

На правах рукописи



Мешков Александр Владимирович

**СОСТАВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА  
ПОНИЖЕННОЙ ПЛОТНОСТИ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТОВОГО  
СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск  
2013

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов  
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического  
университета»

**Научный руководитель**

Казьмина Ольга Викторовна

доктор технических наук, доцент

**Официальные оппоненты:**

Дерябин Владимир Андреевич

доктор технических наук, профессор,  
зав. кафедрой технологии стекла,  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный  
университет имени президента России  
Б.Н. Ельцина

Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук, профессор,  
зав. кафедрой неорганической химии,  
Национальный исследовательский  
Томский государственный университет

**Ведущая организация**

НИИ строительных материалов ТГАСУ,  
г. Томск

Защита состоится «26» марта 2013 г. в 14.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу:  
634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке  
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического  
университета».

Автореферат разослан «26» февраля 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного  
совета  
к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Пеностекло является высокоэффективным теплоизоляционным материалом неорганической природы, отвечающим требованиям современного строительства. Основным принципом выбора теплоизоляции должно быть сочетание высоких теплотехнических характеристик и долговечность материала. В этом плане особый интерес представляет пеностекло пониженной плотности с достаточной прочностью и качественной структурой. Такой материал обладает низкой теплопроводностью, негорючестью, благодаря структуре с замкнутыми ячейками водо- и паронепроницаемостью, и имеет неограниченный срок службы.

Для производства пеностекла актуальными остаются вопросы исходного сырья, в связи с чем исследования направленные на расширение сырьевой базы являются приоритетными. Использование отходов в виде различного вторичного стеклобоя не гарантирует однородности стекла по составу, что соответствующим образом сказывается на качестве готового материала. Поэтому условием получения высококачественного пеностекла пониженной плотности с оптимальными характеристиками и их воспроизводимостью является варка стекла определенного состава. При этом необходимо решать вопросы снижения энергозатрат путем уменьшения температуры варки стекла с привлечением подходящего для этих целей активного кремнеземистого сырья.

В связи с этим актуальными являются исследования по разработке составов и технологии получения пеностекла пониженной плотности и относительно высокой прочности на основе различных видов кремнеземистых материалов.

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственных научных и научно-технических программ: гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-98015-р\_сибирь\_a), при поддержке Министерства образования и науки РФ гос. задание "Наука" 3.3055.2011.

**Объекты исследования** – стекло, полученное на основе диатомита Инзенского месторождения, и пеностекло пониженной плотности, полученное из диатомитового стекла.

**Предмет исследования** – физико-химические процессы силикато- и стеклообразования, протекающие при плавлении шихт на основе диатомита, и при получении пеностекла пониженной плотности на основе диатомитового стекла, состав и свойства пеностекла.

**Цель работы** – разработка составов и технологических параметров изготовления пеностекла пониженной плотности (менее 160 кг/м<sup>3</sup>) на основе диатомитового стекла, полученного путем варки шихты из диатомита.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- исследование состава и свойств диатомитового сырья;
- разработка составов исходной стекольной шихты;
- исследование особенностей силикато- и стеклообразования при термообработке шихт на основе диатомита;
- оценка физико-химических свойств стекол, полученных на основе диатомита;

- исследование температурно-временных режимов и факторов, влияющих на процессы пенообразования;
- исследование влияния механоактивации на формирование равномерной мелкопористой структуры в процессе вспенивания;
- исследование основных свойств и определение технологических параметров получения пеностекла на основе диатомитового сырья.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что наличие в диатомите аморфной составляющей кремнезема в виде опала в количестве 70 об. % с размером частиц менее 7 мкм ускоряет процесс силикатообразования, снижая температуру завершения процесса на 140 °С (до 830 °С), при этом процесс стеклообразования завершается при температурах 1300 – 1350 °С, что на 200 – 250 °С ниже по сравнению с температурой варки стекла на основе кварцевого песка (1500 – 1550 °С).

2. Установлено, что содержание в стекле оксидов железа  $2,5 \pm 0,5$  мас. % и алюминия  $4 \pm 0,5$  мас. %, которое соответствует соотношениям оксидов  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{Fe}_2\text{O}_3 > 30$  в диатомите, и присутствие оксидов серы в количестве 0,1 – 0,3 мас. % за счет сульфатной составляющей щелочного компонента шихты, снижает продолжительность (на 14-27 %) и температуру вспенивания (на 30-40 °С), что обеспечивает устойчивое формирование равномерной мелкопористой структуры легкого пеностекла плотностью менее 160 кг/м<sup>3</sup>.

3. Установлено, что микроструктура пеностекла из диатомитового стекла, отличается от структуры пеностекла, полученного из промышленного стеклобоя, микроглобулярным строением межпоровой перегородки, что обеспечивает прочность пеностекла до 2 МПа по сравнению с прочностью промышленного пеностекла 1 МПа. Механоактивация пенообразующей смеси диатомитового стекла с сажой в планетарной мельнице до удельной поверхности 850 м<sup>2</sup>/кг обеспечивает снижение плотности до 120 кг/м<sup>3</sup> с сохранением прочности 1,3 МПа, по сравнению с прочностью промышленного пеностекла такой же плотности 0,7 МПа.

### **Практическая значимость**

1. Предложены составы шихт на основе диатомитового сырья для получения стекла, с температурой варки 1300 – 1350 °С, что на 200-250 °С ниже температуры стекловарения традиционных составов.

2. Разработана технология получения лёгкого пеностекла со средней плотностью 120 - 160 кг/м<sup>3</sup>.

3. Технические решения по получению пеностекла пониженной плотности из разработанных составов опробованы в опытно-промышленных условиях, что подтверждается актами о внедрении.

