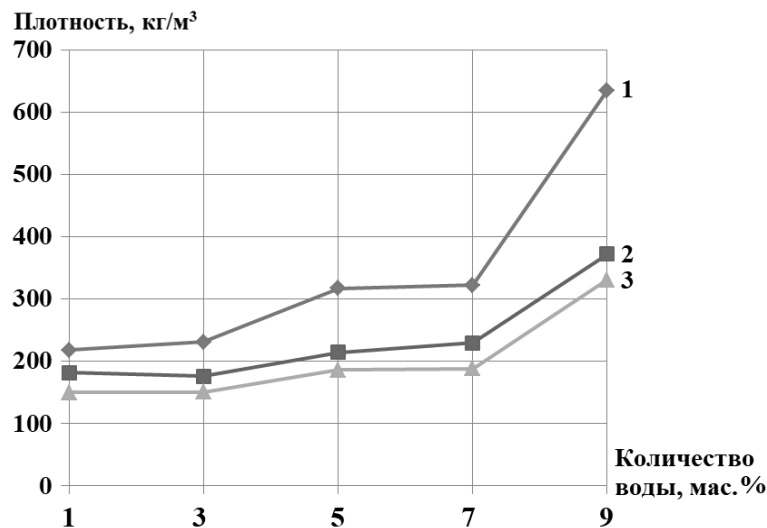


Рисунок 3.6 – Зависимости плотности пеностекла от содержания воды в порообразующей смеси при различных температурах вспенивания:

1 – 800 °С; 2 – 825 °С; 3 – 850 °С

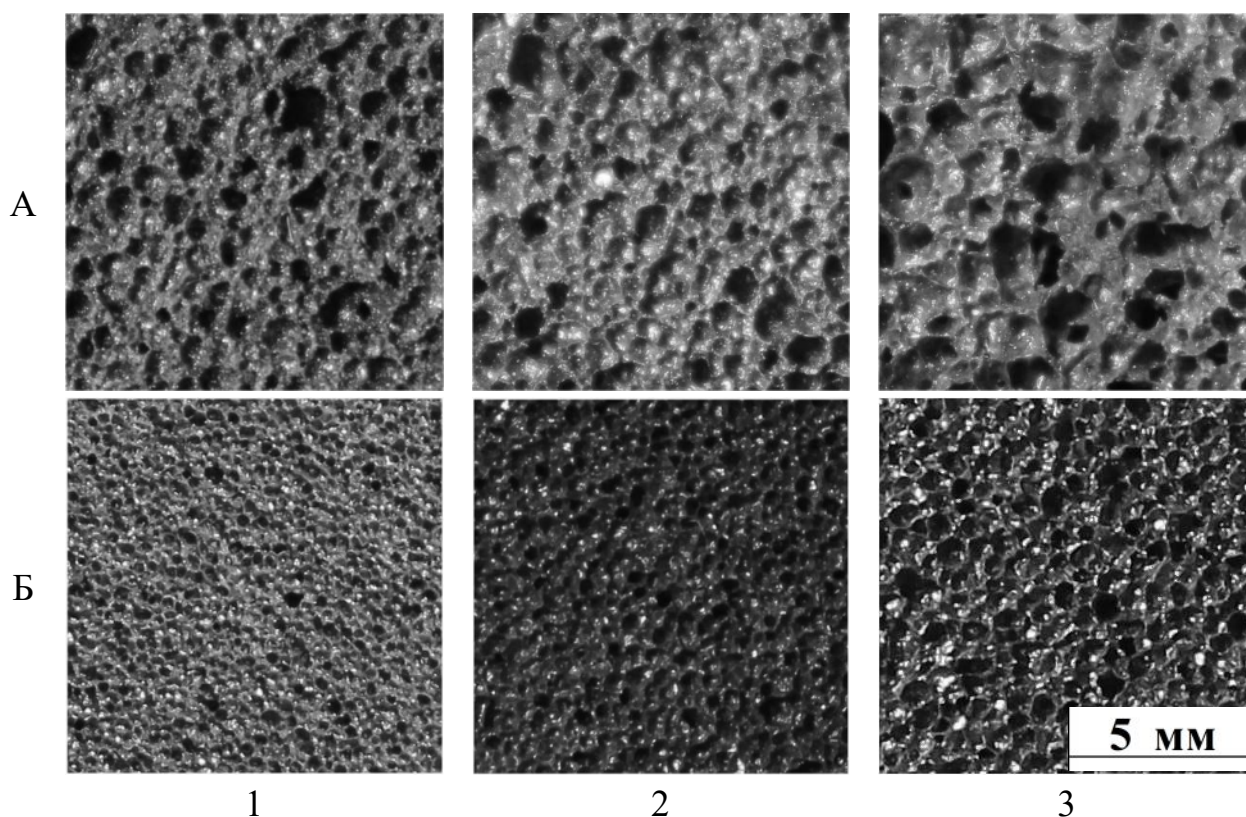


Рисунок 3.7 – Фотографии пористой макроструктуры пеностекла в зависимости от содержания воды в порообразующей смеси:

А – состав 2.4: стеклобой БТ-1 – 90 мас. %, жидкое стекло – 6 мас. %, глицерин 4 мас. %;

Б – состав 4.2: стеклобой БТ-1 – 90 мас. %, жидкое стекло – 4,2 мас. %, глицерин – 2,8 мас. %, вода – 3 мас. %; 1 – 800 °С; 2 – 825 °С; 3 – 850 °С

Полученные результаты указывают на положительное влияние воды на повышение однородности пористой структуры, что можно объяснить следующими факторами. С химической точки зрения, одновременное наличие воды и углерода ведет к формированию водяного газа (синтез-газа) « $\text{H}_2 + \text{CO}$ », обеспечивающего образование дополнительной вспенивающей газовой фазы внутри стекломассы. С физической точки зрения, добавление воды в порообразующую смесь снижает ее вязкость и повышает равномерность ее распределения в шихте [123-124]. Также при замене смеси «жидкое стекло – глицерин» водой происходит закономерное уменьшение количества остаточного углерода в объеме материала, что ведет к более светлой окраске образцов.

Количественный анализ размера и распределения пор проводился с применением программного инструмента DG Analyzer версии 1.5, позволяющего получить значения относительного количества белых пикселей, периметра и площади

микроструктурных элементов, средних приведенных диаметров элементов, выявить ориентированность светлых участков. На рисунке 3.8 представлена гистограмма, показывающая долевого вклад элементов различного диаметра в общую площадь элементов, а на рисунке 3.9 – оценка ориентированности пор.

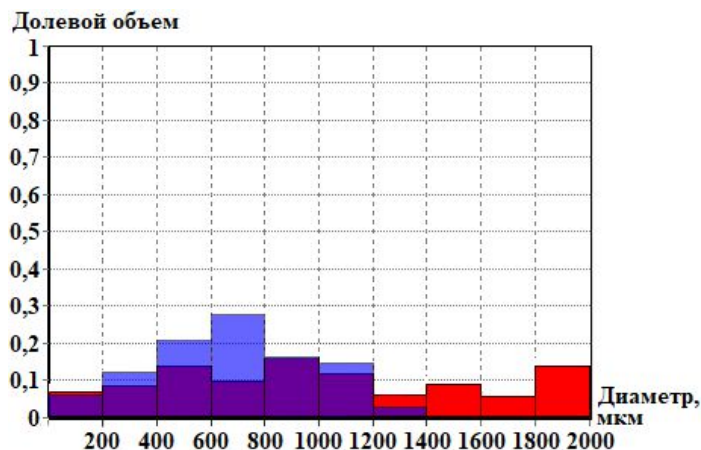


Рисунок 3.8 – Гистограмма распределения долевого объема пор по размеру:  
красный – состав 2.4 (без воды); синий – состав 4.2 (с водой)

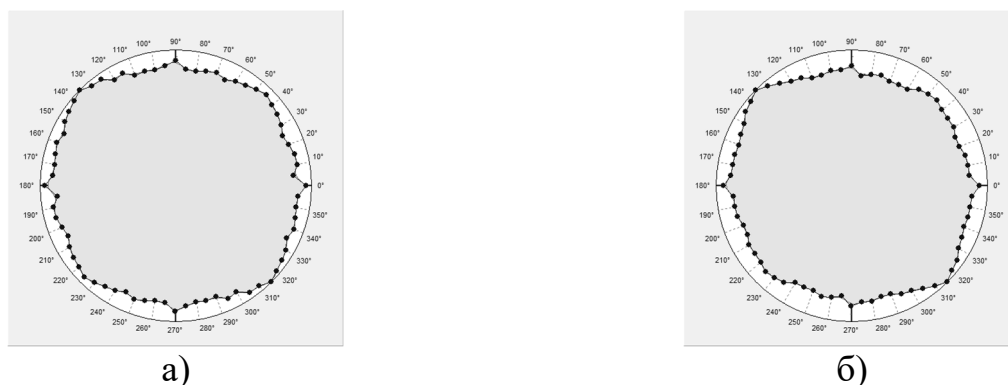


Рисунок 3.9 – Модель ориентированности пор:

а – состав 2.4; б – состав 4.2

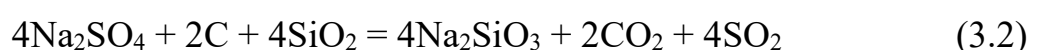
Из полученных данных видно, что для состава 2.4 размеры пор распределены в диапазоне размеров 0-2000 мкм (рисунок 3.8). Это указывает на неоднородность распределения пор в образце. Введение воды в состав 4.2 ведет к тому, что 27,5 % пор обладают диаметром 600-800 мкм, что указывает на повышение равномерности пористой структуры. При этом для обоих составов характерны поры полиэдрической формы, стремящейся к сферической (рисунок 3.9). Исходя из комплекса полученных результатов, оптимальным был выбран состав 4.2, включающий, мас. %: стеклобой БТ-1 – 90; жидкое стекло – 4; глицерин – 3; вода – 3. При заданном шихтовом составе возможно производство пеностекла с однородной пористой структурой и преобладающим размером пор 600-800 мкм.

### 3.4 Исследование физико-химических процессов вспенивания при использовании комплексного порообразователя

Вспенивание силикатных масс – это сложный комплекс физико-химических процессов, включающий разложение порообразователя, выделение и капсуляцию порообразующих газов, фазовые превращения и переход в пиропластическое состояние, а также процессы формирования пористой структуры с учетом поверхностного натяжения, вязкости стекломассы, а также химического воздействия порообразующих газов и их давления внутри материала. В общем случае, формирование газовой фазы внутри пеностекла обеспечивается разложением, окислением или испарением порообразующих добавок. Кроме того, возможно химическое взаимодействие порообразователя со стекломассой во время нагревания шихты. При этом выделение газов при применении углеродистых порообразователей, в том числе глицерина, осуществляется вследствие взаимодействия не с самим стеклом, а только с его определенным компонентом. Также важно учитывать, что углерод в тонкозернистой форме легко окисляется, что требует подбора такого режима вспенивания, при котором спекание стекла должно происходить достаточно быстро, чтобы отдельные частички углерода были защищены от преждевременного окисления. В общем случае этот процесс можно схематично представить в виде реакции (3.1) (согласно Ф. Шиллу [73]):



Согласно данной реакции, в качестве окислителя выступает оксид серы  $\text{SO}_3$ , содержащаяся практически во всех промышленных стеклах как в составе шихты (в виде сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), так и в составе сжигаемого газа. При взаимодействии с углеродом порообразователя сульфат-ион  $\text{S}^{6+}$  восстанавливается до сульфид-иона  $\text{S}^{2-}$ . Протекание данной реакции на практике довольно просто качественно подтверждается наличием сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  в ячейках пеностекла. При использовании стекла, полученного из сульфатной шихты возможно взаимодействие между  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  из стекла и углеродом из порообразователя по реакции (3.2):



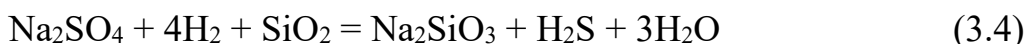


При этом газовая фаза формируется как за счет окисления углерода, так и за счет разложения сульфата и восстановления  $\text{SO}_3$  до сульфит-иона  $\text{SO}_2$ . Реакции окисления углерода могут протекать по различным схемам:  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ;  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ ;  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ . Реакции восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  могут протекать также за счет взаимодействия с различными газовыми восстановителями [124-125]:

1) в присутствии окиси углерода реакция (3.3):



2) в присутствии водорода реакция (3.4):



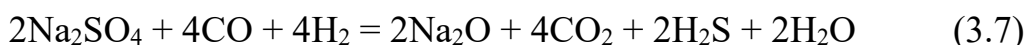
На процессы формирования вспенивающей газовой фазы весьма большое влияние оказывает вода и водяной пар. В первую очередь, в присутствии воды восстановление сульфата натрия из стекломассы углеродом протекает согласно реакции (3.5):



Более того, введение воды в смесь, содержащую углерод, ведет к его окислению по реакциям:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ ;  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ ;  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ . Интенсификация вспенивания водяными парами обусловлена также их взаимодействием с промежуточными продуктами реакции сульфата и углерода при наличии  $\text{SiO}_2$ . Кроме того, вода обеспечивает формирование синтез-газа (водяного газа) при температурах около  $800^\circ\text{C}$  согласно представленной выше реакции, причем большая реакционная поверхность может заметно повышать ее скорость. Водяной газ, в свою очередь, обеспечивает формирование сероводорода из  $\text{S}^{2-}$ -ионов. Протекание окислительно-восстановительных реакций в шихте изменяется также под действием водорода из водяного газа. Под действием водорода восстановление сульфата натрия углеродом в присутствии  $\text{SiO}_2$  можно описать реакцией (3.6):



Возможно также взаимодействие водорода, оксида углерода (II) и сульфата натрия по реакции (3.7):

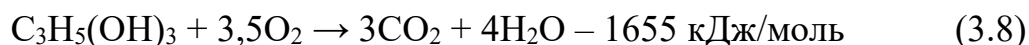


Исходя из описанных реакций, видно, что и водяные пары, и продукты их взаимодействия с компонентами шихты интенсифицируют процессы газовой выделения. Это также указывает на перспективность применения порообразователей, содержащих водород и активный углерод [126].

С физической точки зрения, вода за счет выраженных поверхностно-активных свойств обеспечивает лучшее распределение порообразующей смеси в шихте. Вероятно, вода в данном случае формирует электрически заряженную наноразмерную пленку на частицах стеклопорошка, что обеспечивает их плотное прилегание и равномерное распределение порообразователя на их поверхности.

В целом, газообразная фаза при получении пеностекла образуется при взаимодействии углерода с серой из сульфат-ионов, а также с водой или водяными парами. В процессе вспенивания участвуют и продукты реакций ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Благодаря этим реакциям образуется необходимое количество газов, причем в наиболее благоприятный момент после спекания стекла, когда оно в состоянии вспениваться.

При использовании глицеринового порообразователя процесс вспенивания дополнительно осложняется процессами термического разложения глицерина. Горение глицерина представляется простым и дешевым методом, который не требует какой-либо стадии очистки. Однако этот процесс нелегко осуществить с технологической точки зрения, на что указывает стехиометрическое уравнение сгорания глицерина (3.8):



Кроме того, глицерин имеет очень высокую энергию активации, что приводит к температуре самовоспламенения  $370^\circ\text{C}$ . Полная конверсия глицерина в газ и полукокс во время пиролиза достигается лишь при  $700^\circ\text{C}$ .

Известны два основных механизма термического разложения глицерина: пиролиз и риформинг (паровая конверсия). Пиролиз в данном случае – это разложение органических природных соединений при недостатке кислорода. Условия недостатка кислорода наблюдаются внутри спрессованного полуфабриката. При

пиролизе глицерина возможно получение широкого ряда продуктов (рисунок 3.10) [127].

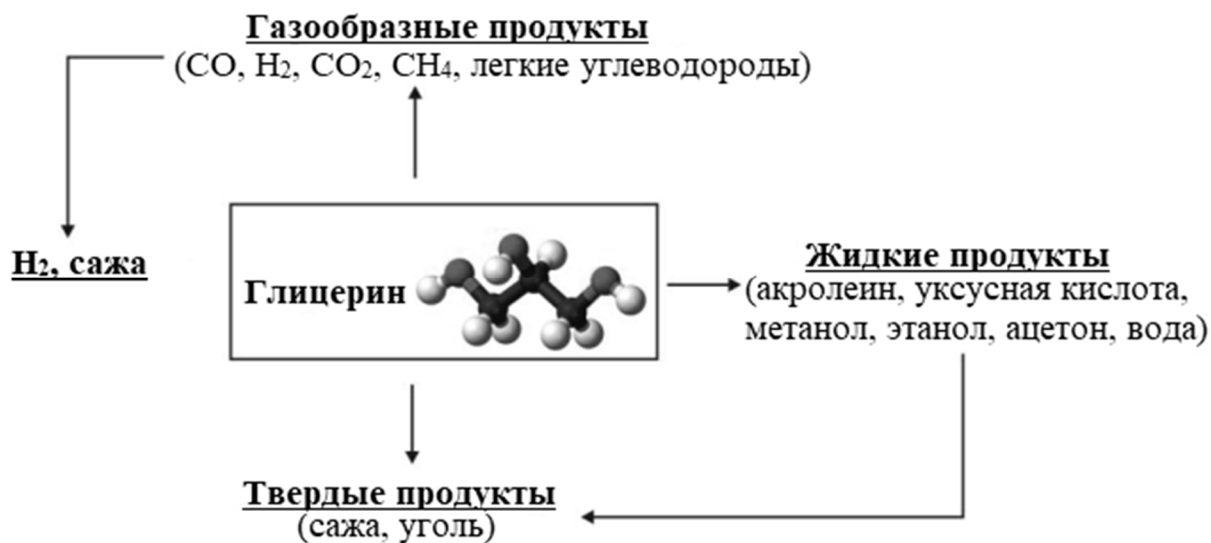
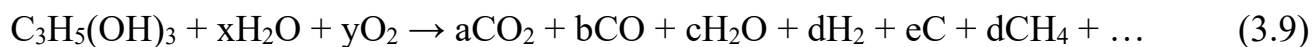


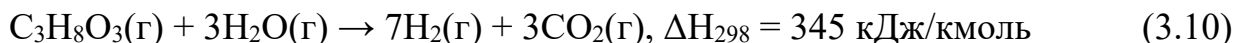
Рисунок 3.10 – Продукты, образующиеся при пиролизе глицерина при атмосферном давлении

При температуре ниже 350 °С, особенно в присутствии кремнезема, металлов и некоторых солей, таких как MgSO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, глицерин образует небольшие количества акролеина, что вызывает особую озабоченность. При температуре около 450 °С также образуются ацетальдегид и аллиловый спирт. При еще более высоких температурах (650 °С) пары глицерина в присутствии паров воды показывают, даже при коротком времени пребывания (0,1 с), около 15 % разложения с образованием акролеина, ацетальдегида и формальдегида в качестве основных продуктов реакции (кроме воды) [128]. Процент разложения значительно увеличивается при 750 °С, где разложение глицерина почти завершено. При этой температуре другие соединения также присутствуют в пиролизате в результате последующего разложения акролеина и ацетальдегида, а также различных путей прямого разложения глицерина [129-130]. Среди вторичных продуктов пиролиза – CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, а также следы CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 1,3-бутадиена и изобутена. При повышенных температурах (около 800 °С) образуется в основном смесь CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (аналогично синтез-газу) [131-132].

Процесс риформинга (конверсии) глицерина в монооксид углерода, водород и углеводороды происходит в присутствии воды или водяных паров в атмосфере воздуха по реакции (3.9) [133]:



При паровом реформинге глицерина реакция протекает по схеме (3.10):



В случае недостатка кислорода (например, в приповерхностных слоях образца) разложение проходит неполно по реакции:  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{H}_2 + 3\text{CO}$ . Также наличие воды в смеси снижает интенсивность разложения глицерина, вследствие чего формируется слой нанодисперсного углерода, оседающего на поверхности пор и окрашивающего пеностекло в темные цвета.

### 3.5 Выводы по главе 3

1. При смещении соотношения порообразующей смеси «жидкое стекло : глицерин» в сторону жидкого стекла наблюдается повышение равномерности пористой структуры за счет снижения количества дефектных пор и повышения равномерности окраски материала. Отсутствие одного из компонентов смеси ведет к практически полному отсутствию пор. Данная тенденция может быть объяснена стабилизирующей ролью жидкого стекла, позволяющего избежать преждевременного разложения глицерина. Поэтому при малых количествах жидкого стекла интенсивность горения глицерина возрастает, а продукты горения, вспенивающие и окрашивающие стекломассу, сохраняются только в зонах, содержащих жидкое стекло.