**Апробация работы** Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: XIV, XVIII Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2008, 2012); XI,

Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных (Томск, 2008, 2012); IX, XIII Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008, 2012); Международной молодёжной научно-практической конференции «Приоритеты и интересы современного общества», а также на семинарах кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ.

**Структура и объём диссертации** Диссертация изложена на 189 страницах машинописного текста и состоит из пяти глав и основных выводов, содержит 75 рисунков, 42 таблицы. Список литературы насчитывает 114 источников.

**Публикации** Основные положения диссертации опубликованы в 11 работах, включая 4 статьи в центральной печати.

Автор и научный руководитель представленной диссертационной работы выражают благодарность профессору Маневичу В.Е. и к.т.н. Веницкому А.Л. за неоценимую помощь в организации варки диатомитового стекла в производственных условиях.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дано обоснование выбора темы, определены задачи исследования, показана актуальность данного направления, научная новизна и практическая значимость работы. Выбор темы обусловлен необходимостью расширения сырьевой базы для получения высокоэффективного теплоизоляционного пеностекла.

**В первой главе** (*Анализ научной литературы о перспективах использования аморфного тонкодисперсного кремнеземистого сырья в производстве стекла*) рассмотрены и проанализированы работы отечественных и зарубежных авторов в области получения теплоизоляционных материалов на основе кремнеземистых горных пород. Показаны возможности использования аморфно-кристаллического кремнеземистого сырья при получении стекломатериалов. Описаны составы и способы получения пеностекла, приведены физико-механические характеристики, дана оценка применяемых технологических решений.

Материал, разработанный ещё в начале XX столетия советским ученым И.И. Китайгородским, до сих пор не производится на территории России в промышленных масштабах. Этому существует несколько причин, во первых отсутствует отработанная высокопроизводительная автоматизированная промышленная технология, позволяющая выпускать пеностекло с постоянными заданными характеристиками. Во вторых отсутствует недефицитная сырьевая база, обеспечивающая бесперебойное производство высокоэффективного материала. Стоит отметить, что объёмы выпуска пеностекла в Европе оцениваются примерно в 1000000 м<sup>3</sup>/год, причем почти 99 % производства принадлежит дочерней компании *Pittsburgh Corning*.

Анализ научной литературы показал, что легкое пеностекло (плотностью менее  $160 \text{ кг/м}^3$ ) можно получить только из специально сваренного стекла определенного состава. Однако при этом необходимо учитывать, что процесс стекловарения является очень затратным и энергоемким, в связи с чем необходимо применять меры, способствующие снижению температур варки. В настоящее время в России ведутся работы по использованию различных видов сырья и технологических приемов получения пеностекла. Большой вклад в вопросах расширения сырьевой базы для получения пеностекляных материалов внесли ученые российских университетов, таких как РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва), БГТУ им. В.Г. Шухова (Белгород), ТПУ (Томск), ВГАСУ (Воронеж) и др. Разработаны технологии получения пеностеклокристаллических материалов на основе распространённых видов кремнезёмистого сырья, минуя процесс стекловарения. Данные материалы обладают высокой прочностью, но при этом имеют повышенную плотность, что определяется недостаточной однородностью стеклофазы, а также присутствием остаточной кристаллической фазы в межпоровой перегородке материала.

Практический и научный интерес представляет вопрос получения пеностекла пониженной плотности с сохранением прочности.

На основании вышеизложенного сформулированы цели и задачи работы.

**Во второй главе** (*Характеристика исходных сырьевых материалов и методология работы*) представлены характеристики объектов исследования и данные о применяемых в работе методах и методиках исследований исходных материалов и полученных на их основе материалов. В качестве основного компонента стекольной шихты рассмотрен диатомит Инзенского месторождения, использование которого в технологии пеностекла позволит расширить сырьевую базу данного производства, что определяется доступностью и достаточными запасами диатомитового сырья (800 млн. тонн), относительной дешевизной, связанной с природным происхождением. В качестве вспомогательных материалов для варки стекла выбраны доломитовая мука, сульфат натрия, кальцинированная и нефелиновая соды, а в качестве газообразователей опробованы углерод технический марки П 245, антрацит и карбид кремния.

Определение химического и гранулометрического состава, РФА, ДСК и электронную микроскопию проводили соответственно на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARLOPTIM'X, лазерном дифракционном анализаторе размера частиц «Analizette 22» NanoTec, рентгеновском дифрактометре ARLX'TRA, синхронном термоанализаторе STA 449F3Jupiter и на растровом электронном микроскопе JSM-840 фирмы «Jeol».

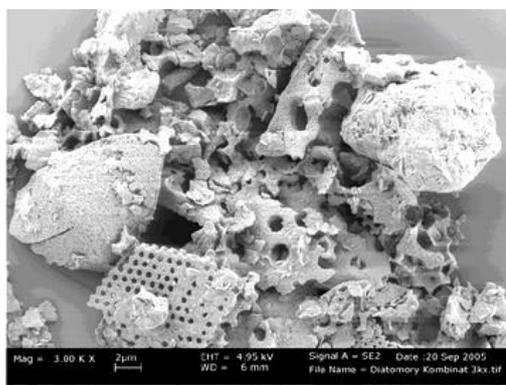
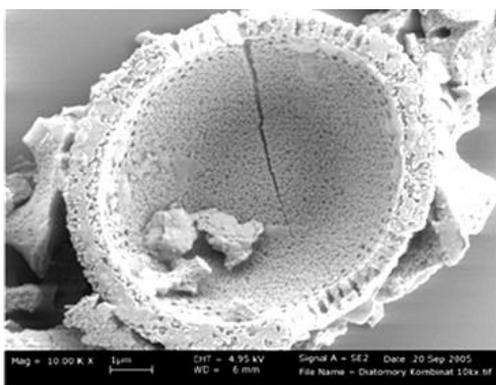
По данным химического и рентгенофазового анализа диатомит Инзенского месторождения имеет многокомпонентный состав, представленный главным образом стеклообразующим оксидом  $\text{SiO}_2$  (до 83 %), промежуточным оксидом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 7,5 %) и модификаторами ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ , RO). Относительно низкое содержание  $\text{SiO}_2$ , по сравнению со стекольным песком (менее 95 %) компенсируется тем, что преобладающей фазой является аморфный опал, являющийся более реакционноспособным, чем кристаллический  $\text{SiO}_2$ . Данные