2. Функции компонентов пеностекольной шихты заключаются в следующем. Порошок стекла обеспечивает силикатный каркас пеностекла, формирующийся при термической обработке в процессе превращения частиц стекла в высоковязкую массу с регулируемыми физико-механическими характеристиками. Глицерин обеспечивает формирование порообразующих газов, образующихся при его термическом разложении в воздушной атмосфере, что создает избыточное

давление, ведущее к формированию пористой структуры. Твердые продукты разложения глицерина оседают на поверхности пор и окрашивают получаемый материал. Жидкое стекло обеспечивает более интенсивное спекание частиц стекла за счет формирования низкотемпературной жидкой фазы, а также устраняет испарение глицерина при 186 °С (температура вспышки) и интенсифицирует его разложение при 393 °С (температура самовоспламенения).

3. Повышение однородности пористой структуры при введении воды объясняется ее физико-химическим влиянием на процессы вспенивания. Вода снижает вязкость порообразующей смеси, что повышает равномерность ее распределения в шихте. При термообработке вода вступает в реакции с углеродом глицерина, а также изменяет течение окислительно-восстановительных реакций взаимодействия глицерина и стекломассы. Выявлен оптимальный состав порообразующей смеси, мас. %: глицерин – 3; жидкое стекло – 4; вода – 3, позволяющий получить однородную пористую структуру с размером пор 600-800 мкм.

4. Основными физико-химическими процессами, протекающими при вспенивании, являются следующие: процесс капсуляции порообразователя и последующий рост образовавшихся микропор. Газообразная фаза при вспенивании формируется за счет окислительно-восстановительных реакций между углеродом порообразователя, серой из сульфат-ионов стекломассы и водой из порообразующей смеси. Также на процессы вспенивания оказывают влияние и промежуточные продукты ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}$ ). В результате образуется необходимое для вспенивания количество газов. При использовании глицеринового порообразователя процесс вспенивания дополнительно осложняется процессами термического разложения глицерина, при которых возможно образование спектра соединений (акролеин, ацетальдегид, аллиловый спирт) которые, однако при температурах выше 650 °С очень быстро разлагаются. При повышенных температурах (800 °С) образуется в основном смесь  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Наличие в шихте воды снижает интенсивность горения глицерина и ведет к образованию сажи.

## ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И СОСТАВА ШИХТЫ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРО- И МАКРОСТРУКТУРЫ ПЕНОСТЕКЛА

### 4.1 Влияние температуры и времени вспенивания

Для выбора оптимального времени вспенивания отформованные образцы состава 4.2 (стеклобой БТ-1 – 90 мас. %, жидкое стекло – 4,2 мас. %, глицерин – 2,8 мас. %, вода – 3 мас. %) обжигали согласно рисунку 2.1 при температуре вспенивания 825 °С и времени вспенивания 5, 10, 15, 20, 30 и 60 минут. Далее была определена плотность, а также исследована пористая структура образцов. Результаты представлены в таблице 4.1 и на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 – Изменение плотности и структуры пеностекла при различном времени вспенивания

Время вспенивания, мин	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Размер пор, мм		
		Минимальный	Максимальный	Доминирующий
5	188	0,1	3,1	0,9
10	176	0,1	1,6	0,6
15	162	0,2	2,8	0,8
20	166	0,2	3,0	1,1
30	171	0,2	3,0	1,2
40	177	0,3	3,1	1,2
60	182	0,3	3,4	1,4

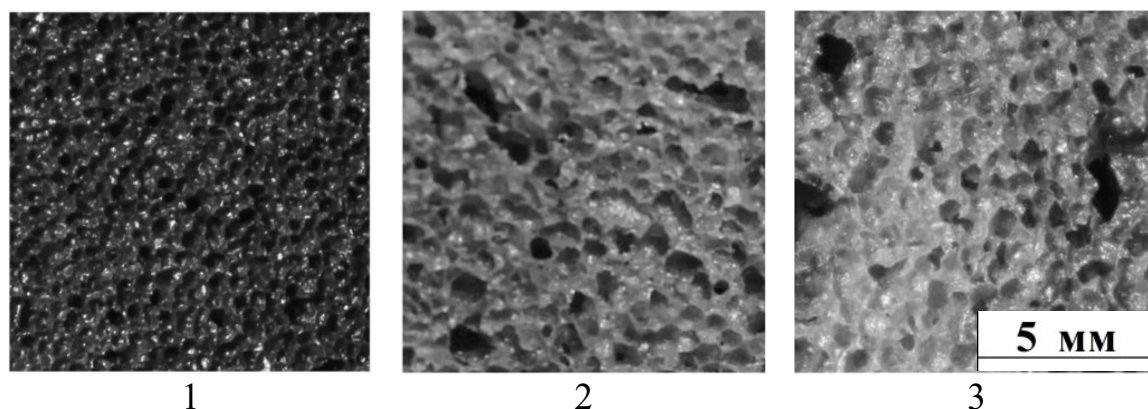


Рисунок 4.1 – Фотографии макроструктуры образцов пеностекла состава 4.2 при различном времени вспенивания (температура вспенивания 825 °С):

1 – 10 минут, 2 – 30 минут; 3 – 60 минут

Таким образом, выдержка образцов при температуре вспенивания в течение 5 минут ведет к формированию неоднородной пористости, включающей как крупные (3,1 мм), так и мелкие (0,1 мм и менее) поры. Увеличение времени вспенивания свыше 10 минут ведет к формированию дефектов за счет слияния единичных пор в вытянутые каналы, что обеспечивает незначительное уменьшение плотности [134]. Выдержка в течение 60 минут ведет к существенному оседанию образца вследствие активного слияния пор и удаления порообразующих газов из пеностекла. Оптимальным временем вспенивания, обеспечивающим стабильный размер пор и минимальное количество дефектов, выбрано время 10 минут.

Анализ оптимального интервала вспенивания осуществляли путем вспенивания образцов пеностекла состава 4.2 согласно рисунку 2.1 при температурах 650; 675; 700; 715; 730; 745; 760; 775; 790; 805; 820; 835; 850; 865; 880 °С без выдержки. Полученные образцы подвергали исследованию пористой структуры и определению плотности. Результаты исследований приведены на рисунке 4.2.

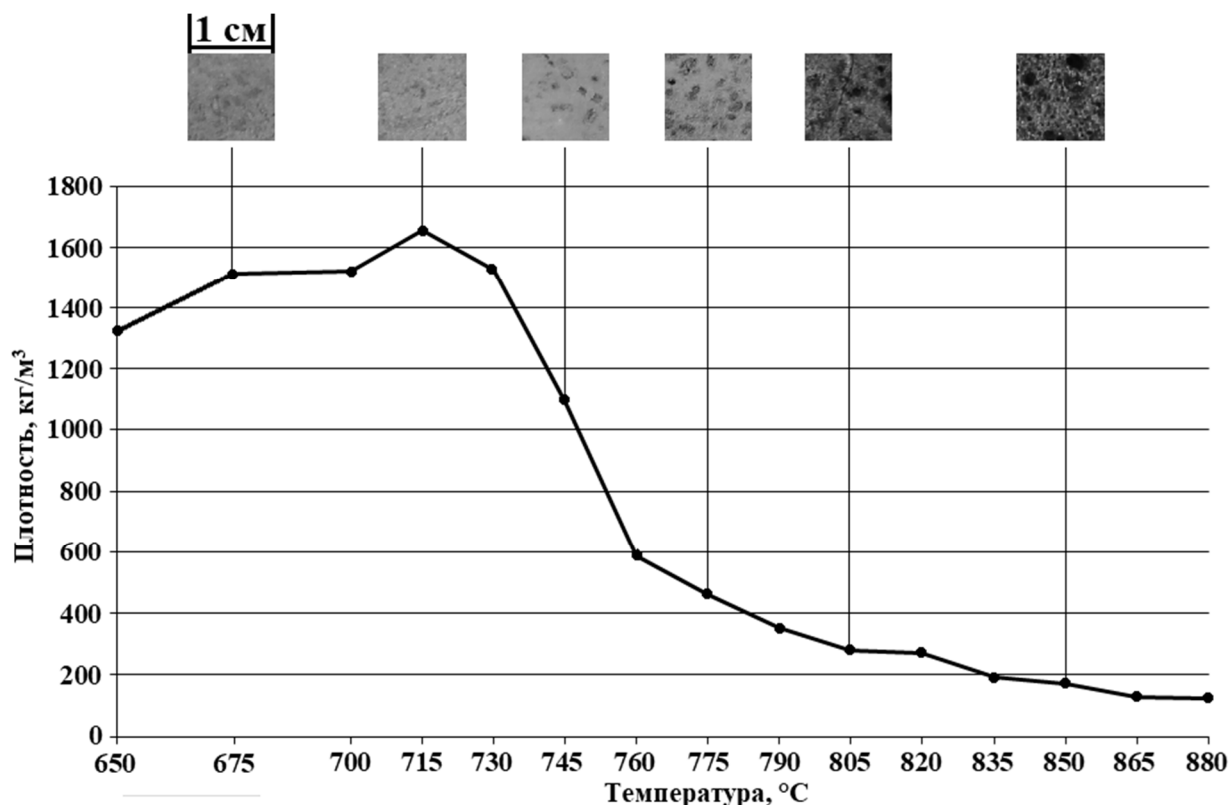


Рисунок 4.2 – Плотность пеностекла состава 4.2 в зависимости от температуры вспенивания

Технология производства пеностекла предполагает загрузку полуфабриката в зону высоких температур (600 °С). Это позволяет начать процессы спекания шихты одновременно с процессами газообразования, включая испарение воды (100 °С) и разложение глицерина (393 °С). Процессы спекания, сопровождающиеся стягиванием частиц и увеличением плотности, продолжаются вплоть до температуры 715 °С. При дальнейшем нагреве до 730 °С происходит формирование первых зародышей пор, что указывает на начало вспенивания материала. Повышение температуры в интервале 730-775 °С ведет к резкому увеличению количества зародышей пор и соответствующему снижению плотности до 600 кг/м<sup>3</sup>. Процесс роста пор из зародышей начинается при температуре 800 °С, что связано с достижением вязкости, необходимой для раздувания пор из зародышей вспенивающими газами.

Поскольку формирование пористой структуры напрямую зависит от вязкости стекломассы и начинается при вязкости 10<sup>6</sup> Па·с [71-73, 135], то для анализа процессов вспенивания был проведен теоретический расчет вязкости по методу М.В. Охотина [136]. Были получены следующие соответствия вязкости стекломассы и ее температуры: 10<sup>7</sup> Па·с – 726,7 °С; 10<sup>6</sup> Па·с – 760,3 °С; 10<sup>5</sup> Па·с – 793,3 °С. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными, указывающими на начало интенсивного вспенивания при 760 °С. Также, анализируя полученные данные, вспенивание можно разделить на два периода:

- резкое вспенивание в интервале 10<sup>7</sup>-10<sup>6</sup> Па·с, что для применяемого стекла соответствует температуре 720-770 °С. Здесь за счет формирования и миграции зародышей пор плотность снижается от 1600 до 500 кг/м<sup>3</sup>;

- постепенное вспенивание в интервале 10<sup>6</sup>-10<sup>4</sup> Па·с, что для применяемого стекла соответствует температуре 770-850 °С. Здесь за счет расширения порообразующих газов и линейного роста пор плотность снижается от 500 до 200 кг/м<sup>3</sup>.

Нагрев материала выше 850 °С ведет к снижению упорядоченности структуры образца, заключающемуся в деформации и слиянию (коалесценции) пор. Формирование подобных дефектов ведет к ухудшению качества получаемого материала. Таким образом, оптимальным интервалом температур для формирования



бездефектной пористой структуры пеностекла с плотностью ниже  $300 \text{ кг/м}^3$  был выбран интервал  $800\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.2 Влияние гранулометрического состава шихты

Исследование влияния гранулометрического состава шихты на плотность получаемых пеностекольных материалов проводилось путем помола и отсева порошка стекла на фракции с применением сит по ГОСТ Р 51568-99, составления шихты на основе полученных порошков, формования образцов и их вспенивания при температуре  $825 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 минут. Результаты определения плотности полученных материалов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Изменение структуры и свойств пеностекла в зависимости от фракционного состава шихты

№ состава	Размер частиц, мм	Плотность, $\text{кг/м}^3$
Ф1	менее 0,1	178
Ф2	0,10-0,16	176
Ф3	0,16-0,32	344
Ф4	0,32-0,50	436
Ф5	0,50-0,71	488
Ф6	0,71-0,90	507

Полученные результаты указывают прямую зависимость плотности от гранулометрического состава исходной шихты, что можно объяснить влиянием ряда факторов:

- повышение дисперсности шихты облегчает ее гомогенизацию, улучшает распределение порообразователя и повышает количество зародышей пор;

- уменьшение размера частиц облегчает их нагревание, вследствие чего вспенивание тонкодисперсных шихт требует меньшего времени изотермической выдержки;

- поскольку спекание – это поверхностный процесс, то скорость и полнота реакций спекания зависят от дисперсности исходных порошков. Также площадь соприкосновения частиц определяет скорость и полноту капсуляции порообразователя [71-73, 125].

На основе данных, приведенных в таблице 4.2, в качестве оптимального выбран фракция состава Ф2 и менее. Применение порошка стекла такого гранулометрического состава позволяет уменьшить температуру вспенивания шихты при сохранении равномерной пористой структуры.

### 4.3 Влияние вида и состава боя стекла

С целью вовлечения несортных отходов стекла в производственный цикл была рассмотрена возможность использования различных марок стекла при получении пеностекольных материалов. В качестве сырья были использованы наиболее распространенные марки стекла: бесцветное (белое) тарное стекло (марка БТ-1); зеленое тарное стекло (марка ЗТ-1), листовое стекло (марка М4). Были рассчитаны шихты с применением выбранных марок стекла (таблица 4.3), из которых в дальнейшем были сформованы образцы, которые подвергали термической обработке согласно рисунку 2.1. Вспенивание осуществляли при температурах 800, 825, 850 °С в течение 10 минут. Далее образцы были подвергнуты исследованию внутренней структуры и плотности. Результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Составы шихт, плотность и доминирующий размер пор пеностекла, полученного на основе различных видов стекла

Параметр	№ состава					
	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6
Бой тарного стекла БТ-1	90	0	0	45	45	0
Бой тарного стекла ЗТ-1	0	90	0	45	0	45
Бой листового стекла М4	0	0	90	0	45	45
Порообразующая смесь состава 4.2	10					
Температура вспенивания 800 °С						
Доминирующий размер пор, мм	0,43	0,38	0,41	0,41	0,43	0,40
Плотность; кг/м <sup>3</sup>	231	411	283	300	243	328
Температура вспенивания 825 °С						
Доминирующий размер пор, мм	0,48	0,41	0,45	0,42	0,45	0,43
Плотность; кг/м <sup>3</sup>	176	303	208	265	202	252
Температура вспенивания 850 °С						
Доминирующий размер пор, мм	0,61	0,42	0,58	0,54	0,59	0,52
Плотность; кг/м <sup>3</sup>	150	285	151	183	156	203

Результаты исследований позволили установить следующий ряд зависимости плотности пеностекла от применяемого стекла (в порядке уменьшения): тарное стекло ЗТ-1 (плотность 410-300 кг/м<sup>3</sup>) – листовое стекло М4 (плотность 280-150 кг/м<sup>3</sup>) – тарное стекло БТ-1 (плотность 230-150 кг/м<sup>3</sup>). Более того, добавление стекла ЗТ-1 к составам на основе стекол БТ-1 и М4 также ведет к уменьшению размеров пор, существенному (от 30 до 70 кг/м<sup>3</sup>) увеличению плотности и повышению прочностных свойств. Устранить такое влияние зеленого стекла возможно за счет повышения температуры вспенивания пеностекла на 30-50 °С и соответствующего снижения вязкости до диапазона вспенивания, что ведет к снижению энергоэффективности технологии. Введение данного вида стекла целесообразно для получения конструкционно-теплоизоляционных пеностекляных материалов. Повышение температуры вспенивания требуется также при использовании несортного стекла. Для получения теплоизоляционного пеностекла оптимальными составами являются составы 5.1, 5.3, 5.5 на основе стекла марок БТ-1 и М4. В связи с незначительными отличиями в показателях плотности, в дальнейших исследованиях использовался состав 5.5 на основе смеси бесцветных стекол М4 и БТ-1.

#### 4.4 Влияние шлаковых отходов ТЭС

Была исследована возможность замены стеклопорошка на недефицитное сырье, в качестве которого был выбран шлаковый отход ТЭС. Исследование было основано на постепенной замене порошка стекла в пеностекляной шихте на шлак в количестве от 5 до 30 мас. %. Применимость шлакового отхода Новочеркасской ГРЭС в качестве сырья для производства пеностекляных материалов обосновывается близостью его состава и структуры к традиционным стекломатериалам, что видно из таблицы 2.1 и рисунка 4.3. Рентгеноаморфная структура шлакового отхода формируется в процессе резкого охлаждения расплавленной минеральной части, оставшейся после сжигания угля, в результате чего процессы кристаллизации не успевают завершиться. На рисунке 4.3 выделяются пики низкой интенсивности, характерные для зародышей  $\alpha$ -кварца. По гранулометрическому составу

отход представлен остроугольными частицами с высокой реакционной способностью. По химическому составу шлак представлен оксидами кремния (57,1 %), алюминия (24,7 %) и железа (10,2 %). По показателю эффективной удельной активности природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40 шлак относится к первому классу материалов, поскольку данный показатель составляет  $230 \pm 28$  Бк/кг, что не превышает 370 Бк/кг. Строительные материалы, полученные с использованием такого сырья, могут применяться для всех видов строительства, включая общественные и жилые здания и сооружения.

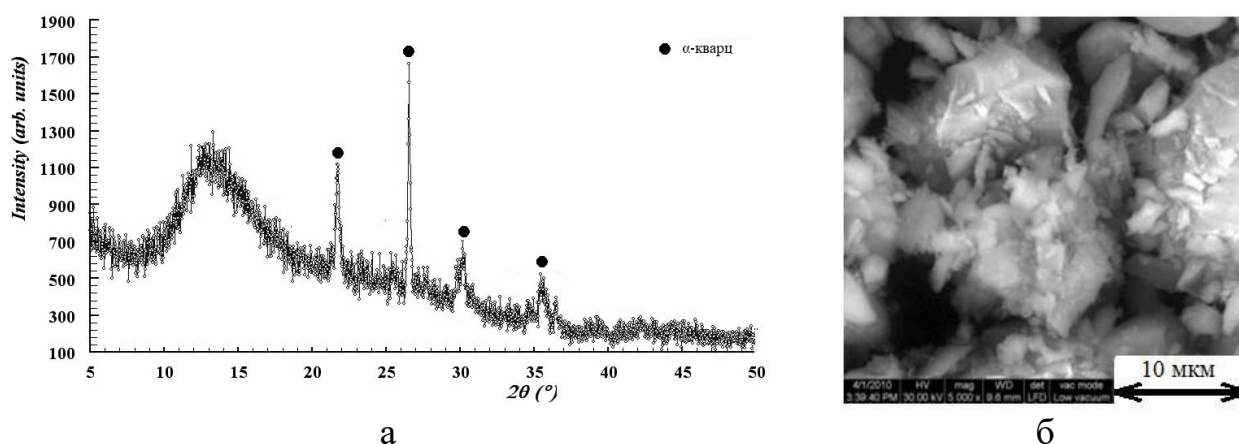


Рисунок 4.3 – Фазовый и фракционный состав шлакового отхода Новочеркасской ГРЭС: а – рентгенограмма; б – микрофотография

Подготовка шихт осуществляли порошковым способом, а их термическую обработку проводили согласно рисунку 2.1 при температуре 800, 825, 850 °С в течение 10 минут [137-145]. В таблице 4.4 представлено количество шлакового отхода ТЭС в каждом составе, а также доминирующий размер пор и плотность полученных пеноматериалов. Пористая макроструктура образцов с различным содержанием шлакового отхода представлена на рисунке 4.4, а зависимость изменения плотности от содержания шлака – на рисунке 4.5.