электронной микроскопии подтверждают (рис.1), что диатомиты сложены в основном крупными обломками, а также цельными створками диатомей. Относительно высокое содержание  $Al_2O_3$  позволит исключить дополнительный ввод глиноземистого сырья и упростить состав шихты.

Диатомит Инзенского месторождения, как и диатомиты других месторождений, характеризуется непостоянством химического состава (табл. 1). По результатам химического анализа различных партий диатомита установлено, что основную роль в нестабильность состава вносят такие оксиды как  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . По соотношению данных оксидов выделены две группы диатомитов – высоко- и низкожелезистые. К группе высокожелезистых отнесены диатомиты с соотношением оксидов  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  к оксиду  $Fe_2O_3$  менее 30 ( $(SiO_2 + Al_2O_3)/Fe_2O_3 < 30$ ) и содержанием  $Fe_2O_3$  более 3 %. К группе низкожелезистых отнесены диатомиты с соотношением оксидов  $(SiO_2 + Al_2O_3)/Fe_2O_3$  более 30 и содержанием оксида железа менее 3 %. Это необходимо учитывать при корректировке состава шихты. Поскольку на высокопроизводительных промышленных стекловаренных печах создаются условия интенсивного усреднения стекломассы с помощью конвекционных потоков и т.п. можно ожидать, что значительного влияния на качество стекла, данные колебания оказывать не будут.

**Таблица 1** – Химический состав диатомита Инзенского месторождения

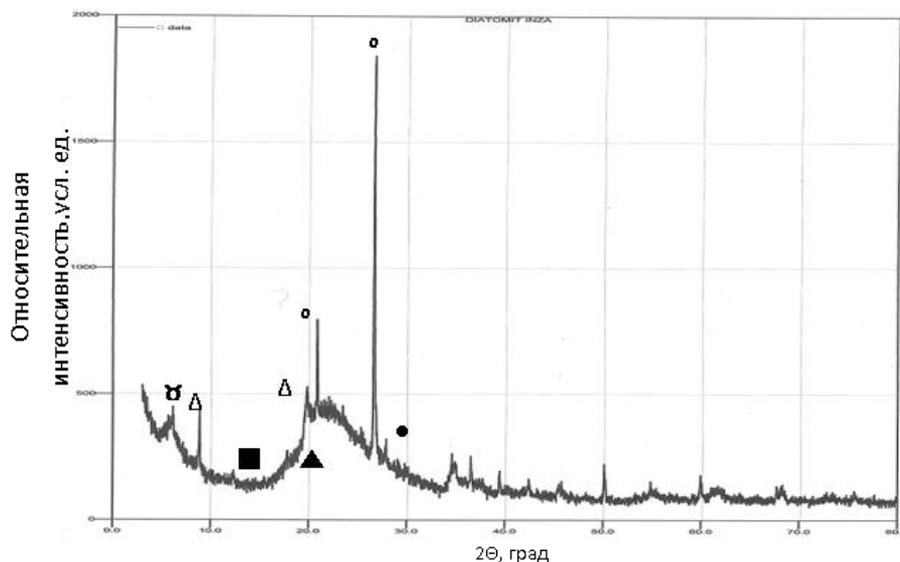
Пробы диатомита	Содержание оксидов, мас. %							
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$R_2O$	$TiO_2$	п.п. П
Колебания состава диатомовой породы	78,0-83,0	3,3-7,5	2,0-5,2	0,6	0,6-1,7	0,1-1,2	0,2-0,27	3,7-8,8
Средняя проба, используемая в работе	82,24	4,8	2,49	0,45	0,69	1,2	0,23	7,9



**Рисунок 1** - Электронно-микроскопические снимки диатомита Инзенского месторождения

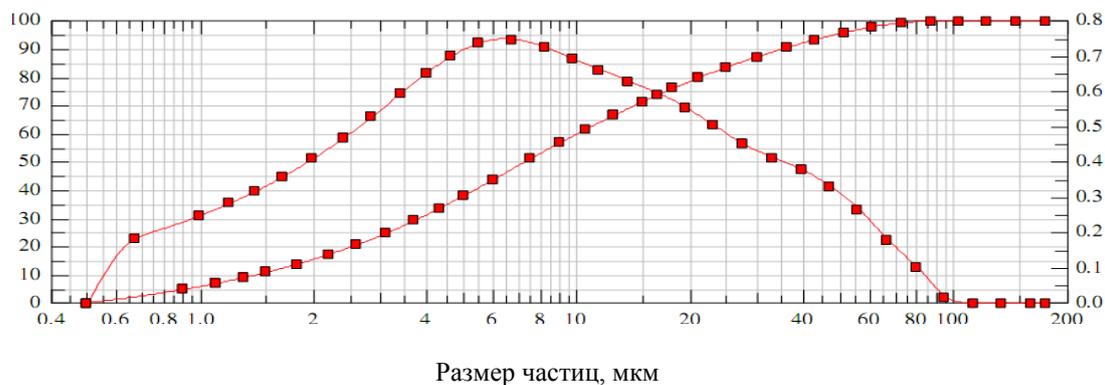
Главным породообразующим минералом диатомита Инзенского месторождения является рентгеноаморфный опал. В виде примесей содержатся

кристаллический кварц, в количестве 3-5 %, и глинистые частицы, представленные в основном гидрослюдами рис. 2.