Таблица 4.4 – Плотность и доминирующий размер пор пеностекла в зависимости от количества вводимого шлакового отхода ТЭС

Параметр	№ состава					
	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6
Количество шлакового отхода ТЭС, мас. %	5	10	15	20	25	30
Температура вспенивания 800 °С						
Доминирующий размер пор, мм	0,44	0,43	0,41	0,38	0,37	0,12
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	273	294	317	313	312	508
Температура вспенивания 825 °С						
Доминирующий размер пор, мм	0,56	0,54	0,51	0,51	0,48	0,26
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	247	262	271	272	286	464
Температура вспенивания 850 °С						
Доминирующий размер пор, мм	0,64	0,64	0,62	0,57	0,56	0,27
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	201	205	209	229	225	440

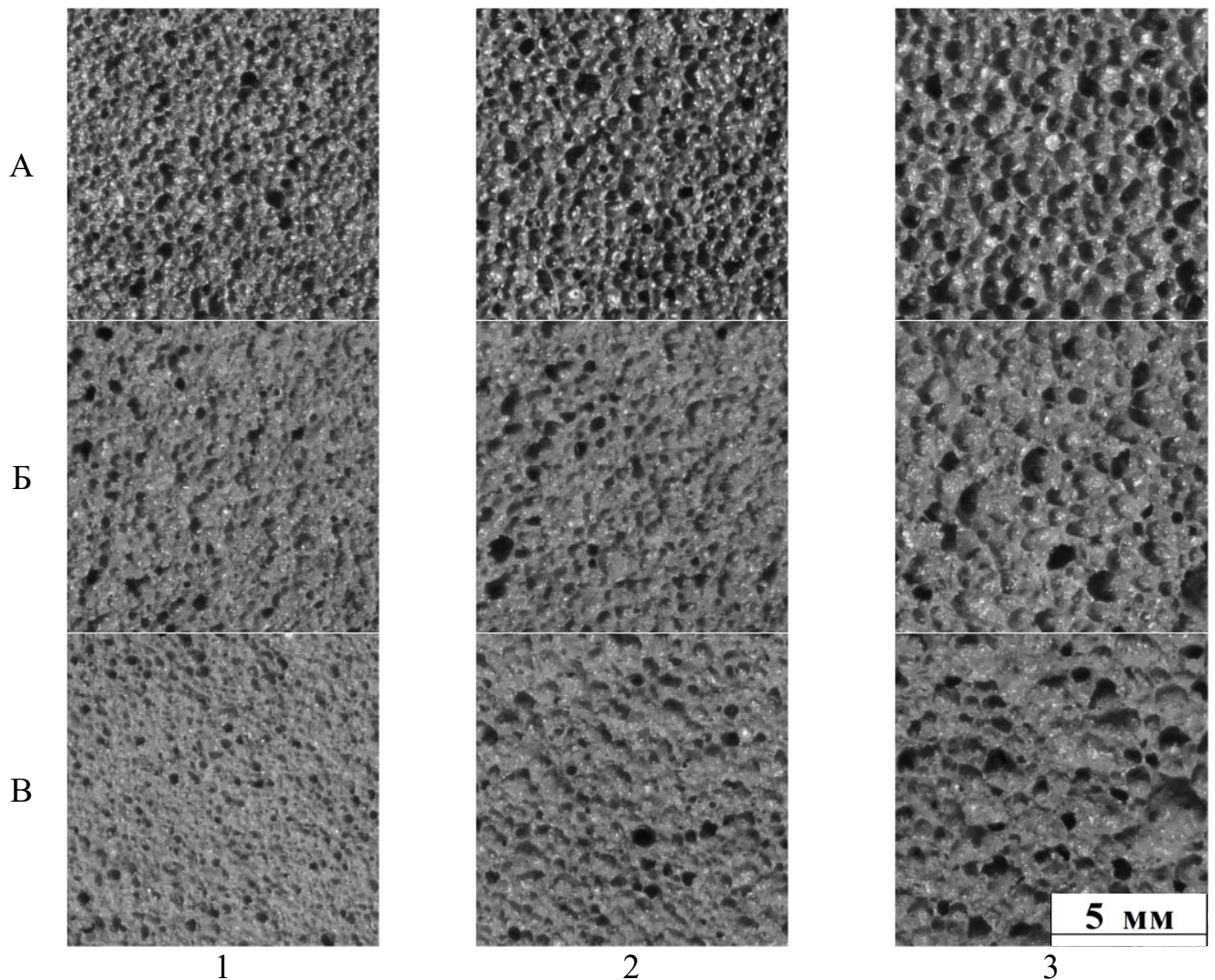


Рисунок 4.4 – Фотографии пористой макроструктуры пеностеклокристаллического материала в зависимости от содержания шлакового отхода ТЭС и температуры:

А – состав 6.1: стеклобой БТ-1 – 85 мас. %, шлаковый отход ТЭС – 5 мас. %, жидкое стекло –

4,2 мас. %, глицерин – 2,8 мас. %, вода – 3 мас. %; Б – состав 6.3: стеклобой БТ-1 – 75 мас. %, шлаковый отход ТЭС – 15 мас. %, жидкое стекло – 4,2 мас. %, глицерин – 2,8 мас. %, вода – 3 мас. %; состав 6.5: стеклобой БТ-1 – 65 мас. %, шлаковый отход ТЭС – 25 мас. %, жидкое стекло – 4,2 мас. %, глицерин – 2,8 мас. %, вода – 3 мас. %; 1 – 800 °С; 2 – 825 °С; 3 – 850 °С

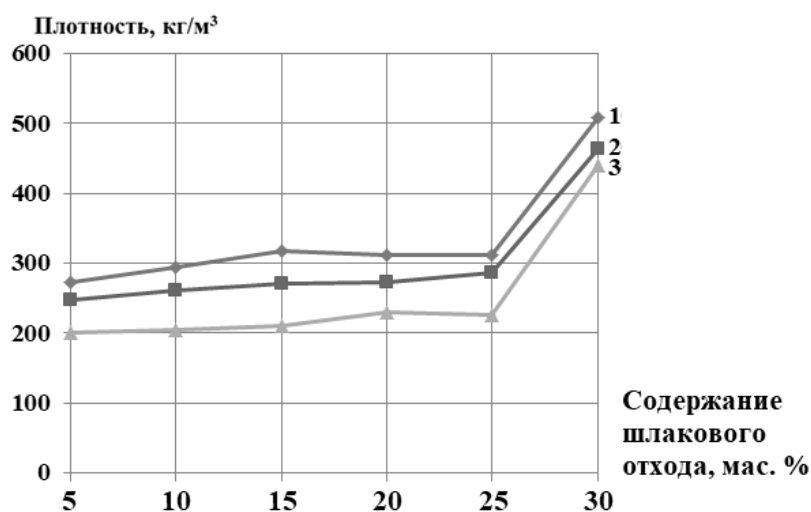


Рисунок 4.5 – Зависимость плотности пеностеклокристаллического материала от содержания шлакового отхода при различных температурах вспенивания:

1 – 800 °С; 2 – 825 °С; 3 – 850 °С

В результате исследований установлено:

- увеличение содержания шлакового отхода до 20 мас. % ведет к повышению плотности пеноматериалов до 200-300 кг/м<sup>3</sup>, сопровождающемуся весьма малыми изменениями пористости. Равномерная пористая структуры формируется уже при низшей температуре вспенивания (800 °С), а повышение температуры ведет к закономерному уменьшению плотности и увеличению размера пор;

- при содержании шлакового отхода, равном 25 мас. %, равномерность размера и распределения пор начинает снижаться, что связано с повышением тугоплавкости смеси. В то же время плотность образцов также снижается до 230–310 кг/м<sup>3</sup>, вследствие чего данный состав является наиболее перспективным;

- при содержании шлакового отхода, равном 30 мас. %, равномерность размера и распределения пор, а также их количество резко снижается, что ведет к значительному повышению плотности (более 400 кг/м<sup>3</sup>). Следовательно, составы, содержащие 30 мас. % шлакового отхода и более, непригодны для производства теплоизоляционных изделий.

Подобные тенденции в динамике вспенивания объясняются изменением вязкости силикатной массы за счет изменения химического состава исходной шихты. Приведенный в п. 4.1. расчет подтверждает начало процесса вспенивания, связанное с резким уменьшением плотности, при вязкости силикатной массы  $10^6$  Па·с. Для исследования взаимосвязи вязкости силикатной массы, температуры обжига и активности процесса вспенивания был проведен расчет вязкости по методу М.В. Охотина [136]. Расчет позволил установить температуры, необходимые для достижения вязкости  $10^6$  Па·с [135] при различном количестве шлакового отхода: 10 мас. % – 787,5 °С, 20 мас. % – 814,8 °С, 30 мас. % – 842,0 °С. Таким образом, увеличение содержания шлакового отхода в шихте с 10 до 30 мас. % ведет к повышению температуры, необходимой для начала процесса вспенивания, более, чем на 50 °С. При этом, поскольку основными требованиями к технологии являлось сохранение ее энергоэффективности и вовлечение максимально возможного количества вторичного сырья в производственный цикл, то оптимальным составом шихты для производства пеностеклокристаллического материала был выбран состав 6.5, содержащий 25 мас. % шлакового отхода ТЭС. Данный состав при температуре 825 °С характеризуется плотностью 285 кг/м<sup>3</sup> и равномерной пористой структурой.

#### **4.5 Оптимизация составов и режимов производства пеностеклокристаллического материала**

Для снижения трудовых, материальных и энергетических затрат на повышение эффективности разрабатываемой технологии была проведена оптимизация состава и режима термической обработки с применением методов планирования эксперимента. Основным результатом оптимизации выступает математическая модель, адекватно описывающая процесс производства пеноматериалов и допускающая его регулирование [146].

Наиболее применимы для данных целей статистические методы планирования, представляющие математическую зависимость в виде полинома, где  $Y$  – за-

зависимая переменная (функция отклика), а  $X_1, X_2, X_3, \dots$  – независимые переменные (факторы варьирования) исследуемого процесса. Для построения плана эксперимента в  $k$ -мерном пространстве располагаются точки, на основе которых формируется матрица планирования, где строки определяют условия опыта, а столбцы – значения управляемых параметров.

Создание и анализ многофакторных регрессионных матриц осуществлялось с использованием модуля «Multiple Regression» («Множественная регрессия») программного комплекса STATISTICA. С применением данного модуля были исследованы зависимости между переменными в многомерном пространстве, построена линейная модель и оценена ее адекватность. Линейная многофакторная модель (4.1) представляет собой уравнение прямой в многомерном пространстве и имеет вид:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \dots + B_nX_n, \quad (4.1)$$

где  $X_1, \dots, X_n$  – независимые переменные (факторы);  $Y$  – зависимая переменная;  $B_0, \dots, B_n$  – коэффициенты уравнения регрессии;  $n$  – количество независимых переменных.

Согласно сформулированным цели и задачам, для оптимального состава 6.5 были выбраны независимые переменные (факторы варьирования) и зависимая переменная (функция отклика). В качестве факторов варьирования были выбраны:  $X_1$  – время вспенивания (мин);  $X_2$  – количество шлаковых отходов (мас. %);  $X_3$  – температура вспенивания ( $^{\circ}\text{C}$ ). В качестве функции отклика была выбрана плотность ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ). Значения независимых переменных с учетом диапазонов исследования представлены в таблице 4.5. Матрица планирования, совмещенная с результатами эксперимента, представлена в таблице 4.6.



Таблица 4.5 – Факторы варьирования в условных и физических обозначениях

Наименование переменной	Условные обозначения независимой переменной	Размерность переменной	Интервал варьирования	Пределы варьирования
Время вспенивания	$X1$	минуты	10	10-30
Температура вспенивания	$X2$	°С	25	800-850
Количество шлаковых отходов	$X3$	мас. %	8	15-31

Таблица 4.6 – Матрица планирования и функция отклика физических переменных

Фактор варьирования		Функция отклика $Y$ – плотность, кг/м <sup>3</sup> , при $X3$ – количестве шлаковых отходов, мас. %		
$X1$	$X2$	10	20	30
10	800	339	305	228
	825	312	291	293
	850	397	383	372
20	800	271	254	215
	825	285	253	257
	850	359	367	370
30	800	207	194	204
	825	267	192	198
	850	327	351	369

Была проведена обработка полученных экспериментальных результатов, итогом которой стало создание линейной математической модели (4.2). Были рассчитаны характеристики адекватности и значимости модели. Критерии Фишера ( $F = 27,25$ ) и Стьюдента ( $t = 4,91$ ) подтверждают значимость построенной модели. Коэффициент детерминации ( $R^2 = 0,7804$ ), показывающий степень адекватности модели и экспериментальных данных, указывает, что модель объясняет более 78,04 % разброса значений переменной  $Y$ . Значимыми переменными выбраны количество шлакового отхода и температура вспенивания.

$$Y = 1267,764 - 1,433 \cdot X1 - 1,358 \cdot X2 + 7,486 \cdot X3 \quad (4.2)$$

Далее на основе полученных экспериментальных точек была проведена оптимизация состава 6.5 путем моделирования поверхностей и их проекций на двумерную поверхность с использованием квадратичного сглаживания. Графики поверхностей и их проекции представлены на рисунке 4.6, а-в.

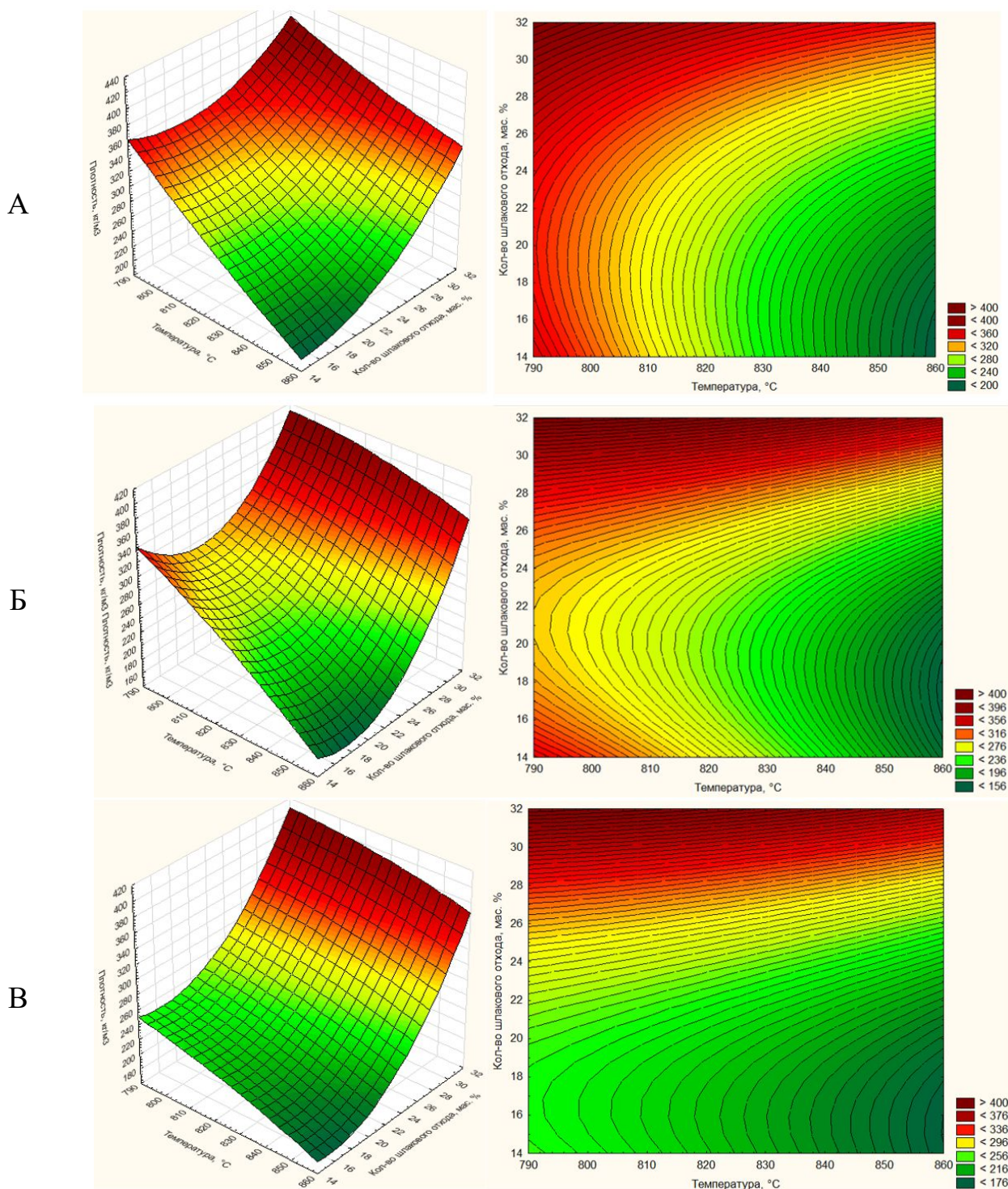


Рисунок 4.6 – Изменение плотности в зависимости от содержания шлакового отхода и температуры вспенивания при времени вспенивания:

А – 10 минут; Б – 20 минут; В – 30 минут

Исходя из полученных зависимостей, была установлена область формирования пеностеклокристаллического материала плотностью  $200 \pm 10 \text{ кг/м}^3$ , а именно температура вспенивания  $830\text{-}840 \text{ }^\circ\text{C}$ ; количество шлакового отхода  $20\text{-}24 \text{ мас. } \%$ . Далее на основе полученных данных был проведен комплекс исследований по

анализу влияния независимых переменных на прочность материала, а также связь прочности и плотности, выражаемой удельной прочностью, представляющей собой отношение прочности образца к его плотности ( $\text{м}^2/\text{с}^2$ ). Экспериментальные данные для проведения дробного трехфакторного эксперимента представлены в таблице 4.7, а результаты моделирования поверхности (квадратичным сглаживанием) и карты линий уровня (проекции трехмерных поверхностей на двумерную плоскость) – на рисунке 4.7.

Таблица 4.7 – Свойства пеностеклокристаллических материалов при различных значениях независимых переменных

Время, мин.	Количество шлакового отхода, мас. %	Температура, °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, МПа	Удельная прочность, м <sup>2</sup> /с <sup>2</sup>
10	15	800	339	5,82	17182,3
10	15	850	207	2,13	10300,3
10	23	850	267	2,11	7902,6
10	31	800	397	3,14	7918,7
10	31	825	359	2,61	7270,2
10	31	850	327	2,07	6328,1
30	15	800	228	2,68	11776,6
30	15	825	215	2,44	11348,8
30	15	850	204	2,20	10769,0
30	31	800	373	2,62	7029,0
30	31	825	370	2,71	7324,3
30	31	850	369	2,83	7672,1

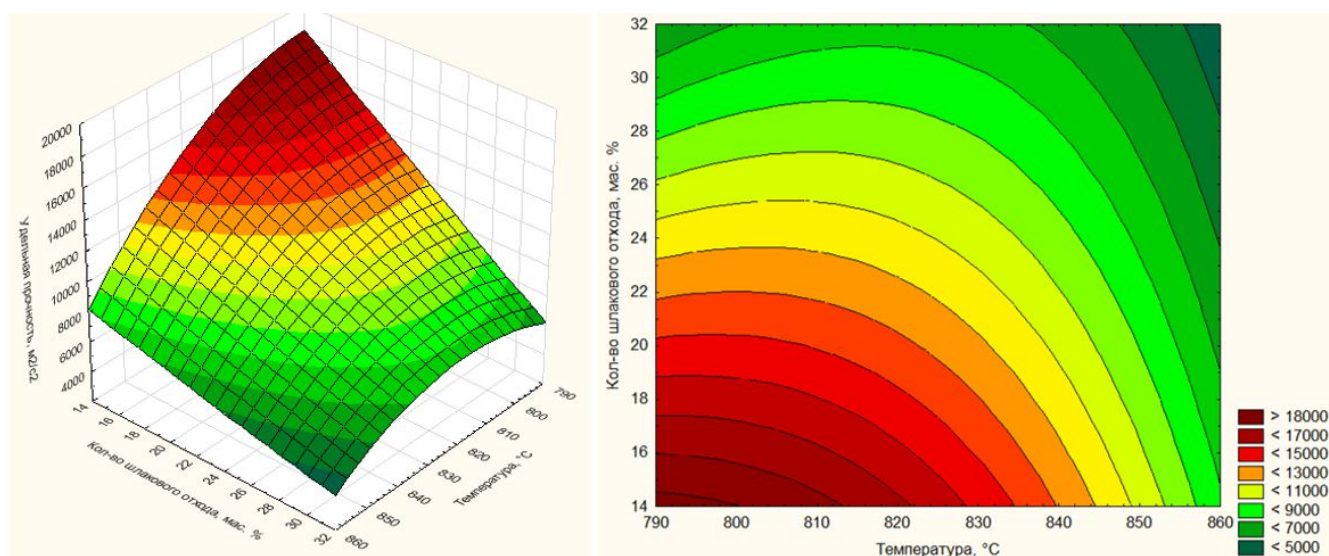


Рисунок 4.7 – Изменение удельной прочности в зависимости от содержания шлакового отхода и температуры вспенивания при времени вспенивания 10 минут

Исходя из проведенных расчетов, было установлено, что возможна следующая модернизация состава 6.5, мас. %: шлаковый отход ТЭС – 22; стеклобой БТ-1 – 34; стеклобой М4 – 34; порообразующая смесь – 10. При использовании шихты данного состава возможно производство пеностеклокристаллических материалов с удельной прочностью  $12-13 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{с}^2$  и плотностью  $195-220 \text{ кг}/\text{м}^3$  в интервале  $800-850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Оптимальный режим вспенивания: температура вспенивания  $840 \text{ }^\circ\text{C}$ , время вспенивания 10 минут. Данная технология позволяет получить материал с плотностью  $210 \text{ кг}/\text{м}^3$  и пределом прочности при сжатии 2,41 МПа.

Результаты рентгенофазового анализа пеностеклокристаллического материала оптимального состава представлена на рисунке 4.8, результаты сканирующей электронной микроскопии – на рисунке 4.9.