**Рисунок 2** - Рентгенограмма диатомита Инзенского месторождения: Δ – слюда; ■ – каолинит; ○ – кварц; ▲ - аморфное гало; ● – полевоы шпат

По результатам определения гранулометрического состава исследуемый диатомит является тонкодисперсным, преобладают частицы размером в 7 мкм, при этом присутствуют частицы как меньше 1 мкм, так и размером в несколько десятков мкм (рис. 3). Высокие значения дисперсности и содержания аморфной фазы в диатомите позволяют предположить возможность снижения температуры варки стекла на его основе.



**Рисунок 3** - Дифференциальная кривая распределения частиц диатомита по размерам

Во второй главе представлена методологическая схема выполнения работы.

**Третья глава (Физико-химические процессы силикато- и стеклообразования в шихтах на основе диатомита при получении стекла)** посвящена разработке составов шихт на основе диатомитового сырья для варки стекла, исследованию процессов силикатообразования модельных и экспериментальных шихт и варочной способности диатомитового стекла, а также оценке кристаллизационной способности и других физико-химических свойств стекла, полученного на основе диатомита.

Предварительно на модельных составах проводился анализ зависимостей свойства пеностекла от содержания в стекле оксидов и их соотношения. Модельные составы готовились из традиционных промышленных стекол листового и тарного производства (табл. 2).

**Таблица 2 - Химический состав промышленных стекол**

Обозначение стекла (производитель)	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
<b>листовое стекло</b>							
C <sub>л</sub> -1 (г. Курлово)	73,74	1,06	0,11	6,54	3,64	14,4	0,44
C <sub>л</sub> -2 (г. Саратов)	73,92	1,54	0,18	6,72	3,52	13,7	0,28
C <sub>л</sub> -3 (г. Саратов)	74,56	0,75	0,07	8,44	3,14	12,8	0,17
<b>тарное стекло</b>							
C <sub>т</sub> -1 (с. Кр. Гуляй)	73,98	1,61	0,07	10,12	1,64	12,3	0,14

Пенообразующие смеси получали путем совместного помола промышленных стекол и газообразователя в соотношении 99,7/0,3. Помол велся в планетарной мельнице до величины удельной поверхности 830-850 м<sup>2</sup>/кг. Полученная пеностекольная шихта загружалась в необходимом количестве в жаропрочные металлические формы 50x50x70 мм, предварительно смазанные каолином, и уплотнялась до одинаковой высоты. Формы накрывались плотно подогнанными крышками и помещались в печь с подогревом пода с температурой 600 °С, температура повышалась до 860 °С, со скоростью 7,5 °С/мин и выдерживалась в течение 13 минут. Далее остывание с выключенной печью до комнатной температуры. После чего образцы пеностекла извлекались из форм и обрабатывались. В результате комплексного анализа определен ряд факторов влияющих на получение легкого пеностекла (табл. 3).

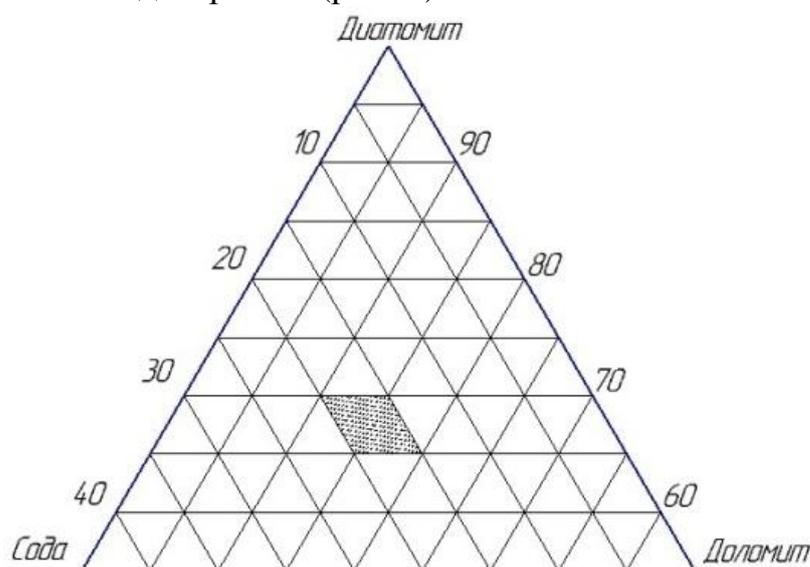
**Таблица 3 - Плотность пеностекла, полученного на основе промышленных стекол, и их характеристика**

Обозначение стекла	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Содержание SO <sub>3</sub> , %	Модуль вязкости	$\frac{R_2O}{SiO_2}$	$\frac{(SiO_2+Al_2O_3)}{(R_2O+Fe_2O_3)}$	$\frac{CaO}{MgO}$
C <sub>л</sub> -1	120	0,44	1,94	0,195	5,16	1,80
C <sub>л</sub> -2	137	0,28	2,01	0,185	5,47	1,91
C <sub>л</sub> -3	178	0,17	2,06	0,172	5,85	2,69
C <sub>т</sub> -1	202	0,14	2,11	0,166	6,11	6,17

Установлено, что для получения легкого пеностекла на основе промышленных стекол содержание SO<sub>3</sub> в стекле должно находиться в пределах 0,2 ÷ 0,5, соотношение оксидов щелочноземельных металлов в стекле должно быть не выше 2,4, при этом соотношение R<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> должно быть больше 0,18, значение коэффициента, представляющего отношение содержания тугоплавких

стеклообразователей, таких как  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , к содержанию оксидов щелочных металлов и железа, должно находиться в интервале от 5 до 5,7. Для получения среднего по плотности пеностекла ( $160 \div 200 \text{ кг/м}^3$ ) состав стекла должен содержать не менее 0,15 %  $\text{SO}_3$ ; значение коэффициента  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{R}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  не должно превышать 6,1; соотношение оксидов щелочноземельных металлов в стекле должно быть менее 6.

По полученным экспериментальным результатам и ранее установленным данным выделены требования к стеклу, учитывающие такие показатели как модуль вязкости (1,94 – 2,04), содержание в стекле  $\text{SO}_3$  (не менее 0,2 %), вязкость в интервале температур вспенивания ( $10^5 - 10^8 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), длина стекла в данном интервале вязкости (220 – 250 °С). Согласно этим данным определена область оптимальных составов шихт на основе диатомита для получения пеностекла, показанная на диаграмме (рис. 4).



**Рисунок 4** - Область оптимальных составов шихт на основе диатомита

Для сравнительного анализа поведения шихт на стадии силикатообразования рассчитывались и составлялись модельные и экспериментальные шихты, содержание железа в которых изменялось в пределах от 1,0 до 3,0 %. Для приготовления экспериментальных шихт использовался различный вид соды (кальцинированная и нефелиновая), для модельных составов использовался песок, отвечающий марке ВС-030-1, с введением чистого реактива в виде оксида железа (табл. 4).

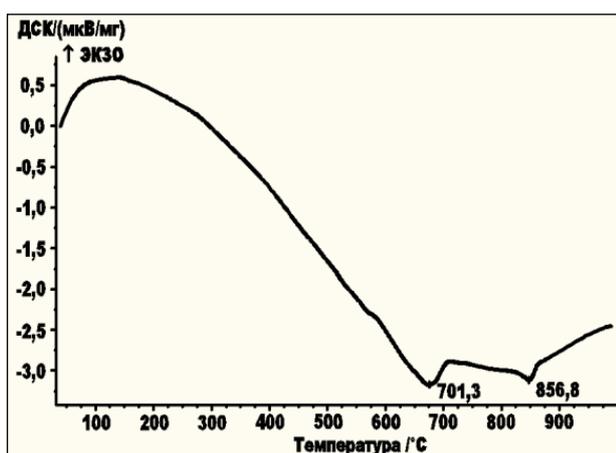
Исследования процессов силикатообразования велись с помощью метода дифференциально-сканирующей колориметрии. Установлено, что на всех дериватограммах (рис. 5) присутствуют два основных пика соответствующие эндоэффектам плавления эвтектик 690 – 701 °С и плавления соды 808 – 857 °С. Для термограмм составов, полученных на основе диатомита, характерно смещение эндоэффекта плавления соды в область более низких температур 808 – 814 °С, по сравнению с модельными составами на песке, что указывает на более раннее появление жидкой фазы, интенсифицирующей силикатообразование.

Установлено, что с увеличением содержания оксида железа процессы силикатообразования ускоряются, степень завершенности силикатообразования при 800 °С для экспериментальных составов увеличивается с 56 % при содержании Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,24 % до 62 % для шихты, содержащей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,0 %, для модельных составов степень завершенности увеличивается с 50,0 % при содержании Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 %) до 66 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,0 %). Температура завершения силикатообразования в шихтах на основе диатомита ниже, чем на аналогичных составах с использованием кварцевого песка, что обусловлено присутствием в диатомите оксида кремния в аморфном виде (до 70 об. %), а также более высокой дисперсностью тугоплавкого компонента шихты.

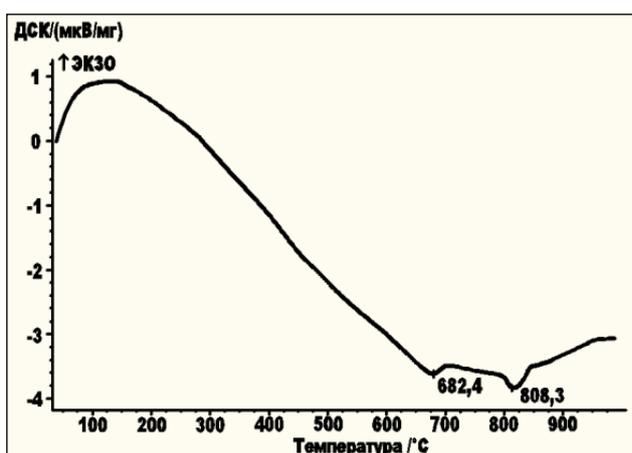
**Таблица 4 – Химический состав стекла**

Обозначение стекла	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
СД <sub>н</sub> - 1	71,06	3,78	2,22	5,60	3,67	13,20	0,21	0,20
СД <sub>ннф</sub> - 2	71,07	3,79	2,23	5,62	3,8	13,22	0,21	0,07
СД <sub>в</sub> - 3	70,07	3,82	3,00	5,68	3,79	13,24	0,21	0,20
СД <sub>внф</sub> - 4	70,12	3,85	3,03	5,72	3,77	13,24	0,21	0,07
СП <sub>ж</sub> - 1	71,94	3,87	1,15	5,66	3,60	13,50	0,21	0,07
СП <sub>ж</sub> - 2	70,97	3,80	2,24	5,65	3,70	13,20	0,22	0,20
СП <sub>ж</sub> - 3	70,64	3,85	2,56	5,56	3,55	13,56	0,21	0,07
СП <sub>ж</sub> - 4	70,27	3,80	3,01	5,56	3,55	13,53	0,21	0,07

СД<sub>в</sub> – стекло, полученное на основе диатомита высокожелезистого и кальцинированной соды; СД<sub>внф</sub> – стекло, полученное на основе диатомита высокожелезистого и нефелиновой соды; СД<sub>н</sub> – стекло из диатомита низкожелезистого и кальцинированной соды; СД<sub>ннф</sub> – стекло из диатомита низкожелезистого и нефелиновой соды; СП – стекло, полученное на основе песка.