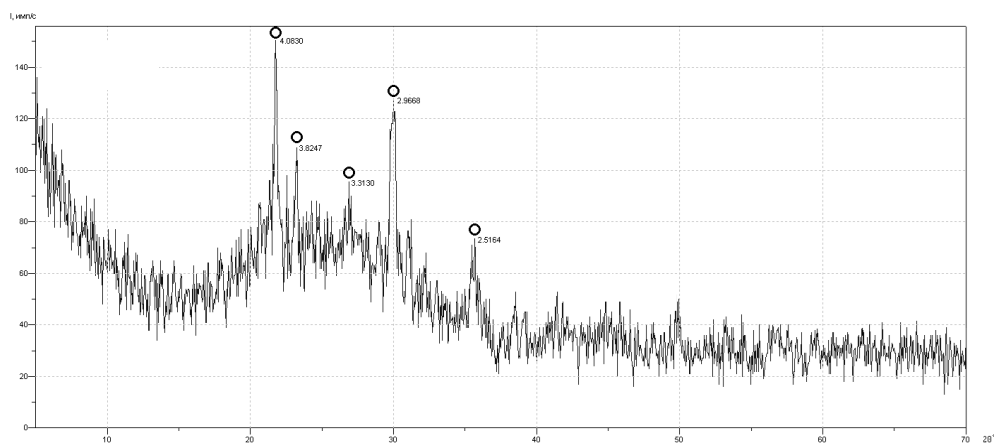


Рисунок 4.8 – Рентгенограмма образцов пеностеклокристаллического материала оптимального состава: о –  $\alpha$ -кварц

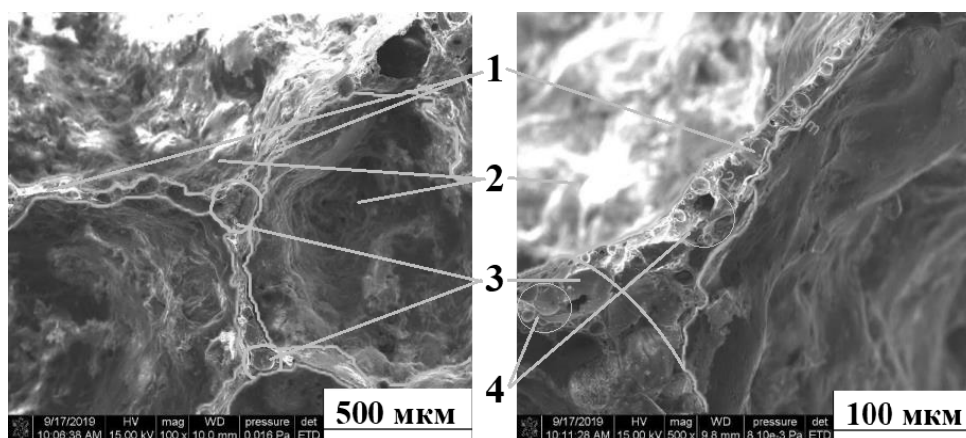


Рисунок 4.9 – Микрофотографии пеностеклокристаллического материала:  
1 – межпоровые перегородки; 2 – макропоры; 3 – стык межпоровых перегородок; 4 – микропоры в межпоровых перегородках

По фазовому составу полученный материал является стеклокристаллическим, состоящим из рентгеноаморфной стеклофазы с включениями кристаллов  $\alpha$ -кварца. Размер кристаллов лежит в пределах 550-700 нм, а содержание кристаллической фазы составляет  $12 \pm 2$  %, что обеспечивает дополнительное повышение прочности. Результаты сканирующей электронной микроскопии образца оптимального состава указывают, что пористая структура является закрытой, при этом поры размером 1-1,4 мкм разделены перегородками толщиной 30-60 нм. Внутри перегородок наблюдаются микропоры размером 15-30 нм. Подобное расположение пор повышает стабильность структуры и прочность получаемого материала. Используя данные технологические параметры, можно получить однородную пористую структуру с регулируемым размером пор в диапазоне 300–700 нм.

#### 4.6 Выводы по главе 4

1. Проведен анализ влияния технологических параметров термической обработки (температура, время) на свойства и структуру пеностекла. Показано, что при вспенивании в течение 10 минут в материале формируются равномерно распределенные поры стабильных размеров. При меньшем времени вспенивания размер пор не успевает стабилизироваться, а при большем наблюдается появление дефектных пор и оседание материала. Рассмотрены основные процессы, протекающие при термической обработке пеностекольных шихт. Показано, что загрузка полуфабриката в зону высоких температур (600 °C) позволяет начать процессы спекания шихты одновременно с процессами газообразования, включая испарение воды (100 °C) и разложение глицерина (393 °C). Процессы спекания продолжают до температуры 715 °C, при нагреве до 730 °C происходит формирование первых зародышей пор, а повышение температуры до 775 °C ведет к резкому увеличению количества зародышей пор (этап резкого вспенивания, вязкость  $10^7$ - $10^6$  Па·с). Процесс роста пор из зародышей начинается при 800 °C (этап постепенного вспенивания, вязкость  $10^6$ - $10^4$  Па·с), что связано с достижением вязкости, необходимой для раздувания пор из зародышей вспенивающими газами. Нагрев

выше 850 °С ведет к деформации и слиянию (коалесценции) пор. Оптимальным интервалом температур для формирования бездефектной пористой структуры пеностекла с плотностью ниже 300 кг/м<sup>3</sup> выбран интервал 800-850 °С.

2. Показано, что при уменьшении размера частиц шихты плотность получаемого материала также снижается. Это объясняется тем, что повышение дисперсности шихты облегчает ее гомогенизацию, облегчает нагревание частиц, улучшает распределение порообразователя и его капсуляцию, а также повышает количество зародышей пор. В качестве оптимальной выбрана фракция 160 мкм и менее.

3. С целью вовлечения несортных отходов стекла в производственный цикл была рассмотрена возможность использования различных марок стекла при получении пеностекляных материалов: бесцветное (белое) тарное стекло (марка БТ-1); зеленое тарное стекло (марка ЗТ-1), листовое стекло (марка М4). Установлен следующий ряд зависимости плотности пеностекла от применяемого стекла (в порядке уменьшения): тарное стекло ЗТ-1 (плотность 410-300 кг/м<sup>3</sup>) – листовое стекло М4 (плотность 280-150 кг/м<sup>3</sup>) – тарное стекло БТ-1 (плотность 230-150 кг/м<sup>3</sup>). Добавление стекла ЗТ-1 к составам на основе стекол БТ-1 и М4 ведет к уменьшению размеров пор, увеличению плотности и прочностных свойств. Устранить такое влияние возможно за счет снижения вязкости до диапазона вспенивания путем повышения температуры вспенивания на 30-50 °С. Повышение температуры вспенивания требуется также при использовании несортного стекла. Для получения теплоизоляционного пеностекла оптимальными составами являются составы на основе стекла марок БТ-1 и М4.

4. Исследована возможность замены стеклопорошка на недефицитное сырье – шлаковый отход ТЭС. Установлено, что увеличение содержания шлакового отхода до 20 мас. % ведет к повышению плотности пеноматериалов до 200-300 кг/м<sup>3</sup>, сопровождающемуся малыми изменениями пористости. При содержании шлакового отхода 25 мас. % равномерность размера и распределения пор начинает снижаться, также, как и плотность материала. При содержании шлакового отхода 30 мас. % равномерность размера и распределения пор, а также их количество резко снижается, что ведет к значительному повышению плотности (более

400 кг/м<sup>3</sup>). Подобные тенденции в динамике вспенивания объясняются изменением вязкости силикатной массы за счет изменения химического состава исходной шихты. Показано, что присутствие в шихте 30 мас. % шлака приводит к смещению вязкости силикатной массы, необходимой для вспенивания, в более высокий температурный интервал. Оптимальным было выбрано количество вводимого шлакового отхода ТЭС 25 мас. %, позволяющий получить при температуре 825 °С пористый материал с плотностью 285 кг/м<sup>3</sup>.

5. По результатам оптимизации состава и режима вспенивания пеностеклокристаллического материала состава 6.5 с применением методов планирования эксперимента был выработан следующий шихтовый состав, мас. %: стеклобой БТ-1 – 34; стеклобой М4 – 34; шлаковый отход ТЭС – 22; порообразующая смесь – 10. Также был выработан оптимальный режим вспенивания: температура вспенивания 840 °С, время вспенивания 10 минут. Полученный состав обладает в температурном интервале 800-850 °С плотностью 195-220 кг/м<sup>3</sup>. Материал представлен рентгеноаморфной стеклофазой с включениями кристаллов α-кварца размером 550-700 нм в количестве 12±2 %. Структура материала является закрытой, причем поры размером 1-1,4 мм разделены перегородками толщиной 30-60 мкм, внутри которых наблюдаются микропоры размером 15-30 мкм. Подобное расположение пор повышает стабильность структуры и прочность получаемого материала.

## **ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА И АНАЛИЗ ИХ КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТИ**

### **5.1 Разработка температурно-временных режимов производства изделий из пеностеклокристаллического материала**

Полученный пеностеклокристаллический материал пригоден для производства ряда строительных изделий, в том числе: плиты, блоки, щебень, гранулы и заполнители для легких бетонов. Наиболее перспективными для производства являются плиты и гранулы.

#### **5.1.1 Разработка режима производства плит**

Исходя из установленных закономерностей производства пеностекла и изделий на его основе, в режим термической обработки лабораторных образцов при производстве плит из пеностекла необходимо внести следующие коррективы, обусловленные их толщиной:

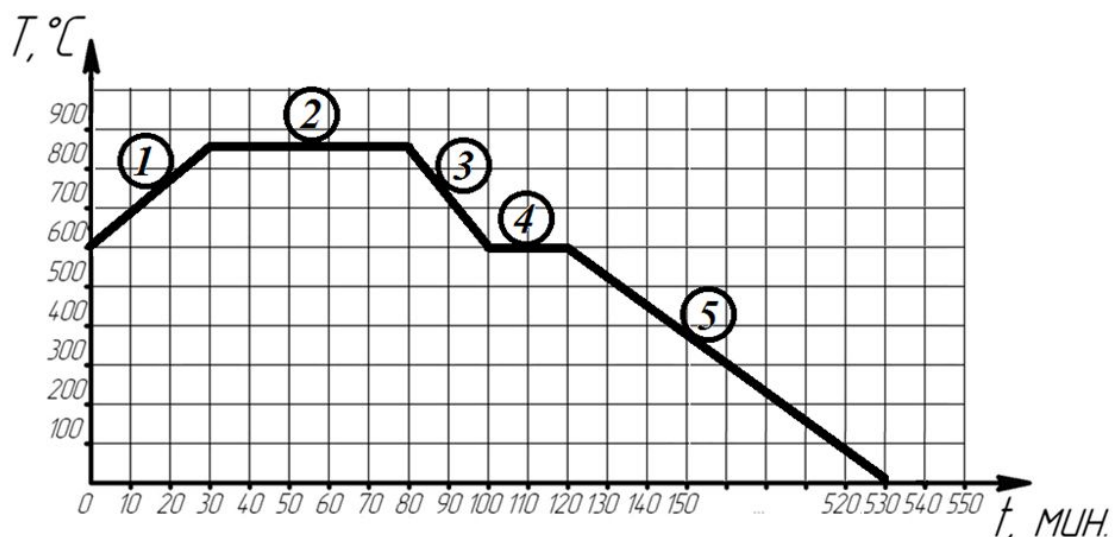
1) Требуется обеспечить стабильный доступ горячего воздуха со всех сторон изделия. Вследствие этого стабилизируется нагрев всех граней плиты, а также их контакт с кислородом воздуха, принимающим участие в окислительно-восстановительных реакциях вспенивания. Следовательно, для производства плит необходимо применение сетчатых форм или поддонов.

2) Требуется увеличить длительность основных стадий термической обработки. Данное требование обусловлено большей толщиной плит в сравнении с толщиной лабораторных образцов [147] и гранул [148], вследствие чего необходима более длительная изотермическая выдержка при температуре вспенивания, а также стадия дополнительной выдержки 4, которая обеспечивает устранение термических напряжений в объеме образца после стадии резкого охлаждения (фик-



сации структуры) 3. Длительность стадий вспенивания, выдержки и отжига должна рассчитываться, исходя из толщины производимых плит.

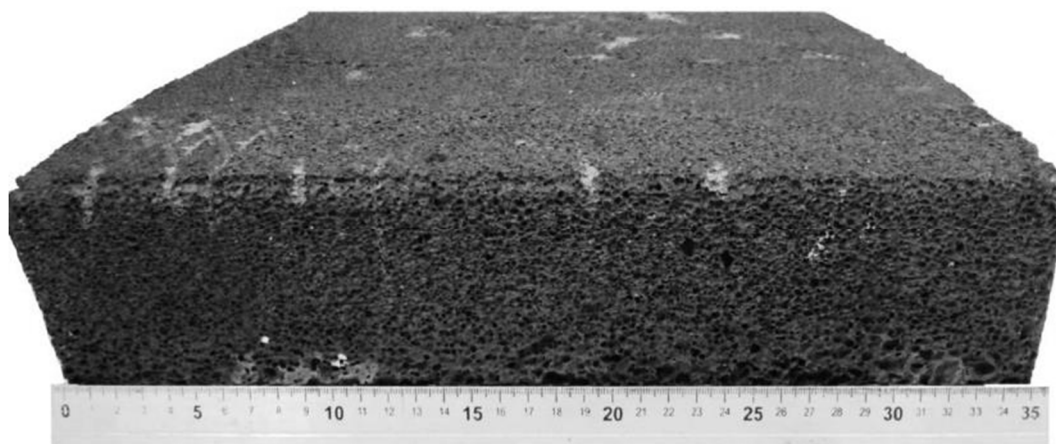
На основе сформулированных требований к термической обработке плит бы разработан температурно-временной режим их производства, представленный на рисунке 5.1. Полученный лабораторный образец плиты представлен на рисунке 5.1, б.



а) Режим производства плит:

1 — нагрев; 2 — вспенивание; 3 — резкое охлаждение (фиксация структуры);

4 — выдержка (стабилизация температуры); 5 — охлаждение (отжиг)



б) Лабораторный образец плиты из пеностеклокристаллического материала

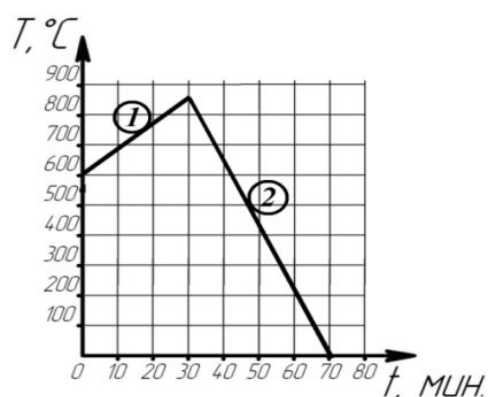
Рисунок 5.1 – Режим производства и внешний вид плит из пеностеклокристаллического материала

После термической обработки плиту необходимо механически обработать. При этом удаляется наружный оплавленный слой стекла, обнажается пористая структура, в результате чего получается изделие заданной формы и размеров. В

результате механической обработки возможно получение плит, блоков, а также фасонных изделий сложной формы (скорлупы для защиты труб, инженерных узлов и т.д.). Более того, по технологии плитного пеностекла возможно получение пеностекляного щебня, получаемого при исключении стадий 4 и 5 (рисунок 5.1, а). При этом вспененная плита разрушается под действием внутренних термических напряжений, распадаясь на куски произвольного размера (щебень), которые можно применять в качестве изолирующего слоя в дорожном и гражданском строительстве.

### 5.1.2 Разработка режима производства гранул

Полуфабрикаты гранул формировались на грануляторе с диаметром отверстий 5 мм. Учитывая малый размер и толщину гранул, из режима термической обработки лабораторных образцов были исключены стадии вспенивания и отжига, поскольку для прогрева гранул достаточно минимальной длительности выдержки. Лабораторные образцы полученных гранул (рисунок 5.2, б) представляют собой пористые сферы диаметром от 5 до 10 мм.



а) Режим производства гранул:

1 — нагрев; 2 — охлаждение



б) Лабораторный образец

пеностеклокристаллических гранул

Рисунок 5.2 – Режим производства и внешний вид пеностеклокристаллических гранул

Таким образом, способ оптимизации графика термической обработки изделий из пеностекла зависит от их размеров (в первую очередь, толщины). Так, при

производстве гранул длительность термической обработки значительно сокращается, а при производстве крупногабаритных изделий (плиты, блоки) стадии выдержки и охлаждения необходимо удлинять, чтобы процессы формирования структуры и устранения внутренних напряжений были полностью завершены.

## 5.2 Разработка технологической схемы производства пеностеклокристаллических изделий

Была разработана технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий (гранул и плит), включающая:

- подготовка сырьевых материалов и смешение шихты;
- формование полуфабрикатов заданной формы (гранулы, плиты);
- термическая обработка;
- механическая обработка.

График термической обработки плит представлен на рисунке 5.1, а, гранул – на рисунке 5.2, б. Технологическая схема производства изделий представлена на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3 – Технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий

Для реализации разработанной технологии производства пеностеклокристаллических изделий и внедрения ее в промышленное производство был произ-

веден подбор оборудования для цеха по производству изделий (плит и гранул) с годовой мощностью 50 тыс. м<sup>3</sup>/год.

### 5.3 Аппаратурно-технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий

Аппаратурно-технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий представлена на рисунке 5.4.

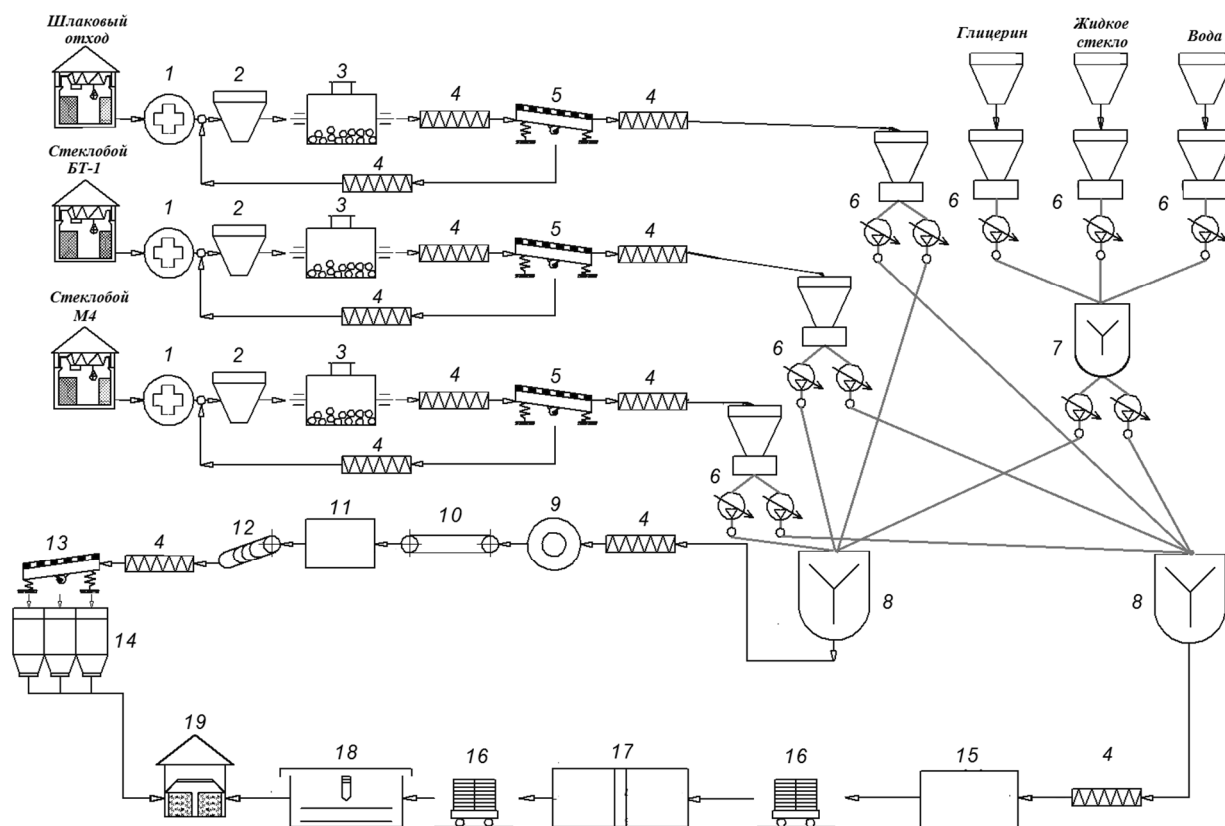


Рисунок 5.4 – Аппаратурно-технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий:

1 – молотковая дробилка СМД-112А; 2 – накопительный бункер; 3 – шаровая мельница непрерывного действия МШН-2; 4 – шнековый питатель; 5 – вибрационный грохот легкого типа ГВЛ-720; 6 – пневмовинтовой насос-дозатор ТФ-1; 7 – смеситель СВГ-3М; 8 – смеситель СБ-138Б; 9 – тарельчатый гранулятор ОТ-200; 10 – ленточный транспортер; 11 – барабанная печь вспенивания; 12 – барабанный холодильник 2,5-10; 13 – вибрационный грохот легкого типа ГВЛ-500; 14 – бункер для гранул; 15 – гидравлический пресс PRD20NF; 16 – загрузочные стеллажи; 17 – туннельная печь обжига Кемеi; 18 – автоматическая линия резки New Line 350; 19 – склад готовой продукции.