а



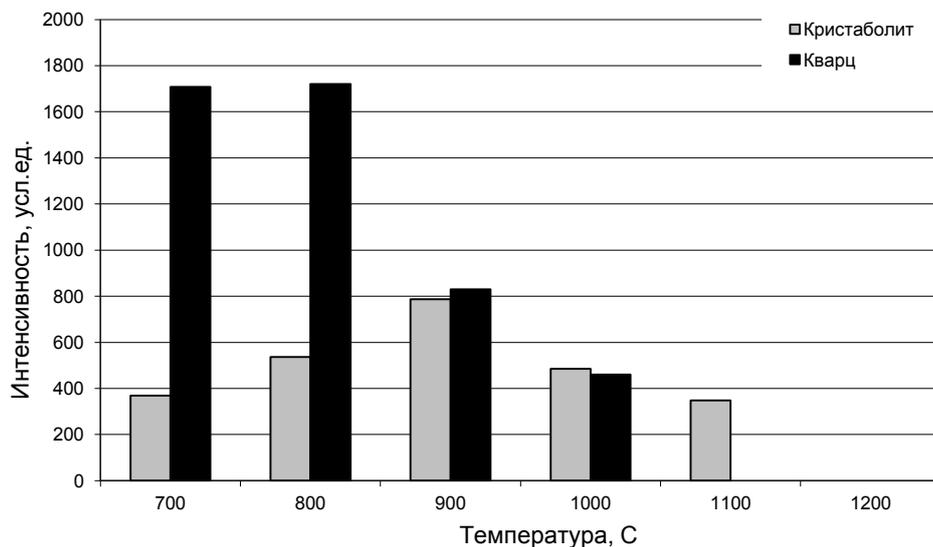
б

**Рисунок 5 – Дериватограмма шихт на основе: а – песка; б - диатомита**

С целью выявления динамики уменьшения остаточного кристаллического SiO<sub>2</sub> по мере повышения температуры термической обработки шихты отбирались пробы при различных температурах, и проводился рентгенофазовый анализ. Для анализа фазового состава полученных спеков, приготовленная шихта засыпалась в корундовые тигли, загружалась в

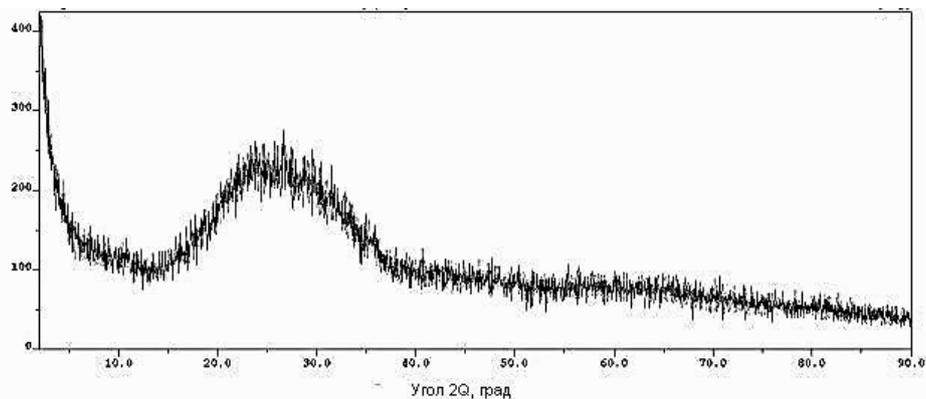
холодную печь и нагревалась со средней скоростью 7 град/мин до температур 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1250 и 1300 °С с выдержкой 0,5 часа.

По данным РФА установлено, что с увеличением температуры варки с 700 до 800 °С интенсивность пика соответствующего кварцу ( $d=3,342$  нм;  $2\Theta = 26,7^\circ$ ) не меняется, и начинает уменьшаться с 800 °С, полностью исчезая при 1100 °С. Интенсивность пика кристобалита ( $d=4,08$  нм и  $2\Theta = 21,7^\circ$ ) сначала растет в интервале температур 700-900 °С, пик полностью исчезает при 1200 °С (рис. 6).



**Рисунок 6** - Изменение интенсивности пиков кристобалита и кварца в зависимости от температуры варки

Кристаллизационная способность диатомитового стекла оценивалась по результатам ДСК анализа и принудительной кристаллизации в градиентной печи. Полученные данные позволяют утверждать, что выбранные составы стекол имеют низкую кристаллизационную способность, а пеностекло, полученное на их основе, не содержит кристаллической фазы (рис. 7).



**Рисунок 7** - Рентгенограмма пеностекла, полученного на основе диатомитового стекла

Полученные диатомитовые стекла относятся к III гидролитическому классу.

**В четвертой главе (Исследование температурно-временных режимов и факторов, влияющих на процессы пенообразования)** рассматриваются

вопросы влияния химического состава стекла, вида газообразователя, дисперсности пенообразующей смеси и температурно-временных режимов на получение высококачественного пеностекла, обладающего равномерной мелкопористой структурой и низким объемным весом.

При выборе состава стекла для получения пеноматериала важным фактором, наряду с газообразователем, является наличие в составе соединений, способных разлагаться при термообработке стекла с выделением газов. Известно, что к наиболее часто встречающимся в промышленных стеклах газам относятся  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ , среди которых наибольший интерес представляют кислородные соединения серы. Это связано с возможностью варьировать содержание растворенного в стекломассе серного ангидрида в достаточно широких пределах, что дает возможность влиять на процесс вспенивания.

Для оценки влияния содержания  $\text{SO}_3$  на плотность пеностекла на базе состава СД<sub>н</sub> - 1 готовились экспериментальные стекла с различным содержанием оксида серы (от 0,07 до 0,20 %). Стекла варились из четырехкомпонентных шихт (диатомит, доломитовая мука, кальцинированная сода, сульфат натрия), за исключением состава 8 (табл. 5), который варился из трехкомпонентной шихты (диатомит, доломитовая мука, нефелиновая сода).

**Таблица 5** - Химический состав стекол с различным содержанием  $\text{SO}_3$

№ п/п	Обозначение стекла	Содержание оксидов, мас. %							
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{R}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$
1	СД <sub>н</sub> - 1	71,06	3,78	2,22	5,60	3,67	13,20	0,21	0,20
2	СД <sub>н</sub> - 2	71,10	3,80	2,26	5,70	3,75	13,00	0,21	0,18
3	СД <sub>н</sub> - 3	71,09	3,78	2,17	5,72	3,77	13,10	0,21	0,16
4	СД <sub>н</sub> - 4	71,14	3,80	2,19	5,67	3,76	13,09	0,21	0,14
5	СД <sub>н</sub> - 5	71,10	3,79	2,18	5,70	3,81	13,10	0,21	0,11
6	СД <sub>н</sub> - 6	71,00	3,77	2,21	5,76	3,77	13,20	0,21	0,08
7	СД <sub>н</sub> - 7	71,05	3,83	2,17	5,84	3,83	13,00	0,21	0,07
8	СД <sub>ннф</sub> -2	71,07	3,78	2,20	5,79	3,78	13,10	0,21	0,07

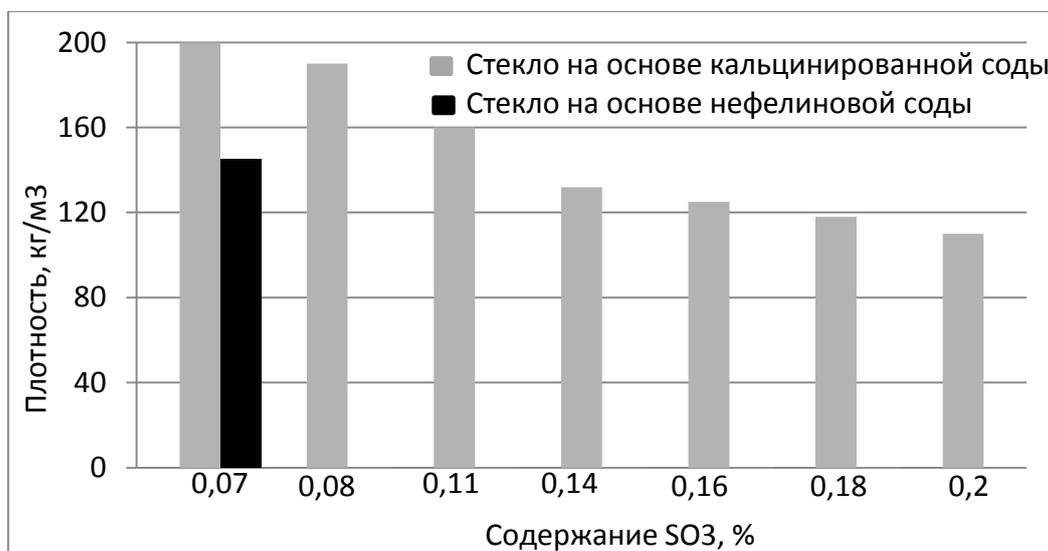
Условия проведения эксперимента по вспениванию данных стекол, а именно количество газообразователя (сажа 0,3 %), температурный режим вспенивания (максимальная температура вспенивания 840 °С, выдержка 12 минут) оставались неизменными, что позволило установить влияние состава стекла на плотность полученных образцов.

Установлено, что с увеличением в стекле содержания  $\text{SO}_3$  плотность пеностекла уменьшается. Наименьшие значения плотности (111 кг/м<sup>3</sup>) имеет пеностекло, содержащее 0,2 %  $\text{SO}_3$ , максимальные значения плотности (200 кг/м<sup>3</sup>) соответствуют пеностеклу, полученному на основе стекла содержащего 0,07 %  $\text{SO}_3$ , которые сварены из четырехкомпонентной шихты (рис. 8).

Стекло, сваренное из шихты с нефелиновой содой, несмотря на низкое содержание окисляющего агента (также 0,07 мас. %), показало хорошую вспенивающую способность, пеностекло на его основе имело равномерную

мелкопористую структуру и обладало низкой плотностью – 145 кг/м<sup>3</sup>. Использование нефелиновой соды позволяет получить более легкое пеностекло при относительно низком количестве вспенивающего агента, чем при использовании кальцинированной соды. Это обусловлено составом данной соды, которая помимо оксида натрия, содержит оксид калия, понижающий поверхностное натяжение расплава и стабилизирующий пиропластическую пену.

В промышленных стеклах минимальное содержание SO<sub>3</sub>, необходимое для получения легкого пеностекла с плотностью до 160 кг/м<sup>3</sup>, составляет в среднем 0,22 %. Пеностекло на основе диатомитового сырья имеет меньшую плотность при меньшем содержании серного ангидрида и относительно высокого содержания железа, что свидетельствует о положительном влиянии оксида железа на вспенивающую способность пенообразующей смеси.