Производство *гранул* происходит в следующем порядке: со склада сырье направляется на молотковые дробилки СМД-112А для предварительного дробления до размера частиц менее 10 мм и далее в накопительные бункеры. Из бункеров раздробленное сырье передается в шаровые мельницы МШН-2 для помола до размера частиц менее 150 мкм и далее шнековыми питателями в вибрационные грохоты ГВЛ-720 для отсева по фракциям и отбора фракции 100-150 мкм. Порошки большего размера передаются обратно в накопительные бункеры для повторного помола в шаровых мельницах.

Сырьевые порошки заданного фракционного состава передаются шнековыми питателями в пневмовинтовые насосы-дозаторы ТФ-1 для отвешивания компонентов шихты согласно рецепту. Компоненты порообразующей смеси (жидкое стекло, глицерин, вода) подаются отдельно для перемешивания в жидкостном смесителе СВГ-3М. Далее сырьевые порошки и готовая порообразующая смесь тщательно перемешиваются в смесителе СБ-138 Б, после чего готовая сырьевая смесь (шихта) порциями передается питателем на грануляцию в тарельчатом грануляторе ОТ-200 с добавками каолиновой пудры. Полуфабрикаты гранул ленточным транспортером передаются в барабанную печь вспенивания, где подвергаются термической обработке согласно рисунку 5.2, а. Вспененные гранулы передаются в барабанный холодильник 2,5-10 для охлаждения и далее в вибрационный грохот ГВЛ-500 для отсева продукции по фракциям и отсева некондиционных гранул. Гранулят заданных фракций передается шнековыми питателями в приемные бункеры и далее на фасовку.

Производство *плит* происходит в следующем порядке: со склада сырье направляется на молотковые дробилки СМД-112А для предварительного дробления до размера частиц менее 10 мм и далее в накопительные бункеры. Из бункеров раздробленное сырье передается в шаровые мельницы МШН-2 для помола до размера частиц менее 150 мкм и далее шнековыми питателями в вибрационные грохоты ГВЛ-720 для отсева по фракциям и отбора фракции 100-150 мкм. Порошки большего размера передаются обратно в накопительные бункеры для повторного помола в шаровых мельницах.

Сырьевые порошки заданного фракционного состава передаются шнековыми питателями в пневмовинтовые насосы-дозаторы ТФ-1 для отвешивания компонентов шихты согласно рецепту. Компоненты порообразующей смеси (жидкое стекло, глицерин, вода) подаются отдельно для перемешивания в жидкостном смесителе СВГ-3М. Далее сырьевые порошки и готовая порообразующая смесь тщательно перемешиваются в смесителе СБ-138 Б, после чего готовая сырьевая смесь (шихта) порциями передается питателем в формы, предварительно обмазанные каолиновой суспензией для предотвращения прилипания плит при термической обработке. Далее формы с шихтой передаются на гидравлический пресс PRD20NF и далее на загрузочные стеллажи-тележки. Тележки перемещаются в туннельную печь обжига Kemei, где происходит термическая обработка плит согласно рисунку 5.1, а. Плиты после отжига передаются на автоматическую линию резки New Line 350 для механической обработки и придания заданной геометрической формы и размеров. После механической обработки плиты укладываются на стеллажи-тележки и транспортируются на склад готовой продукции.

#### **5.4 Физико-механические свойства пеностеклокристаллических изделий**

Разработанные изделия на основе пеностеклокристаллических материалов были подвергнуты испытаниям физико-механических свойств согласно методикам, изложенным в соответствующих государственных стандартах в актуальной редакции [101-112].

##### **5.4.1 Свойства гранул на основе пеностеклокристаллического материала**

**Коэффициент теплопроводности** определяли расчетным путем с применением методики, описанной в пункте 13 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Коэффициент теплопроводности гранул

№ образца	$P_K$ , кг	$P_M$ , кг	$V_M$ , см <sup>3</sup>	$\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>	$\Phi$	$\lambda_M$ , Вт/(м·К)	$\lambda_P$ , Вт/(м·К)	Теплопроводность гранул, Вт/(м·К)	
								отдельного образца	средняя
1	0,450	1,09	3125	900	0,77	0,096	0,260	0,06	0,06
2	0,451	1,09	3125	900	0,77	0,096	0,260	0,06	
3	0,451	1,07	3125	900	0,78	0,095	0,260	0,06	

**Фракционный состав** (наименьший  $d$ , наибольший  $D$  и удвоенный наибольший  $2D$  размер зерен) определяли с применением методики, описанной в пункте 17 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний по определению фракционного состава гранул приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Фракционный состав гранул

№ пробы	Масса пробы, кг	Частные остатки на ситах $m_i$ , кг			Частные остатки на поддоне $m_{пд}$ , кг	Сумма частных остатков $\Sigma m_i$ , кг	Частные остатки на ситах $a_i$ , %			Полные остатки на каждом сите $A_i$ , %		
		$d$	$D$	$2D$			$d$	$D$	$2D$	$d$	$D$	$2D$
1	1,986	1,903	0,056	0	0,019	1,978	95,8	2,8	0	98,6	2,8	0
2	1,989	1,891	0,045	0	0,038	1,974	95,1	2,3	0	97,4	2,3	0
3	1,984	1,887	0,046	0	0,034	1,967	95,1	2,3	0	97,4	2,3	0
4	1,987	1,887	0,060	0	0,021	1,968	95,0	3,0	0	98,0	3,0	0
5	1,989	1,890	0,049	0	0,024	1,963	95,0	2,5	0	97,5	2,5	0
										97,8	2,6	0

**Насыпная плотность** определяли с применением методики, описанной в пункте 6 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Насыпная плотность гранул

№ пробы	Масса мерного сосуда с гранулами, кг	Масса мерного сосуда, кг	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	
			отдельной пробы	средняя
1	1,090	0,704	197	199
2	1,107	0,704	201	

**Влажность** определяли с применением методики, описанной в пункте 15 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Влажность гранул

№ пробы	Масса сосуда с навеской до сушки, г	Масса сосуда с навеской после сушки, г	Масса сосуда, г	Влажность, %	
				отдельной пробы	средняя
1.1	961,45	959,66	364,20	0,3	0,3
1.2	970,00	967,58	364,20	0,4	
1.3	972,91	971,08	364,20	0,3	
2.1	969,54	967,12	364,20	0,4	0,4
2.2	963,55	961,15	364,20	0,4	
2.3	973,53	971,70	364,20	0,3	
					0,4

**Водопоглощение** определяли с применением методики, описанной в пункте 16 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Водопоглощение гранул

санной в пункте 20 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Содержания расколотых зёрен

№ навески	Масса расколотых зёрен, г	Масса навески, г	Содержание расколотых зёрен, %	
			в отдельной навеске	среднее
1.1	17,33	196,88	8,8	8,8
1.2	17,48	197,53	8,9	
2.1	17,31	195,83	8,8	8,8
2.2	17,33	197,59	8,8	
				8,8

**Прочность при сдавливании в цилиндре** определяли с применением методики, описанной в пункте 25 ГОСТ 9758-2012. Результаты определения приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Прочность при сдавливании в цилиндре

№ пробы	Масса пробы, г	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Нагрузка при сдавливании Р, кгс	Прочность при сдавливании в цилиндре, МПа	
				отдельной пробы	средняя
1	1198	199	1239	0,69	0,71
2	1212	200	1280	0,72	

**Морозостойкость при потере массы после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания** определяли с применением методики, описанной в пункте 29 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Потеря массы после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания гранул

№ навески	Масса навески до испытания, г	Масса остатка на сите после испытания, г	Потеря массы, %	
			отдельной навески	средняя
1.1	395,77	373,61	5,6	5,60
1.2	396,60	374,39	5,6	
2.1	395,78	373,22	5,7	5,65
2.2	396,34	374,14	5,6	
				5,63

**Стойкость против силикатного распада** определяли с применением методики, описанной в пункте 31 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний приведены в таблице 5.9.



Таблица 5.9 – Потеря массы при определении стойкости против силикатного распада гранул

№ навески	Масса навески до испытания, г	Масса остатка на сите после испытания, г	Потеря массы, %	
			отдельной навески	средняя
1.1	396,22	395,51	0,18	0,175
1.2	396,74	396,07	0,17	
2.1	396,58	395,87	0,18	0,175
2.2	396,45	395,78	0,17	
				0,175

**Потери массы при кипячении** определяли с применением методики, описанной в пункте 33 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Потеря массы при кипячении гранул

№ навески	Масса навески до испытания, г	Масса остатка на сите после испытания, г	Потеря массы, %	
			отдельной навески	средняя
1.1	397,01	396,30	0,18	0,180
1.2	396,65	395,94	0,18	
2.1	396,56	395,81	0,19	0,190
2.2	396,81	396,06	0,19	
				0,185

**Содержание водорастворимых сернистых и сернокислых соединений** определяли с применением методики, описанной в пункте 35 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Содержание водорастворимых серосодержащих соединений

№ навески	Масса осадка сульфата бария, г	Масса навески в аликвотной части вытяжки, г	Содержание водорастворимых сернистых и сернокислых соединений, %	
			отдельной навески	среднее
1	0,40	21,11	0,6499	0,6496
2	0,34	17,96	0,6493	

**Потери массы при прокаливании** определяли гравиметрическим методом с применением методики, описанной в пункте 36 ГОСТ 9758-2012. Результаты испытаний приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Потеря массы при прокаливании

№ навески	Масса тигля, г	Масса тигля с навеской в сухом состоянии, г	Масса тигля с навеской после прокаливании, г	Потеря массы при прокаливании, %	
				отдельной навески	средняя
1.1	169,05	566,06	562,44	0,64	0,625
1.2	169,10	565,75	562,30	0,61	
2.1	168,25	564,81	561,31	0,62	0,610
2.2	172,30	569,11	565,70	0,60	
					0,617

**Суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов  $Ra-226$ ,  $Th-232$ ,  $K-40$**  определялась с применением методики, описанной в ГОСТ 30108-94 с помощью спектрометрической установки МКС-01А «МУЛЬТИРАД», зав. № 0904-Ар-Б-Г, аттестат аккредитации РОСС.RU.0001.510114 от 01.10.2015 г. По результатам исследований эффективная удельная активность  $A_{эфф}$  природных радионуклидов в гранулах составляет  $140 \pm 16$  Бк/кг. Акт и протокол исследовательских испытаний гранул представлены в ПРИЛОЖЕНИИ А.

#### 5.4.2 Свойства плит на основе пеностеклокристаллического материала

**Группа горючести** определялась с применением методики, описанной в пункте I ГОСТ 30244-94, исходя из средней величины (по пяти образцам) прироста температуры в печи, в центре и на поверхности образца плиты. Рассчитывали потерю массы для каждого образца и среднюю арифметическую величину для пяти образцов. Результаты испытаний приведены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Группа горючести плит

Показатели	№ образца					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
Масса образца до испытания, г	36,1	35,9	35,7	35,9	35,8	–
Масса образца после испытания, г	34,9	35,0	34,8	34,8	35,1	–
Начальная температура печи, °С	836,0	836,0	835,0	835,0	835,0	–
Максимальная температура печи, °С	838,0	839,0	837,0	838,0	837,0	–
Конечная температура печи, °С	836,0	837,0	835,0	836,0	836,0	–
Конечная температура поверхности образца, °С	835,0	835,0	836,0	836,0	836,0	–
Максимальная температура поверхности образца, °С	838,0	838,0	839,0	839,0	838,0	–
Конечная температура в центре образца, °С	835,0	835,0	836,0	836,0	836,0	–
Максимальная температура в центре образца, °С	843,0	842,0	842,0	843,0	841,0	–
Потеря массы образца, %	3,3	2,5	2,5	3,1	2,0	2,7
Прирост температуры в печи, °С	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,8
Прирост температуры на поверхности образца, °С	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0	2,8
Прирост температуры в центре образца, °С	8,0	7,0	6,0	7,0	5,0	6,6

Исходя из полученных результатов, фрагменты плит из пеностеклокристаллического материала относятся к негорючим материалам, поскольку потеря массы образца составляет не более 50 %, а прирост температуры в печи не более 50 °С.

**Размер плит.** Измерения длины, ширины и толщины плит проводили с применением методики, описанной в ГОСТ EN 822-2011 и ГОСТ EN 823-2011.

Отколы общей площадью более 5,0 см<sup>2</sup> на плитах отсутствовали. Допустимые значения дефектов, а также результаты испытаний приведены в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Дефекты внешнего вида плит

Вид дефекта	Допустимое значение	Значение для образца, №				
		1	2	3	4	5
Отбитости ребер глубиной не более 3 мм и длиной от 3 до 15 мм, шт.	4	2	1	2	1	1
Отбитости ребер глубиной более 3 мм и длиной более 15 мм, шт.	2	0	1	1	0	0
Отбитости углов глубиной от 3 до 15 мм, шт.	4	2	1	2	2	2
Отбитости углов глубиной более 15 мм, шт.	2	0	0	0	0	0
Трещины, шт.	2	1	0	1	1	0

Из таблицы видно, что плиты соответствуют требованиям к количеству дефектов, вследствие чего далее на данных образцах плит проводили измерения длины, ширины и толщины (высоты). Измерение длины и ширины плит проводили с применением методики, описанной в пункте 7 ГОСТ EN 822-2011. Измерение толщины плит осуществляли с применением методики, описанной в пункте 7 ГОСТ EN 823-2011. Результаты измерений длины, ширины и толщины плит приведены в таблице 5.15.

Таблица 5.15 – Геометрические размеры плит

№ образца	Длина, мм	Ширина, мм	Толщина, мм	
			в отдельной точке	средняя
1	350	350	100,5	101
			101,0	
2	351	350	100,0	100
			99,5	
3	351	352	100,0	101
			101,0	
4	350	350	99,0	99
			98,5	
5	350	350	99,5	100
			100,0	
Среднее	350	350	100	

Отклонение от прямоугольности плит определяли с применением методики, описанной в пункте 7 ГОСТ EN 824-2011. Результаты измерений приведены в таблице 5.16.

Таблица 5.16 – Отклонения от прямоугольности граней плит

№ образца	Отклонения от прямоугольности по длине, мм/м	Отклонения от прямоугольности по ширине, мм/м	Отклонения от прямоугольности по толщине, мм
1	3	2	2
2	2	3	1
3	4	2	1
4	3	3	0
5	2	3	2

**Плотность плит** определяли с применением методики, описанной в ГОСТ EN 1602-2011. Результаты испытаний приведены в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Плотность плит

№ образца	Длина, м	Ширина, м	Высота, м	Объём, м <sup>3</sup>	Масса, кг	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
						отдельного образца	средняя
1	0,350	0,350	0,101	0,012	2,431	202,59	205,24
2	0,351	0,350	0,100	0,012	2,486	207,15	
3	0,351	0,352	0,101	0,012	2,465	205,42	
4	0,350	0,350	0,099	0,012	2,471	205,93	
5	0,350	0,350	0,100	0,012	2,461	205,10	

**Предел прочности при сжатии** определяли с применением методики, описанной в ГОСТ 826-2011. Результаты определения представлены в таблице 5.18.

Таблица 5.18 – Предел прочности плит при сжатии

№ образца	Длина, мм	Ширина, мм	Площадь, мм <sup>2</sup>	Максимальная сила, кН	Предел прочности при сжатии, МПа	
					отдельного образца	среднее значение
1	100	100	10000	9,50	0,95	0,99
2	100	101	10100	10,17	1,01	
3	100	101	10100	10,47	1,04	
4	98	100	9800	9,57	0,98	
5	99	100	9900	9,83	0,99	

**Предел прочности при изгибе.** определяли с применением методики, описанной в ГОСТ EN 12089-2011. Результаты определения представлены в таблице 5.19.

Таблица 5.19 – Предел прочности плит при изгибе

№ образца	Ширина, мм	Толщина, мм	Максимальная сила, Н	Предел прочности при изгибе, кПа	
				отдельного образца	среднее значение
1	350	100	3900	420	398
2	351	101	3700	390	
3	351	100	3600	380	
4	349	100	3700	400	
5	350	101	3800	400	

**Коэффициент теплопроводности** определяли с применением методики, описанной в ГОСТ 25380-2014 с использованием измерителя теплопроводности ИТП-МГ4.03 «ПОТОК». Результаты измерений приведены в таблице 5.20.

Таблица 5.20 – Коэффициент теплопроводности плит

№ образца	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	Плотность теплового потока, Вт/м <sup>2</sup>	Термическое сопротивление, м <sup>2</sup> ·К/Вт	Толщина, м	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	
						отдельного образца	среднее значение
1	23,7	22,8	0,56	1,60	0,101	0,063	0,063
2	23,3	22,3	0,65	1,54	0,100	0,065	
3	23,9	23,0	0,55	1,63	0,101	0,062	
4	23,6	22,6	0,61	1,65	0,099	0,060	
5	23,8	22,8	0,65	1,54	0,100	0,065	

**Паропроницаемость.** Определение паропроницаемости проводили с применением методики, описанной в ГОСТ EN 12086-2011. Результаты испытаний приведены в таблице 5.21.

Таблица 5.21 – Паропроницаемость плит

№ образца	Изменение массы чашки с образцом за 24 часа, мг/ч	Плотность потока водяного пара, мг/(м <sup>2</sup> ·ч)	Относительная паропроницаемость, мг/(м <sup>2</sup> ·ч·Па)	Среднеарифметическое площадей верхнего и нижнего участков, м <sup>2</sup>	Сопротивление паропроницанию, м <sup>2</sup> ·ч·Па/мг	Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)	
						отдельного образца	средняя
1	67,5	2177,4	0,911	0,031	1,098	0,09	0,09
2	61,3	1915,6	0,802	0,032	1,247	0,08	
3	67,5	2177,4	0,911	0,031	1,098	0,09	
4	84,2	2631,3	1,101	0,032	0,908	0,11	
5	73,6	2374,32	0,993	0,031	1,007	0,10	

**Водопоглощение по объему.** Водопоглощение определяли с применением методики, описанной в ГОСТ EN 12087-2011 по изменению массы погруженных в воду на 28 суток образцов. Результаты определения приведены в таблице 5.22.

Таблица 5.22 – Водопоглощение по объёму плит

№ образца	Первоначальная масса, г	Масса после погружения на 28 суток, г	Объём, м <sup>3</sup>	Водопоглощение по объёму, %	
				отдельного образца	среднее
1	1589,25	1623,96	0,008	2,2	2,3
2	1588,76	1622,94	0,008	2,2	
3	1602,47	1640,45	0,008	2,4	
4	1591,48	1627,59	0,008	2,3	

**Морозостойкость.** Определение морозостойкости проводили с применением методики, описанной в ГОСТ EN 12091-2011. Результаты определения изменения характеристик сжатия плит после 50 циклов замораживания и оттаивания приведены в таблице 5.23.

Таблица 5.23 – Морозостойкость плит

№ образца	$W_v, \%$		$\sigma_m, \text{МПа}$	$\sigma_{m \text{ wat}}, \text{МПа}$	$\sigma_{m \text{ dry}}, \text{МПа}$	$\Delta\sigma_{\text{wat}}, \%$		$\Delta\sigma_{\text{dry}}, \%$	
	отдельного образца	среднее значение				отдельного образца	среднее значение	отдельного образца	среднее значение
1	2,1	2,2	1,277	1,160	–	91	91	–	–
2	2,3		1,285	1,171	–	91		–	–
3	2,0		1,301	–	1,172	–	–	90	91
4	2,4		1,294	–	1,178	–	–	91	

**Суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов  $Ra-226, Th-232, K-40$**  определялась с применением методики, описанной в ГОСТ 30108-94 с помощью спектрометрической установки МКС-01А «МУЛЬТИРАД», зав. № 0904-Ар-Б-Г, аттестат аккредитации РОСС.RU.0001.510114 от 01.10.2015 г. По результатам исследований эффективная удельная активность  $A_{эфф}$  природных радионуклидов в плитах составляет  $142 \pm 18$  Бк/кг. Акт и протокол исследовательских испытаний гранул представлены в ПРИЛОЖЕНИИ А.

#### 5.4.3 Результаты исследований свойств пеностеклокристаллических изделий

В таблице 5.24 приведены результаты определения основных физико-механических свойств пеностеклокристаллических изделий, а также нормативные требования к пористым теплоизоляционным силикатным материалам. Испытания разработанных изделий проводились согласно действующим государственным стандартам РФ с применением средств испытаний (основное и вспомогательное оборудование), соответствующих современному уровню науки.

Таблица 5.24 – Свойства гранул и плит на основе разработанного пеностеклокристаллического материала

Наименование параметра	Единицы измерения	Требования к параметру	Среднее измеренное значение
а) гранулы			
Фракция	%	полный остаток на сите $d$ : не менее 85; на сите $D$ : не более 10	$d = 97,8$ ; $D = 2,6$
Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	не более 400	199
Влажность	% по массе	не более 20	0,4
Водопоглощение	% по массе	не более 20	3,7
Содержание расколотых зёрен	%	не более 30	8,8
Морозостойкость при потере массы после 15 циклов замораживания и оттаивания	%	не более 8	5,6
Прочность при сдавливании в цилиндре	МПа	не менее 0,5	0,71
Потеря массы при определении стойкости против силикатного распада	%	не более 5	0,175
Потеря массы при кипячении	%	не более 5	0,185
Содержание водорастворимых сернистых и сернокислых соединений	%	не более 1	0,65
Потеря массы при прокаливании	%	не более 3	0,62
Коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	не более 0,16	0,06
Значение суммарной удельной эффективной активности естественных радионуклидов	Бк/кг	не более 1500	70±14
б) плиты			
Размер плит	мм	длина – 350±5; ширина – 350±5; толщина – 100±5	350x350x101, 351x350x100, 351x352x101, 350x350x99, 350x350x100
Плотность	кг/м <sup>3</sup>	не более 500	225
Предел прочности:			
- при сжатии	МПа	не менее 0,7	0,99
- при изгибе	МПа	не менее 0,35	0,40
Коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	не более 0,1	0,063
Водопоглощение по объему	%	не более 20	2,3
Паропроницаемость	мг/(м·ч·Па)	не более 0,2	0,09
Морозостойкость	циклов	не менее 50	50
Группа горючести	-	НГ	НГ
Значение суммарной удельной эффективной активности естественных радионуклидов	Бк/кг	не более 1500	142±18

Проведенные исследования показали, что пеностеклокристаллические изделия выдержали испытания и соответствуют требованиям государственных стандартов. Сравнивая свойства полученных изделий с аналогами (для гранул – гра-

нулы ООО "Пеноситал", для плит – плиты производства Компании «СТЭС Владимир»), видно, что полученные изделия обладают сопоставимыми показателями: прочность на сжатие – более 0,5 МПа, плотность – менее 250 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент теплопроводности – менее 0,065 Вт/(м·К).

Таким образом, разработанный шихтовый состав и режим термической обработки корректен и не нуждается в доработке. Важно также отметить актуальность применения разработанных изделий как элементов ограждающих конструкций для быстровозводимых зданий [149-151]. На основе разработанных технологических параметров производства пеностеклокристаллических материалов и изделий, а также их свойств, был произведен расчет экономических показателей конкурентоспособности производства данных видов изделий в сравнении с рыночными аналогами.

### **5.5 Экономические показатели производства и оценка конкурентоспособности пеностеклокристаллических изделий**

Целевыми сегментами рынка для пеностеклокристаллических изделий являются: гражданское, дорожное и промышленное строительство (в особенности крупнопанельное и каркасное домостроение), теплоизоляция оборудования и инженерных сетей. Предполагаемый спрос на продукцию определен в 800 тыс. м<sup>3</sup>, а предполагаемый уровень продаж – в 130 тыс. м<sup>3</sup>. Расчет производился для объема реализации 50 тыс. м<sup>3</sup>. Себестоимость одной тонны плит на основании проведенных расчетов калькуляции представлена в таблице 5.25, себестоимость 1 тонны гранул – в таблице 5.26 [152-155].



Таблица 5.25 – Калькуляция себестоимости плит

Статьи расходов	Ед. изм.	Цена за ед., руб.	Расход на ед., т	Затраты	
				на единицу	на годовую программу
1 Сырьё и основные материалы:					
Шлаковый отход	т	30	0,34	10	472490,8
Стеклобой БТ-1	т	2100	0,34	714	33074358
Стеклобой М4	т	2000	0,22	440	20381957
Глицерин	т	45000	0,03	1350	62535551
Жидкое стекло	т	16000	0,04	640	29646483
Вода	т	30	0,03	1	41690
Итого основных материалов	-	-	-	3155	146152530
2 Топливо на технологические цели	т	3521,6	1,35	4768	220877714
3 Электроэнергия на технологические цели	кВт·ч	4,3	83,94	359	16642016
Итого энергетических расходов	-	-	-	5128	237519730
4 Основная заработная плата	руб.	-	-	220	10179000
5 Амортизация ОПФ	руб.	-	-	126	5821768
Итого производственная с/б	-	-	-	8628	399673028
6 Внепроизводственные расходы	руб.	-	-	173	7993461
Итого полная себестоимость	-	-	-	8801	407666489

Таблица 5.26 – Калькуляция себестоимости гранул

Статьи расходов	Ед. изм.	Цена за ед., руб.	Расход на ед., т	Затраты	
				на единицу	на годовую программу
1 Сырьё и основные материалы:					
Шлаковый отход	т	30	0,34	10	472491
Стеклобой БТ-1	т	2100	0,34	714	33074358
Стеклобой М4	т	2000	0,22	440	20381957
Глицерин	т	45000	0,03	1350	62535551
Жидкое стекло	т	16000	0,04	640	29646483
Вода	т	30	0,03	1	41690
Итого основных материалов	-	-	-	3155	146152530
2 Топливо на технологические цели	т	3521,6	0,7	2384	110438857
3 Электроэнергия на технологические цели	кВт·ч	4,3	42,0	180	8321008
Итого энергетических расходов	-	-	-	2564	118759865
4 Основная заработная плата	руб.	-	-	220	10179000
5 Амортизация ОПФ	руб.	-	-	118	5461768
Итого производственная с/б	-	-	-	6057	280553163
6 Внепроизводственные расходы	руб.	-	-	12	5611063
Итого полная себестоимость	-	-	-	6178	286164226

Результаты расчета технико-экономических параметров комплекса по производству изделий приведены в таблице 5.27.

Таблица 5.27 – Техничко-экономические показатели производства изделий

Показатель	Гранулы	Плиты
Себестоимость 1 м <sup>3</sup> продукции, руб.	1236	1848
Отпускная цена 1 м <sup>3</sup> продукции, руб.	1544	2310
Себестоимость 1 тонны продукции, руб.	6178	8801
Отпускная цена 1 тонны продукции, руб.	7722	11001
Фондоотдача, руб./руб.	1,7	1,5
Индекс доходности, руб./руб.	1,9	1,6
Период окупаемости, лет	4,2	4,7

Расчет экономической эффективности установил доходность и окупаемость проекта: срок окупаемости менее 6 лет; индекс доходности и фондоотдача более единицы. Результаты сравнения цен разработанных изделий и рыночных аналогов приведен в таблице 5.28.

Таблица 5.28 – Сравнение цен пеностеклокристаллических изделий с аналогами

Материал	Средняя стоимость 1 м <sup>3</sup> , тыс. руб.
Гранулированный наполнитель	
Керамзит	1,7–2,2
Вспученный перлит	1,5–2,5
Вспученный вермикулит	4,0–6,0
Пенополистирол гранулированный	1,5–3,5
Пеностекло (гранулы)	3,5–5,0
<i>Разработанные гранулы</i>	1,5
Блоки, плиты, маты	
Пенобетон	2,9–4,2
Минеральная вата	1,3–4,5
Экструдированный пенополистирол	1,7–6,4
Пеностекло (плиты)	13,5–20,0
<i>Разработанные плиты</i>	2,3

Приведенные данные демонстрируют экономическую привлекательность разработанных изделий в сравнении с аналогами. Этот факт, в совокупности с высокими физико-механическими характеристиками, в том числе пожарной и экологической безопасностью, делают разработанные изделия на основе пеностеклокристаллического материала перспективными для потребителя при сохранении рентабельности производства.

## 5.6 Выводы по главе 5

1. Исследованы отличия температурно-временных параметров производства изделий на основе пеностеклокристаллических материалов от лабораторных образцов. Показано, что при производстве плит необходимо увеличение длительности стадий выдержки и охлаждения, а также введения дополнительной стадии стабилизации после резкого охлаждения. При производстве гранул возможно исключить стадии выдержки и медленного охлаждения. Данные отличия от режима термической обработки лабораторных образцов связаны с размерами полуфабрикатов пеностеклокристаллических изделий и связанной с этим скоростью выравнивания температуры по объему изделий и интенсивностью взаимодействия с кислородом воздуха.

2. С использованием современного технологического оборудования разработана технологическая и аппаратурно-технологическая схема производства пеностеклокристаллических изделий (гранул и плит), включающая следующие стадии:

а) для плит: измельчение и просев сырьевых материалов; смешение шихты; формование шихты в полуфабрикат плиты; термическая обработка полуфабриката; механическая обработка плиты;

б) для гранул: измельчение и просев компонентов шихты; смешение шихты; формование шихты в полуфабрикат гранул; термическая обработка полуфабриката.

3. Определены физико-механические свойства пеностеклокристаллических изделий:

а) гранулы: фракция (5-10) мм 97,8 %; (10-20) мм 2,6 %; насыпная плотность 199 кг/м<sup>3</sup>; влажность 0,4 % по массе; водопоглощение 3,7 % по массе; содержание расколотых зёрен 8,8 %; прочность при сдавливании в цилиндре 0,71 МПа; потеря массы после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания 5,6 %; потеря массы при определении стойкости против силикатного распада 0,175 %; потеря массы при кипячении 0,185 %; содержание водорастворимых сернистых и серно-

кислых соединений 0,65 %; потеря массы при прокаливании 0,62 %; коэффициент теплопроводности 0,06 Вт/(м·К); значение суммарной удельной эффективной активности естественных радионуклидов  $70 \pm 14$  Бк/кг;

б) плиты: плотность 225 кг/м<sup>3</sup>; предел прочности при сжатии 0,99 МПа; предел прочности при изгибе 0,40 МПа; коэффициент теплопроводности 0,063 Вт/(м·К); водопоглощение по объему 2,3 %; паропроницаемость 0,09 мг/(м·ч·Па); морозостойкость 50 циклов; группа горючести НГ; значение суммарной удельной эффективной активности естественных радионуклидов  $142 \pm 18$  Бк/кг.

4. На основе разработанной технологической схемы произведен расчет экономических показателей строительства комплекса по производству изделий (гранул и плит) производительностью 50 тыс. м<sup>3</sup>/год. Результаты расчетов показателей цеха по производству пеностеклокристаллических изделий свидетельствуют о его высокой экономической эффективности и рентабельности.

## ВЫВОДЫ

1. При термической обработке пеностекольной шихты порошок стекла обеспечивает силикатный каркас пеностекла, формирующийся в процессе превращения частиц стекла в высоковязкую массу с регулируемыми физико-механическими характеристиками. Глицерин обеспечивает формирование порообразующих газов, в процессе его термического разложения в воздушной атмосфере, что создает избыточное давление, ведущее к формированию пористой структуры, а также обуславливает черную окраску пеностекла частицами углерода. Жидкое стекло интенсифицирует спекание частиц стеклопорошка, а также изменяет процесс разложения глицерина, а именно практически полностью нивелирует испарение глицерина при температуре вспышки (186 °С), за счет чего резко интенсифицируется его разложение при температуре самовоспламенения 393 °С.

2. Введение воды в порообразующую смесь значительно увеличивает однородность пористой структуры с преобладанием пор 600-800 мкм за счет снижения вязкости порообразующей смеси и ее лучшего распределения в шихте, а также создания дополнительного объема газов по реакции водяного газа. Установлен оптимальный состав порообразующей смеси для вспенивания пеностекла, мас. %: жидкое стекло – 4; глицерин – 3; вода – 3.

3. Газообразная фаза при нагревании образуется за счет разложения глицерина с выделением спектра газообразных продуктов и остаточного углерода, а также при взаимодействии остаточного углерода с сульфатной серой стекла, водой или водяными парами. Продукты реакций ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , S) также участвуют в процессе вспенивания. Наличие в шихте воды снижает интенсивность горения глицерина и ведет к увеличению количества остаточного углерода в форме сажи.

4. Старт термообработки при 600 °С позволяет инициировать одновременное разложение порообразователя и спекание шихты с соответствующим повышением плотности. При температурах 715-730 °С начинается вспенивание. Было выявлено два периода вспенивания – резкое вспенивание в интервале вязкости  $10^7$ - $10^6$  Па·с (в случае применяемого стекла – 720-775 °С), при котором в весьма

коротком температурном диапазоне плотность снижается в 4 раза, и постепенное вспенивание в интервале вязкости  $10^6$ - $10^4$  Па·с (в случае применяемого стекла – 770-850 °С), при котором плотность снижается равномерно. При температурах выше 850 °С структура образца становится менее упорядоченной за счет процессов коалесценции. Поэтому оптимальным температурным интервалом для образования пеностекла с плотностью ниже  $300 \text{ кг/м}^3$  является интервал 800-850 °С. Оптимальной является длительность вспенивания 10 минут, обеспечивающая формирование равномерно распределенные поры стабильных размеров. Уменьшение фракционного состава шихты значительно снижает плотность материала за счет улучшения гомогенизации шихты, нагревания частиц, и капсуляции порообразователя. В качестве оптимальной выбрана фракция 0,16 мм и менее.

5. При применении отходов стекла показано, что минимальной плотности ( $230$ - $150 \text{ кг/м}^3$ ) удастся добиться при использовании белого тарного стекла, а максимальной ( $410$ - $300 \text{ кг/м}^3$ ) – при использовании зеленого тарного стекла. Оптимальными показателями обладают образцы, полученные на основе шихты, включающей смесь белого тарного и листового стекла.

Введение не более 25 мас. % шлакового отхода не приводит к увеличению плотности материала, но большее содержание шлака ведет к резкому снижению равномерности количества, размера и распределения пор и значительному повышению плотности. Подобные тенденции в динамике вспенивания объясняются изменением вязкости силикатной массы за счет изменения химического состава исходной шихты. Показано, что присутствие в шихте 30 мас. % шлака приводит к смещению вязкости силикатной массы, необходимой для вспенивания, в более высокий температурный интервал. Оптимальным было выбрано количество вводимого шлакового отхода ТЭС 25 мас. %, позволяющий получить при температуре 825 °С пористый материал с плотностью  $285 \text{ кг/м}^3$ .

6. По результатам оптимизации состава и режима вспенивания пеностеклокристаллического материала с применением методов планирования эксперимента был выработан следующий шихтовый состав, мас. %: стеклобой БТ-1 – 34; стеклобой М4 – 34; шлаковый отход ТЭС – 22; порообразующая смесь – 10. Также

был выработан оптимальный режим вспенивания: температура вспенивания 840 °С, время вспенивания 10 минут. Полученный состав обладает плотностью 210 кг/м<sup>3</sup> и прочностью 2,41 МПа, Высокое значение прочности объясняется тем, что пористая структура является закрытой, где поры размером 1-1,4 мм разделены перегородками толщиной 30-60 мкм, внутри которых наблюдаются микропоры размером 15-30 мкм. Подобное расположение пор повышает стабильность структуры и прочность получаемого материала. Повышение прочности обеспечивается наличием 12±2 % включений кристаллов α-кварца размером не более 700 нм.

7. Основными технологическими стадиями производства пеностеклокристаллических изделий, определяющими их температурно-временные параметры и физико-механические свойства, являются: подготовка сырьевых материалов и смешение шихты; формование полуфабрикатов заданных размеров и формы (гранулы, плиты); термическая обработка; механическая обработка. При этом достигаются следующие показатели свойств изделий:

а) для плит: плотность 225 кг/м<sup>3</sup>; коэффициент теплопроводности 0,063 Вт/(м·К); предел прочности при сжатии 0,99 МПа; предел прочности при изгибе 0,40 МПа; группа горючести НГ; водопоглощение по объему 2,3 %; морозостойкость 50 циклов; суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов 142±18 Бк/кг;

б) для гранул: фракция (5-10) мм 97,8 %; насыпная плотность 199 кг/м<sup>3</sup>; коэффициент теплопроводности 0,06 Вт/(м·К); прочность при сдавливании в цилиндре 0,71 МПа; водопоглощение 13,7 % по массе; потеря массы при прокаливании 0,62 %; суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов 140±14 Бк/кг.

8. Разработанная технология производства пеностеклокристаллических изделий (гранул и плит), на основе стеклосырья и шлаковых отходов ТЭС обеспечивает решение научно-практических задач рециклинга бытовых и промышленных отходов, а также повышения энергоэффективности реконструируемых и вновь возводимых зданий и сооружений за счет применения высокоэффективных теплоизоляционных материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены методы получения пеностеклокристаллических материалов плотностью менее  $300 \text{ кг/м}^3$ . В качестве порообразователя исследовано влияние комплексной смеси, состоящей из органических (глицерин) и неорганических (жидкое стекло, вода) веществ, находящихся в жидкой фазе. Вспенивание шихты при использовании данной смеси позволяет получить материал с размером пор  $600\text{-}800 \text{ мкм}$  и плотностью  $150 \text{ кг/м}^3$ . При этом протекает комплекс химических реакций между компонентами смеси (реакция водяного газа, разложение глицерина), а также компонентов смеси со стеклопорошком (окислительно-восстановительные реакции углерода глицерина с сульфат-ионами стекла).

В качестве технологически доступного метода получения пеностекла предложен порошковый метод. Интенсивное спекание шихты в зоне высоких температур ведет к капсуляции порообразующих газов. Вспенивание протекает в два периода – резкое вспенивание в интервале вязкости  $10^7\text{-}10^6 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , и постепенное вспенивание в интервале  $10^6\text{-}10^4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . При температурах выше  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  структура образца становится менее упорядоченной за счет процессов коалесценции.

Для расширения сырьевой базы и удешевления технологии было предложено применение шлаковых отходов ТЭС и стеклобоя в качестве основных сырьевых материалов. Введение в состав шлаковых отходов в количестве  $25 \text{ мас. \%}$  позволяет при оптимальном температурно-временном режиме получить пеностеклокристаллический материал с плотностью  $210 \text{ кг/м}^3$  и преобладанием рентгеноаморфной структуры.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к внедрению в промышленности теплоизоляционных материалов, а также использованы в учебном процессе. Исследование целесообразно продолжить в направлении изучения: возможности использования природного и техногенного алюмосиликатное сырье; анализа газового состава пор и моделирования процессов взаимодействия компонентов порообразующей смеси при вспенивании.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Приказ № 1550/пр от 17 ноября 2017 г. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/542612470> .
- 2 Игнатова, О. А. Технология изоляционных строительных материалов и изделий. В 2 ч. Ч. 2. Тепло- и гидроизоляционные материалы [Текст]: учеб. пособие для студ. учреждений высш. проф. образования / О. А. Игнатова. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 288 с.
- 3 Шиц, А. П. Энциклопедия полимеров, Т. 2 [Текст] / А. П. Шиц. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – 549 с.
- 4 Горлов, Ю. Л. Технология теплоизоляционных материалов [Текст] / Ю. Л. Горлов, А. П. Меркин, А. А. Устенко. – М.: Стройиздат, 1980. – 400 с.
- 5 Шойхет, Б. М. Новое качество и номенклатура теплоизоляционных материалов «Сен-Гобэн Изовер» [Текст] / Б. М. Шойхет // Строительные материалы. – 2005. – № 3. – С. 19–22.
- 6 Бобров, Ю. Л. Теплоизоляционные материалы и конструкции [Текст]: Учебник. – 2-е изд., испр. и доп. / Ю. Л. Бобров, Е. Г. Овчаренко, Б. М. Шойхет, Е. Ю. Петухова. – М.: ИНФРА-М, 2011. – 266 с.
- 7 Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст]: учебно-справочное пособие. / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368 с.
- 8 Минько, Н. И. Пеностекло – современный эффективный неорганический теплоизоляционный материал [Текст] / Н. И. Минько, О. В. Пучка, Е. И. Евтушенко и др. // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6. – С. 849-854.
- 9 Зубехин, А. П. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов [Текст]: Учеб. пособие / А. П. Зубехин, С. П. Голованова, Е. А. Яценко [и др.]; под. ред. А. П. Зубехина. – М.: Издательство КАРТЭК, 2010. – 308 с.
- 10 Бубенков, О. А. Синтез мелкогранулированного пеностеклянного материала из природного аморфного оксида кремния с наноразмерной пористостью

[Текст] / О. А. Бубенков, А. А. Кетов, П. А. Кетов [и др.] // Нанотехнологии в строительстве. – 2010. – № 4. – С. 14-21.

11 Пучка, О. В. Композиционный теплоизоляционный материал с защитно-декоративным покрытием по лицевой поверхности [Текст] / О. В. Пучка, Н. И. Минько, М. Н. Степанова // Стекло и керамика. – № 2. – 2009. – С. 3–5.

12 Шутов, А. И. Пеностекло [Текст]: монография / А. И. Шутов, П. А. Воля, В. И. Мосьпан, С. В. Алексеев. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2009. – 109 с.

13 Яценко, Е. А. Синтез теплоизоляционных материалов на основе шлаковых отходов ТЭС [Текст] / Е. А. Яценко, В. А. Рытченкова, О. С. Красникова [и др.] // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. науки. – 2010. – № 2. – С. 59-62.

14 Саркисов, П. Д. Технический анализ и контроль производства стекла и изделий из него [Текст]: учеб. пособ. для техникумов / П. Д. Саркисов, А. С. Агарков. – М.: Стройиздат, 1976. – 22 с.

15 Смирнов, В. Г. Вязкость стекла [Текст]: учеб. пособие / В. Г. Смирнов, М. А. Семин. – М.: МХТИ, 1987. – 84 с.

16 Мазурин, О. В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол [Текст] / О. В. Мазурин. – Л.: Наука, 1978. – 62 с.

17 Семейных, Н. С. Анализ использования различных сырьевых компонентов в производстве гранулированного пеностекла [Текст] / Н. С. Семейных, Г. В. Сопегин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. – 2017. – Т. 8, № 1. – С. 60–74.

18 Вайсман, Я. И. Научные и технологические аспекты производства пеностекла [Текст] / Я. И. Вайсман, А. А. Кетов, П. А. Кетов // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41, № 2. – С. 214–221.

19 Meyer, C. Recycled glass – from waste material to valuable resource [Текст] / C. Meyer // Proceedings of the International Symposium Recycling and Reuse of Glass Cullet. – London: Thomas Telford Ltd., 2001. – P. 1–10.

20 Китайгородский, И. И. Пеностекло, его свойства, производство и применение [Текст] / И. И. Китайгородский, З. А. Михайлова-Богданская. – М.: Промстройиздат, 1956. – 32 с.

21 Китайгородский, И. И. Пеностекло [Текст] / И. И. Китайгородский, Т. Н. Кешишян. – М.: Промстройиздат, 1953. – 132 с.

22 Кетов А. А. Опыт производства пеностеклянных материалов из стеклобоя [Текст] / А. А. Кетов, И. С. Пузанов, Д. В. Саулин // Строительные материалы. – 2007. – № 3. – С. 70–72.

23 Lindgård, J. Alkali aggregate reactions in LWAC – introductory laboratory testing [Текст] / J. Lindgård, H. Justnes, M. Haugen, P. A. Dahl // SINTEF Report SBF52 F06004. – Trondheim, Norway, 2006. – Vol. 189. – P. 16.

24 Corinaldesi, V. Reuse of ground waste glass as aggregate for mortars [Текст] / V. Corinaldesi, G. Gnappi, G. Moriconi, A. Montenero // Waste Management – 2005. – Vol. 25 (2). – P. 197–201.

25 Rivard, P. Assessing alkali–silica reaction damage with nondestructive methods: from the lab to the field [Текст] / P. Rivard, F. Saint-Pierre // Construction and Building Materials – 2009. – Vol. 23 (2). – P. 902–909.

26 Попов, М. Ю. Исследования щелочной коррозии в легких бетонах с поризованными заполнителями на основе отходов стекольной промышленности [Текст] / М. Ю. Попов, В. Е. Ваганов, В. В. Решетняк // Стародубовские чтения. – Днепропетровск, 2013. – С. 255–260.

27 Маневич, В. Е. Проблемы взаимодействия силикатных наполнителей с цементом [Текст] / В. Е. Маневич, Р. К. Субботин // Техника и технология силикатов. – 2012. – Т. 20. – № 2. – С. 2–7.

28 Казанцева, Л. К. Устойчивость пеносиликатных заполнителей к щелочам цемента [Текст] / Л. К. Казанцева, Ю. В. Серёткин, И. С. Пузанов // Стекло и керамика. – 2017. – № 10. – С. 36–42.

29 Саулин, Д. В. Исследование щелочесиликатного взаимодействия пеностекольных наполнителей с цементным вяжущим [Текст] / Д. В. Саулин, А. В. Рожкова // Вестник Пермского национального исследовательского политех-

нического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2017. – № 1. – С. 89-105.

25 Rivard, P. Assessing alkali–silica reaction damage with nondestructive methods: from the lab to the field [Текст] / P. Rivard, F. Saint-Pierre // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23 (2). – P. 902–909.

30 Vereshchagin, V. I. Effect of the technological parameters on the properties of granular porous crystal glass material based on zeolite-bearing rock [Текст] / V. I. Vereshchagin, S. N. Sokolova // Glass and Ceramics. – 2009. – Vol. 66(1-2). – P. 46-49.

31 Vereshagin, V. I. Granulated foam glass-ceramic material from zeolitic rocks [Текст] / V. I. Vereshagin, S. N. Sokolova // Construction and Building Materials. – 2008. – Vol. 22(5). – P. 999-1003.

32 Vereshchagin, V. I. Formation of a porous structure in a granulated glass ceramic material from zeolite-bearing rock with alkali additives [Текст] / V. I. Vereshchagin, S. N. Sokolova // Glass and Ceramics. – 2006. – Vol. 63(7-8). – P. 227-229.

33 Akulich, S. S. Effectiveness of using nepheline concentrate in the manufacture of foam glass [Текст] / S. S. Akulich, B. K. Demidovich, V. I. Piletskii // Glass and Ceramics. – 1970. – Vol. 27(2). – P. 86-88.

34 Manevich, V. E. Diatomite – siliceous material for the glass industry [Текст] / V. E. Manevich, R. K. Subbotin, E. A. Nikiforov, N. A. Senik, A. V. Meshkov // Glass and Ceramics. – 2012. – Vol. 69(5–6). – P. 168–172.

35 Ivanov, K.S. Diatomites in Granular Foam-Glass Technology [Текст] / K. S. Ivanov, S. S. Radaev, O. I. Selezneva // Glass and Ceramics. – 2014. – Vol. 71(5–6). – P. 157–161.

36 Yatsenko, E. A. Development of fiber-glass composite coatings for protection of steel oil pipelines from internal and external corrosion, [Текст] / E. A. Yatsenko, A. V. Ryabova, B. M. Goltsman // Chernye Metally. – 2019. – № 12. – P. 46–51.

37 Saakyan, E. R. Multifunctional foam glasses from volcanic glassy rocks [Текст] / E. R. Saakyan // Glass and Ceramics. – 1991. – Vol. 48(1-2). – P. 3-5.

38 Shimono, Y. Production of foam glass made from glassy volcanic ashes as main material resources [Текст] / Y. Shimono, M. Nishida, Y. Seki // *Yogyo Kyokai Shi/Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1987. – Vol. 95(5). – P. 494-502.

39 Seki, Y. Production of the shirasu rich foam glass in the system shirasu-glass-water glass [Текст] / Y. Seki // *Yogyo Kyokai Shi/Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2005. – Vol. 91(8). – P. 367-374.

40 Bobkova, N. M. Production of foam glass with granite siftings from the Mikashevichi deposit [Текст] / N. M. Bobkova, S. E. Barantseva, E. E. Trusova // *Glass and Ceramics*. – 007. – Vol. 64(1-2). – P. 47-50.

41 Kaz'mina, O. V. Low-temperature synthesis of granular glass from mixes based on silica-alumina-containing components for obtaining foam materials [Текст] / O. V. Kaz'mina, V. I. Vereshchagin, B. S. Semukhin, A. N. Abiyaka // *Glass and Ceramics*. – 2009. – Vol. 66(9–10). – P. 341–344.

42 Kaz'mina, O. V. Prospects for use of finely disperse quartz sands in production of foam-glass crystalline materials [Текст] / O. V. Kaz'mina, V. I. Vereshchagin, A. N. Abiyaka // *Glass and Ceramics*. – 2008. – Vol. 65(9–10). – P. 319–321.

43 Brusatin, G. Production of foam glass from glass waste [Текст] / G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci // *Proceedings of the International Conference on Sustainable Waste Management and Recycling: Glass Waste*. – 2004. – P. 67-69.

44 Éidukyavichus, K. K. Use of cullet of different chemical compositions in foam glass production [Текст] / K. K. Éidukyavichus, V. R. Matselkene, V. V. Balkyavichus et al. // *Glass and Ceramics*. – 2004. – Vol. 61(3-4). – P. 77-80.

45 Liu, Y. The effect of foaming temperature on the foam glass by using waste glass [Текст] / Y. Liu, W. Chen, M. Liu // *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*. – 2016. – Vol. 47. – P. 135-141.

46 Bernardo, E. Foam glass as a way of recycling glasses from cathode ray tubes [Текст] / E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich // *Glass Science and Technology*. – 2005. – Vol. 78(1). – P. 7-11.

47 Méar, F. Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses [Текст] / F. Méar, P. Yot, M. Ribes // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60(7). – P. 929-934.

48 Mear, F. Characterisation of porous glasses prepared from Cathode Ray Tube (CRT) [Текст] / F. Mear, P. Yot, M. Cambon et al // *Powder Technology*. – 2006. – Vol. 162(1). – P. 59-63.

49 Méar, F. Elaboration and characterisation of foam glass from cathode ray tubes [Текст] / F. Méar, P. Yot, M. Cambon, M. Ribes // *Advances in Applied Ceramics*. – 2005. – Vol. 104(3). – P. 123-130.

50 Petersen, R. R. Foaming of CRT panel glass powder using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [Текст] / R. R. Petersen, J. König, M. M. Smedskiaer, Y. Yue // *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*. – 2014. – Vol. 55(1). – P. 1-6.

51 Guo, H. W. Preparation of high strength foam glass-ceramics from waste cathode ray tube [Текст] / H. W. Guo, Y. X. Gong, S. Y. Gao // *Materials Letters*. – 2010. – Vol. 64(8). – P. 997-999.

52 Chen, B. Study of foam glass with high content of fly ash using calcium carbonate as foaming agent [Текст] / B. Chen, K. Wang, X. Chen, A. Lu // *Materials Letters*. – 2012. – Vol. 79. – P. 263-265.

53 Chen, B. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content [Текст] / B. Chen, Z. Luo, A. Lu // *Materials Letters*. – 2011. – Vol. 65(23-24). – P. 3555-3558.

54 Zhao, Y. Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash, [Текст] / Y. Zhao, J. Ye, X. Lu et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 174. – P. 108-112.

55 Gutmann, R. Thermal technologies to convert solid waste residuals into technical glass products [Текст] / R. Gutmann // *Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte*. – 1996. – Vol. 69(9). – P. 285-299.

56 Aineto, M. Thermal expansion of slag and fly ash from coal gasification in IGCC power plant [Текст] / M. Aineto, A. Acosta, J. M. Rincón, M. Romero // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85(16 Spec. Iss.). – P. 2352-2358.

57 Luo, Y. Preparation of sintered foamed ceramics derived entirely from coal fly ash [Текст] / Y. Luo, S. L. Zheng, S. H. Ma et al. // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 163. – P. 529–538.

58 Gots, V.I. Influence of modifying admixtures on properties of foam glass obtained by using ashes resulting from incineration of household waste [Текст] / V. I. Gots, K. M. Germash // Proceedings of the International Conference on Achieving Sustainability in Construction. – 2005. – P. 67-73.

59 Gutmann, R. Thermal technologies to convert solid waste residuals into technical glass products [Текст] / R. Gutmann // Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte. – 1996. – Vol. 69(9). – P. 285-299.

60 Zhang, S. Preparation of foam glass composite from iron ore tailing [Текст] / S. Zhang, Z. Kang, Q. Lu // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 168-170. – P. 1653-1657.

61 Xu, B. Preparation of foam glass ceramics from phosphorus slag [Текст] / B. Xu, K. M. Liang, J. W. Cao, Y. H. Li // Advanced Materials Research. – 2010. – Vol. 105-106(1). – P. 600-603.

62 Ding, L. Preparation and characterization of glass-ceramic foams from blast furnace slag and waste glass [Текст] / L. Ding, W. Ning, Q. Wang et al. // Material Letters. – 2015. – Vol. 141. – P. 327-329.

63 Ponsot, I. Self glazed glass ceramic foams from metallurgical slag and recycled glass [Текст] / I. Ponsot, E. Bernardo // Journal of Cleaner Production. – 2013. – Vol. 59. – P. 245-250.

64 Shi, H. Influence of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  on foam glass-ceramics prepared from high titanium blast furnace slag [Текст] / H. Shi, K. Feng, C. Chen et al. // Sichuan Daxue Xuebao (Gongcheng Kexue Ban)/Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition). – 2016. – Vol. 48. – P. 209-214.

65 He, Y. Research on heat treatment process of foam glass prepared by titania-bearing blast furnace slag [Текст] / Y. He, M. Ming-Long, X. Xiang-Xin et al. // Advanced Materials Research. – 2009. – Vol. 79-82. – P. 1587-1590.

66 Yin, H. Fabrication of foam glass from iron tailings [Текст] / H. Yin, M. Ma, J. Bai et al. // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 185. – P. 511-513.

67 Liu, T. Phase evolution, pore morphology and microstructure of glass ceramic foams derived from tailings wastes [Текст] / T. Liu, C. Lin, J. Liu et al. // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44(12). – P. 14393-14400.

68 Zhang, Q. Preparation of high strength glass ceramic foams from waste cathode ray tube and germanium tailings [Текст] / Q. Zhang, F. He, H. Shu // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 111. – P. 105-110.

69 Xi, C. Preparation of glass-ceramic foams using extracted titanium tailing and glass waste as raw materials [Текст] / C. Xi, F. Zheng, J. Xu // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 190. – P. 896-909.

70 Liao, Y. C. Glass foam from the mixture of reservoir sediment and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [Текст] / Y. C. Liao, C. Y. Huang // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 38(5). – P. 4415–4420.

71 Демидович, Б. К. Пеностекло [Текст] / Б. К. Демидович. – Минск: Наука и техника, 1975. – 248 с.

72 Демидович, Б. К. Производство и применение пеностекла [Текст] / Б. К. Демидович. – Минск: Наука и техника, 1972. – 301 с.

73 Шилл, Ф. Пеностекло [Текст] / Ф. Шилл. – М.: Стройиздат, 1965. – 327 с.

74 Fernandes, H. R. Environmental friendly management of CRT glass by foaming with waste egg shells, calcite or dolomite [Текст] / H. R. Fernandes, D. D. Ferreira, F. Andreola et al. // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40(8). – P. 13371-13379.

75 König, J. Fabrication of Highly Insulating Foam Glass Made From CRT Panel Glass [Текст] / J. König, R. R. Petersen, Y. Yue // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41(8). – P. 9793-9800.

76 Laur, V. Green foams for microwave absorbing applications: Synthesis and characterization [Текст] / V. Laur, R. Benzerga, R. Lebullenger et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – Vol. 96. – P. 100-106.



77 Petersen, R. R. The mechanism of foaming and thermal conductivity of glasses foamed with  $\text{MnO}_2$  [Текст] / R. R. Petersen, J. König, Y. Yue // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – Vol. 425. – P. 74-82.

78 Hasheminia, S. Preparation and characterisation of diopside-based glass-ceramic foams [Текст] / S. Hasheminia, A. Nemati, B. Eftekhari Yekta, P. Alizade // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38(3). – P. 2005-2010.

79 Guo, Y. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent [Текст] / Y. Guo, Y. Zhang H. Huang et al. // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 125. – P. 1093-1100.

80 Petersen, R. R. Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as foaming agent on dynamics and structure of foam glass melts [Текст] / R. R. Petersen, J. König, M. M. Smedskjaer, Y. Yue // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – Vol. 400. – P. 1-5.

81 König, J. Influence of the glass particle size on the foaming process and physical characteristics of foam glasses [Текст] / J. König, R. R. Petersen, Y. Yue // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2016. – Vol. 447. – P. 190-197.

82 König, J. Gas-releasing reactions in foam-glass formation using carbon and  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  as the foaming agents [Текст] / J. König, R. R. Petersen, Y. Yue, D. Suvorov // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43(5). – P. 4638-4646.

83 König, J. Suppressing the effect of cullet composition on the formation and properties of foamed glass [Текст] / J. König, R. R. Petersen, N. Iversen, Y. Yue // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44(10). – P. 11143-11150.

84 Méar, F. Mechanical behavior and thermal and electrical properties of foam glass [Текст] / F. Méar, P. Yot, R. Viennois, M. Ribes // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33(4). – P. 543-550.

85 Yot, P. Characterization of lead, barium and strontium leachability from foam glasses elaborated using waste cathode ray-tube glasses [Текст] / P. Yot, F. Méar // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 185(1). – P. 236-241.

86 Yot, P. Lead extraction from waste funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride [Текст] / P. Yot, F. Méar // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 172(1). – P. 117-123.

87 Méar, F. Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses [Текст] / F. Méar, P. Yot, M. Ribes // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60(7). – P. 929-934.

88 Смолий, В. А. Разработка ячеистых стекломатериалов для синтеза теплоизоляционного и конструкционных слоев силикатного многослойного композиционного теплоизоляционно-декоративного материала [Текст] / В. А. Смолий, Е. А. Яценко, А. С. Косарев, Б. М. Гольцман // *Научные технологии и инновации: сборник докладов международной научно-практической конференции*. – 2016. – С. 373-379.

89 Косарев, А. С. Технологические особенности получения ячеистого стекла, применяемого в качестве теплоизоляционного слоя в силикатном многослойном композиционном теплоизоляционно-декоративном материале [Текст] / А. С. Косарев, В. А. Смолий, Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман // *Техника и технология силикатов*. – 2016. – Т. 23. – № 4. – С. 2-7.

90 Yatsenko, E. A. Technological features of production of foamed glass applied as thermal insulating layer in silicate multilayer composite material for insulation and decoration [Текст] / E. A. Yatsenko, A. S. Kosarev, N. S. Karandashova [и др.] // *International Journal of Applied Engineering Research*. – 2016. – Т. 11. – № 22. – С. 11076-11080.

91 Яценко, Е. А. Разработка ресурсосберегающей технологии многослойных теплоизоляционно-декоративных стеклокомпозиционных материалов для строительства энергоэффективных зданий [Текст] / Е. А. Яценко, В. А. Смолий, А. С. Косарев, Б. М. Гольцман // *Новые материалы и технологии их получения: Материалы IX Международной научно-практической конференции. Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова*. – 2015. – С. 4-10.].

92 Пучка, О. В. Управление процессом структурообразования как фактор формирования стеклокомпозитов функционального назначения [Текст] / О. В. Пучка, С. С. Вайсера, В. С. Лесовик, С. В. Сергеев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 9. – С. 6-14.

93 Вайсман, Я. И. Кинетика расширения ячеистого стекла в термопластичном состоянии при гидратном механизме газообразования [Текст] / Я. И. Вайсман, А. А. Кетов, Ю. А. Кетов, М. Ю. Слесарев // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43. – № 4. – С. 387-394.

94 Байджанов, Д. О. Теплоизоляционный материал на основе местного техногенного сырья [Текст] / Д. О. Байджанов, Ж. С. Нугужинов, В. И. Федорченко [и др.] // Стекло и керамика. – 2016. – № 11. – С. 40-43.

95 Казьмина, О. В. Свойства пеностекольного материала, модифицированного наноразмерным диоксидом циркония [Текст] / О. В. Казьмина, Б. С. Семухин, А. В. Вотинов, В. П. Казьмин // Стекло и керамика. – 2016. – № 11. – С. 3-6.

96 Лотов, В. А. Получение пеностекла на основе природных и техногенных алюмосиликатов [Текст] / В. А. Лотов // Стекло и керамика. – 2011. – № 9. – С. 34-37.

97 Казанцева, Л. К. Пеностекло из механоактивированных бедных цеолитсодержащих пород [Текст] / Л. К. Казанцева, Т. С. Юсупов, Т. З. Лыгина [и др.] // Стекло и керамика. – 2013. – № 10. – С. 18-22.

98 Самойленко, В. В. Влияние дисперсности стекольной шихты на структуру и свойства пеностекла [Текст] / В. В. Самойленко, Т. К. Углова, О. С. Татаринцева // Стекло и керамика. – 2014. – № 6. – С. 3-6.

99 Лотов, В. А. Использование методов фрактального анализа при оценке пористой структуры пеностекла [Текст] / В. А. Лотов, Н. А. Кузнецова, О. В. Казьмина // Стекло и керамика. – 2013. – № 7. – С. 3-6.].

100 Яценко, Е. А. Основы технологии новых стекломатериалов и покрытий [Текст] : методические указания к лабораторным работам / Е. А. Яценко, Е. Б. Земляная, В. А. Смолий. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2012. – 26 с.

101 ГОСТ 9758-2012. Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний [Текст]. – Введ. 2013-11-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 67 с.

102 ГОСТ EN 822-2011. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Методы определения длины и ширины [Текст]. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 8 с.

103 ГОСТ EN 823-2011. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения толщины [Текст]. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

104 ГОСТ EN 1602-2011. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения кажущейся плотности [Текст]. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 8 с.

105 ГОСТ 826-2011. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Методы определения характеристик сжатия [Текст]. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 15 с.

106 ГОСТ EN 12089-2011. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения характеристик изгиба [Текст]. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

107 ГОСТ 25380-2014. Здания и сооружения. Метод измерения плотности тепловых потоков, проходящих через ограждающие конструкции [Текст]. – Введ. 2015-07-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 11 с.

108 ГОСТ EN 12087-2011. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Методы определения водопоглощения при длительном погружении [Текст]. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

109 ГОСТ EN 12086-2011. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения характеристик паропроницаемости [Текст]. – Введ. 2013-07-01. – М.: Стандартинформ, 2013. – 19 с.

110 ГОСТ EN 12091-2011. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения морозостойкости [Текст]. – Введ. 2013-07-01. – М.: Стандартинформ, 2013. – 12 с.

111 ГОСТ 30244-94. Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть [Текст]. – Введ. 2017-05-01. – М.: Стандартиформ, 2008. – 19 с.

112 ГОСТ 30108-94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов [Текст]. – Введ. 1995-01-01. – М.: Стандартиформ, 1995. – 11 с.

113 Зубехин, А. П. Методические указания к практическим занятиям по курсу «Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» [Текст] / А. П. Зубехин, С. П. Голованова, А. В. Рябова – Новочеркасск: НГТУ, 1997. – 18 с.

114 PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD), PDF-2 Release 2012 [Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.icdd.com](http://www.icdd.com).

115 Горшков, В. С. Термография строительных материалов [Текст] / В. С. Горшков. – М.: Стройиздат, 1968. – 238 с.

116 Яценко, Е. А. Изучение особенностей формирования пористой структуры пеношлакостекла при использовании глицериновой порообразующей смеси [Текст] / Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, В. А. Смолий [и др.] // Научные технологии и инновации (XXII научные чтения) : сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., г. Белгород, 6-7 окт. 2016 г. / Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова – Белгород, 2016. – С. 478-482.

117 Karandashova, N. S. Analysis of Influence of Foaming Mixture Components on Structure and Properties of Foam Glass [Текст] / N. S. Karandashova, B. M. Goltsman, E. A. Yatsenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 262. – # 012020.

118 Жабрев, В. А. Межфазные реакции силикатной матрицы с фосфатными составляющими при формировании пеностекла [Текст] / В. А. Жабрев, С. В. Чупина, Е. В. Катенев // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2016. – № 33. – С. 8-12.

114 PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD) [Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.icdd.com](http://www.icdd.com).

119 PubChem. Compound summary: Glycerol. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycerol>.

120 Shelby, J. E. Introduction to Glass Science and Technology. 2nd ed. [Текст] / J. E. Shelby. – New-York: Royal Society of Chemistry, 2005. – 292 p.

121 Yatsenko, E. A. Perspective and experience of use of glass fraction of solid municipal waste in the production of silicate heat-insulating materials [Текст] / E. A. Yatsenko, B. M. Goltsman, V. A. Smoliiy, L. A. Yatsenko // В сборнике: Proceedings of the 2018 IEEE International Conference", Management of Municipal Waste as an Important Factor of Sustainable Urban Development". – 2018. – С. 63-65.

122 Смолий, В. А. Физико-химические особенности получения ячеистых стекломатериалов на основе стеклобоя и золошлаковых отходов теплоэнергетики [Текст] / В. А. Смолий, А. С. Косарев, Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2018. – № 3 (199). – С. 112-118.

123 Яценко, Е. А. Влияние воды на вспенивание пеностекла с использованием комплексного порообразователя [Текст] / Е. А. Яценко, Н. С. Карандашова, Ю. А. Кузьмина // Студенческая научная весна – 2017 : материалы регион, науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл. 25-26мая 2017 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2017. – С. 231.

124 Яценко, Е. А. Синтез стеклокомпозиционных пеноматериалов на основе техногенных отходов ТЭС [Текст] / Е. А. Яценко, Л. А. Яценко, Б. М. Гольцман и др. // Стеклопрогресс - XXI : сб. докл. 9-й Междунар. конф., 22-25 мая 2018 г., г. Саратов / Саратов. ин-т стекла. – Саратов, 2018. – С. 244-246.

125 Schulz, E. O. Grundzüge der Glashüttenkunde. Bd. 1 [Текст] / E. O. Schulz. – Dresden: Die Glasshütte, 1951. – 320 с.

126 Кельцев, В. В. Сажа. Свойства, производство, применение [Текст] / В. В. Кельцев, П. А. Теснер. – М.-Л.: Гостоптехиздат, 1952. – 172 с.

127 Stelmachowski, M. The Photocatalytic Conversion of (Biodiesel Derived) Glycerol to Hydrogen - A Short Review and Preliminary Experimental Results. Part 1:

A Review [Текст] / M. Stelmachowski, M. Marchwicka, E. Grabowska et al. // Journal of Advanced Oxidation Technologies. – 2014. – Vol. 17(2). – P. 167-178

128 Moldoveanu, S. C. Pyrolysis of Organic Molecules: Applications to Health and Environmental Issues: second edition [Текст] / Serban C. Moldoveanu. – New-York: Elsevier Science, 2018. – 816 p.

129 Stein, Y. S. A study of the gasphase pyrolysis of glycerol [Текст] / Y. S. Stein, M. J. Antal Jr., M. Jones Jr. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1983. – Vol. 4. – P. 283-296.

130 Paine III, J. B. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 1: The pyrolysis of glycerin [Текст] / J. B. Paine III, Y. B. Pithawalla, J. D. Naworal, C. E. Thomas Jr. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2007. – Vol. 80(2). – P. 297-311.

131 Valliyappan, T. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas [Текст] / T. Valliyappan, N. N. Bakshi, A. K. Dalai // Bioresource Technology. – 2008. – Vol. 99(10). – P. 4476-4483.

132 Fabbri, D. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate [Текст] / D. Fabbri, V. Bevoni, M. Notari, F. Rivetti // Fuel. – 2007. – Vol. 86(5-6). – P. 690-697.

133 Douette, A.M. Experimental Investigation of Hydrogen Production from Glycerin Reforming [Текст] / A.M. Douette, S.Q. Turn, W. Wang, V.I. Keffer // Energy & Fuels. – 2007. – Vol. 21(6). – P. 3499-3504.

134 Гольцман, Б. М. Формирование пористой структуры пеностекла для сельскохозяйственных целей [Текст] / Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Н. С. Карандашова, И. В. Малахов // Центральный научный вестник. – 2017. – Т. 2. – № 12 (29). – С. 60-61.

135 Petersen, R. R. The viscosity window of the silicate glass foam production [Текст] / R. R. Petersen, J. König, Y. Yue // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – Vol. 456. – P. 49–54

136 Яценко, Е. А. Основы технологии новых стекломатериалов и покрытий [Текст] : методические указания к лабораторным работам / Е. А. Яценко, Е. Б. Земляная, В. А. Смолий. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2012. – 26 с.

137 Измайлов, Р. Р. Возможность расширения сырьевой базы производства шлакощепня за счет отходов топливно-энергетического комплекса [Текст] / Р. Р. Измайлов, Н. С. Карандашова // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013. – № 3 (172). – С. 80-82.

138 Yatsenko, E. A. Synthesis of Foamed Glass Based on Slag and a Glycerin Pore-Forming Mixture [Текст] / E. A. Yatsenko, V. M. Gol'tsman, A. S. Kosarev [и др.] // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – № 2. – P. 152–155.

139 Яценко, Е. А. Синтез пеношлакостекла на основе глицериновой порообразующей смеси [Текст] / Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, А. С. Косарев [и др.] // Стекло: наука и практика - GlasSP2017 : сб. тез. Между-нар. конф., г. Санкт-Петербург, 6-8 июня 2017 г. / Ин-т химии и силикатов РАН – СПб. : ООО «Издательство «ЛЕМА», 2017. – С. 214-215.

140 Яценко, Е. А. Синтез пеностекол на основе комбинированных отходов промышленности [Текст] / Е. А. Яценко, В. А. Смолий, А. С. Косарев, [и др.] // Научное обозрение. – 2013. – № 8. – С. 65-70.

141 Yatsenko, E. A. Study on the Possibility of Applying Organic Compounds as Pore-Forming Agents for the Synthesis of Foam Glass [Текст] / E. A. Yatsenko, V. M. Gol'tsman, V. A. Smolii et al. // Glass Physics and Chemistry. – 2019. – Vol. 45(2). – P. 138-142.

142 Гольцман, Б. М. Вспенивание стекольной фракции твердых коммунальных отходов с использованием органических порообразователей [Текст] / Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Н. Ю. Комунжиева и др. // Современные проблемы экологии : докл. XXII Междунар. науч.-практ. конф., 15 марта 2019 г., посвящ. 150-летию со дня открытия периодической таблицы Менделеева / Тул. гос. ун-т. – Тула: Инновационные технологии, 2019. – С. 27-29.



143 Яценко, Е. А. Investigation of the Factors Influencing the Properties and Structure of Foamed Slag Glass [Текст] / Е. А. Яценко, А. П. Зубехин, Б. М. Гольцман, [и др.] // Glass and Ceramics – 2014. – Т. 71 – № 3-4 – С. 111-114.

144 Гольцман, Б. М. Комбинирование шлаков при производстве теплоизоляционных материалов [Текст] / Б. М. Гольцман // Научное обозрение. – 2014. – № 6. – С. 75-78.

145 Яценко, Е. А. Опыт создания строительных материалов на основе зол и шлаков тепловых электростанций [Текст] / Е. А. Яценко, И. С. Грушко, Б. М. Гольцман // Научное обозрение. – 2014. – № 9. – С. 443-448.

146 Yatsenko, E. A. Application of Computer Technologies for Modeling the Process of Formation of the Porous Structure of Foamed Glass [Текст] / E. A. Yatsenko, B. M. Gol'tsman, L. A. Yatsenko [и др.] // Glass and Ceramics. – 2017. – Vol. 74. – Is. 7-8. – P. 9-11.

147 Yatsenko, E. A. Investigation of flux influence on structure of foamed slag glass with a high content of slag waste [Текст] / E. A. Yatsenko, B. M. Goltsman, V. A. Smoliy, A. S. Kosarev // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Vol. 7(6). – С. 136-146.

148 Яценко, Е. А. Разработка составов и исследование свойств блочного и гранулированного пеностекла, изготовленного с использованием шлаковых отходов ТЭС [Текст] / Е. А. Яценко, В. А. Смолий, Б. М. Гольцман, А. С. Косарев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2012. – № 5. – С. 115-119.

149 Гольцман, Н. С. Анализ способов получения многослойных строительных панелей [Текст] / Н. С. Гольцман, Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2018. – № 1 (197). – С. 127-131.

150 Гольцман, Б. М. Исследование использования многослойных теплоизоляционных панелей в строительстве и анализ их энергоэффективности [Текст] / Б. М. Гольцман, Л. А. Яценко, Н. С. Карандашова // Проблемы и перспективы

развития науки в России и мире: сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф., г. Уфа, 01 дек. 2016 г.: В 7 ч. / НИЦ "АЭТЭРНА" – Уфа: АЭТЭРНА, 2016. – Ч. 5. – С. 45-47.

151 Гольцман, Б. М. Анализ эффективности применения многослойных теплоизоляционных строительных панелей [Текст] / Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Л. А. Яценко, Н. С. Карандашова // Научное обозрение. – 2016. – № 18. – С. 23-27.

152 Методические указания по выполнению экономической части дипломных научно-исследовательских работ [Текст] / Т. А. Лозовская, Г. И. Сычева – Новочеркасск: НПИ, 1983 – 38 с.

153 Рекитар, Я. А. Экономика производства и применения строительных материалов [Текст] / Я. А. Рекитар. – М.: Высшая школа, 1972. – 302 с.

154 Моторина, А. Н. Методические указания к курсовой работе и экономической части дипломного проекта для студентов специальности «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» [Текст] / А. Н. Моторина. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2007. – 40 с.

155 Моторина, А. Н. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Экономика и управление производством» для студентов специальности «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» [Текст] / А. Н. Моторина, М. А. Комиссарова. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2007. – 40 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека  
Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения  
Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области  
Аккредитованный испытательный лабораторный центр

Юридический адрес: 344019, г. Ростов-на-Дону, 7-я линия, 67. ИНН/КПП 6167080156/616701001,  
ОКПО 76921470, ОКВЭД 85.14.5, р/с 40503810452001000005 в Юго-Западном банке СБ РФ г. Ростов-на-Дону  
БИК 046015602, корр./с 30101810600000000602. Телефон: (863) 251-04-92, факс: (863) 251-02-06

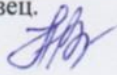
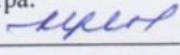
Аттестат аккредитации  
РОСС.RU.0001.510114  
Дата включения аккредитованного  
лица в реестр 01.10.2015 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Главный врач  
ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"  
Айдинов Г.Т.  
21.04.2016  
М.П.

### ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ № 2407-В от 21.04.2016

1. **Наименование предприятия, организации (заявитель):** Яценко Е.А.
2. **Юридический адрес:**  
Ростовская область, г. Новочеркасск, пр. Баклановский, 184, кв. 52
3. **Наименование образца (пробы), дата изготовления:**  
экспериментальный образец пеностеклогранул
4. **Изготовитель (фирма, предприятие, организация):** страна: Россия
5. **Акт отбора №** **Время и дата отбора:**  
**Ф.И.О., должность:** образец отобран и доставлен заявителем  
**Условия доставки:** автотранспортом  
**Доставлен в ИЛЦ:** 16 час. 00 мин. 18.04.2016
6. **Дополнительные сведения:**  
Заявление № 01-13/1145 от 18.04.2016г. Измерения проводились на установке спектрометрической МКС-01А "Мультирад" зав. № 0904-Ар-Б-Г, свидетельство о поверке № 03-0269 до 04.06.2016г.
7. **НД на метод отбора:**  
-
8. **НД на продукцию:**  
-
9. **НД регламентирующие объем лабораторных исследований и их оценку:**  
Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества. СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)"

Код образца (пробы): 180416P4921	Общее количество страниц: 2    Страница: 1
Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ	

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения	Величина допустимого уровня; единицы измерения	НД на метод исследования
<b>Радиологические исследования</b> Образец поступил: 16 час. 00 мин. 18.04.2016г.      Код: 180416P4921 Регистрационный № в журнале: 38      № протокола испытаний: 2407-B				
1.	Эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40	140±16 Бк/кг	Не более 370 Бк/кг (I класс)	МИ ЦМИИ НПО «ВНИИФТРИ» Методика измерения активности радионуклидов в счетных образцах на сцинтилляционном гамма-спектрометре с использованием программного обеспечения ПРОГРЕСС от 22.12.2003г.
Результаты лабораторных испытаний распространяются на представленный образец. Ответственный за оформление данного протокола: Величко Н. Г., врач-лаборант  Заместитель руководителя испытательного лабораторного центра: Руководитель испытательной лаборатории: Кульвец И.П. 				

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека  
**Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения**  
**Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области**  
**Аккредитованный испытательный лабораторный центр**

Юридический адрес: 344019, г. Ростов-на-Дону, 7-я линия, 67. ИНН/КПП 6167080156/616701001,  
 ОКПО 76921470, ОКВЭД 85.14.5, р/с 40503810452001000005 в Юго-Западном банке СБ РФ г. Ростов-на-Дону  
 БИК 046015602, корп./с 30101810600000000602. Телефон: (863) 251-04-92, факс: (863) 251-02-06

Аттестат аккредитации  
 РОСС.RU.0001.510114  
 Дата включения аккредитованного  
 лица в реестр 01.10.2015 г.

УТВЕРЖДАЮ  
 Главный врач  
 ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"  
 Айдинов Г.Т.  
 21.04.2016  
 М.П.



**ПРОТОКОЛ**  
**ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**  
**№ 2408-В от 21.04.2016**

1. **Наименование предприятия, организации (заявитель):** Яценко Е.А.
2. **Юридический адрес:**  
 Ростовская область, г. Новочеркасск, пр. Баклановский, 184, кв. 52
3. **Наименование образца (пробы), дата изготовления:**  
 экспериментальный образец теплоизоляционных плит из ячеистого стекла
4. **Изготовитель (фирма, предприятие, организация):** страна: Россия
5. **Акт отбора №** **Время и дата отбора:**  
**Ф.И.О., должность:** образец отобран и доставлен заявителем  
**Условия доставки:** автотранспортом  
**Доставлен в ИЛЦ:** 16 час. 00 мин. 18.04.2016
6. **Дополнительные сведения:**  
 Заявление № 01-13/1145 от 18.04.2016г. Измерения проводились на установке спектрометрической  
 МКС-01А "Мультирад" зав. № 0904-Ар-Б-Г, свидетельство о поверке № 03-0269 до 04.06.2016г.
7. **НД на метод отбора:**  
 -
8. **НД на продукцию:**  
 -
9. **НД регламентирующие объём лабораторных исследований и их оценку:**  
 Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим  
 санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции,  
 изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а  
 также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества. СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы  
 радиационной безопасности (НРБ-99/2009)"

Код образца (пробы): 180416P4922

Общее количество страниц: 2 Страница: 1

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения	Величина допу- стимого уровня; единицы измере- ния	НД на метод исследо- вания
<b>Радиологические исследования</b> <b>Образец поступил: 16 час. 00 мин. 18.04.2016г.      Код: 180416P4922</b> <b>Регистрационный № в журнале: 39      № протокола испытаний: 2408-B</b>				
1.	Эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40	142±18 Бк/кг	Не более 370 Бк/кг (I класс)	МИ ЦМИИ НПО «ВНИИФТРИ» Методика измерения активности радионуклидов в счетных образцах на сцинтилляционном гамма-спектрометре с использованием программного обеспечения ПРОГРЕСС от 22.12.2003г.
<p>Результаты лабораторных испытаний распространяются на представленный образец.</p> <p>Ответственный за оформление данного протокола: Величко Н. Г., врач-лаборант </p> <p>Заместитель руководителя испытательного лабораторного центра:</p> <p>Руководитель испытательной лаборатории: Кульвец И.П. </p>				

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по ИД  
ЮРГПУ(НПИ)  
О.А. Кравченко  
2020 г.

### АКТ

внедрения в учебный процесс результатов диссертационной работы  
Гольцман Н.С. «Разработка составов и технологии  
пеностеклокристаллических материалов на основе стеклобоя и шлаковых  
отходов ТЭС с применением комплексной порообразующей смеси»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе и.о. декана ТФ, к.т.н., доцента Александрова А.А. заведующей кафедрой «Общая химия и технология силикатов», д.т.н., профессора Яценко Е.А., профессора кафедры «Общая химия и технология силикатов», к.т.н., профессора Головановой С.П., составила настоящий акт о том, что в проведении исследований диссертационной работы Гольцман Н.С. на соискание ученой степени кандидата технических наук принимали участие магистры кафедры при выполнении магистерских диссертаций Яценко Л.А. «Исследование процессов порообразования при синтезе стеклокомпозиционных пеноматериалов с применением современных компьютерных технологий», 2017 г.; Кузьминой Ю.А. «Исследование влияния вида и количества порообразователей на структуру и свойства пеностеклообразующих материалов», 2018 г., Малушко В.В. «Разработка технологии пористых силикатных материалов на основе сырья Дальнего Востока России», 2019 г.

Результаты исследований используются при подготовке студентов специальностей 18.03.01 «Химическая технология», 18.04.01 «Химическая технология» в проведении лекционных, научно-исследовательских, практических и лабораторных работ.

И.о. декана Технологического факультета,  
к.т.н., доцент  
Зав. кафедрой «Общая химия  
и технология силикатов», д.т.н., профессор  
Профессор кафедры «Общая химия  
и технология силикатов», к.т.н., профессор

Александров А.А.

Яценко Е.А.

Голованова С.П.

УТВЕРЖДАЮ  
Зам. директора ООО ИТЦ «ДонЭнергоМаш»



В.В. Копица

### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы Гольцман Н.С. «Разработка составов и технологии пеностеклокристаллических материалов на основе стеклобоя и шлаковых отходов ТЭС с применением комплексной порообразующей смеси»

г. Ростов-на-Дону

«05» февраля 2020 г.

Комиссия в составе:

председатель	зам. директора, к.т.н.	В.В. Копица
и члены комиссии	инженер	А.В. Лысов
	инженер	А.Н. Донцов

составила настоящий акт о том, что предложенные Гольцман Н.С. в диссертационной работе технологические решения были опробованы в ИТЦ «ДонЭнергоМаш» при получении опытно-промышленной партии пеностекольных гранул объемом 5 м<sup>3</sup>.

Комиссия установила:

1. Для получения пеностекольных гранул использовались шихтовый состав (шлаковый отход ТЭС – 22 мас.%, стеклобой БТ-1 – 34 мас.%, стеклобой ЗТ-1 – 34 мас.%, порообразующая смесь – 10 мас.%) и режим обработки (температура вспенивания – 840 °С, время вспенивания – 10 минут), разработанные Гольцман Н.С.

2. Испытания в соответствии с ГОСТ 9758-2012 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний» показали, что полученная продукция по технико-эксплуатационным свойствам соответствует марке М200 по ГОСТ 32497-2013 «Заполнители пористые теплоизоляционные для зданий и сооружений. Технические условия» и может быть использована в строительстве.

Зам. директора,

к.т.н.

Инженер

Инженер

\_\_\_\_\_  
(подпись)  
\_\_\_\_\_  
(подпись)  
\_\_\_\_\_  
(подпись)

В.В. Копица

А.В. Лысов

А.Н. Донцов