**Рисунок 8** - Зависимость плотности пеностекла от содержания SO<sub>3</sub> в экспериментальных стеклах

Для оценки влияния на вспенивающую способность оксида железа были синтезированы модельные составы стекол с постоянным минимальным содержанием оксида серы (0,07 %) и изменяющимся в пределах от 1,5 до 3,0 % оксида железа (III). Варка стекол осуществлялась из четырёх- и трехкомпонентной шихты с применением как кальцинированной, так и нефелиновой соды. Установлено, что получить легкое пеностекло с равномерной мелкопористой структурой можно из диатомитового стекла (с нефелиновой содой) с содержанием железа от 1,8 до 2,5 %. При применении кальцинированной соды необходимо дополнительно вводить сульфат натрия. При этом оптимальными составами для получения легкого пеностекла являются стекла с содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 1,6 до 2,5 % и содержанием SO<sub>3</sub> от 0,3 до 0,07 % соответственно.

Установлено, что наличие в диатомите оксида железа в количестве до 3 % и оксида алюминия в количестве до 4 % приводит к повышенному содержанию данных оксидов в стекле, что снижает продолжительность вспенивания пенообразующих смесей на основе диатомитового стекла на 14-27 % и температуру вспенивания на 30-40 °С, по сравнению с пенообразующими смесями на основе стеклобоя промышленных стекол.

Для оценки влияния вида и количества газообразователя на структуру и качество пеностекла готовились пенообразующие смеси путем совместного помола в планетарной мельнице до удельной поверхности 850 м<sup>2</sup>/кг, количество окисляющего компонента в стеклах (0,2 % SO<sub>3</sub>) и режимы термообработки (максимальная температура вспенивания 840 °С, выдержка 12 минут) были одинаковыми. Сажу, карбид кремния, антрацит вводили в количестве 0,3, 1,0 и 1,7 мас. % соответственно. Антрацит предварительно измельчался, однако максимальные значения удельной поверхности при продолжительном измельчении не превышали 300 м<sup>2</sup>/кг, карбид кремния и сажа дополнительной подготовке не подвергались, поскольку материалы тонкодисперсные и обладают высокой удельной поверхностью 700 и 10000 м<sup>2</sup>/кг соответственно. Вспенивание приготовленных смесей велось в лабораторной электрической печи с подогревом пода в формах 50x50x70 мм. Результаты эксперимента (табл. 6) показали, что наименьшей плотностью обладает пеностекло, полученное с использованием в качестве газообразователя сажа. Материал, для получения которого использовался карбид кремния, имеет наибольшую плотность. Пеностекло, полученное из пенообразующей смеси с антрацитом, также обладало высокой плотностью, что обусловлено низкой удельной поверхностью газообразователя.

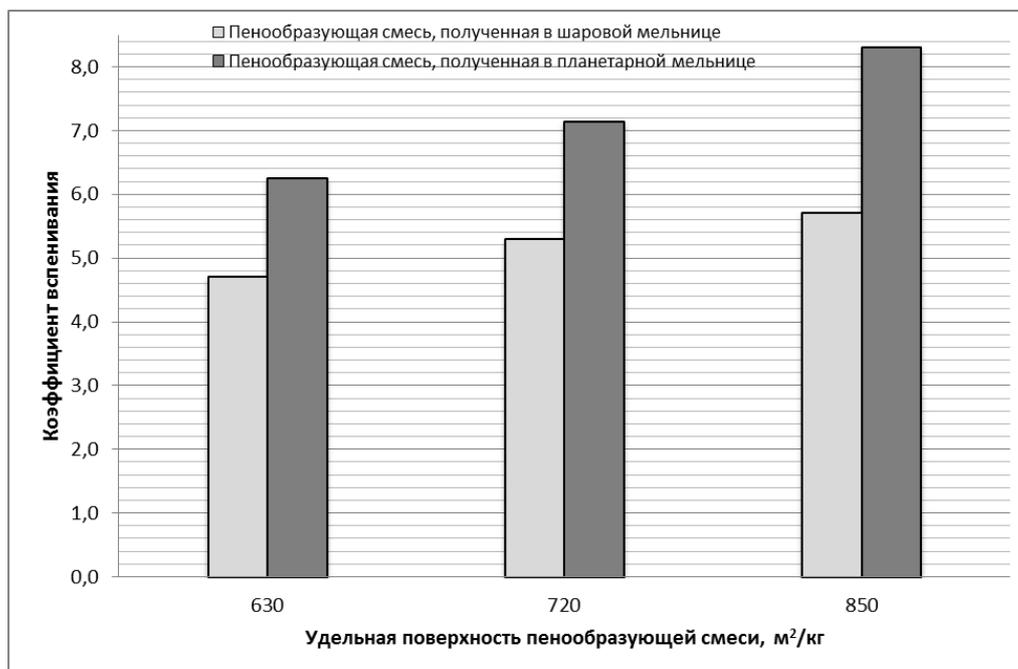
**Таблица 6** - Зависимость плотности пеностекла от вида газообразователя

Вид газообразователя	Количество, мас. %	Температура плавления, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
Сажа	0,3	839	10000	110-115
Карбид кремния	1,0	819	700	180-185
Антрацит	1,7	853	300	170-180

Для определения оптимального температурно-временного режима вспенивания пенообразующих смесей на основе диатомитового стекла была проведена серия экспериментов. Максимальная температура вспенивания менялась от 810 до 850 °С с шагом 10 °С, время выдержки при максимальной температуре варьировалось от 6 до 12 минут, с шагом одна минута. Подготовка пенообразующей смеси велась с учётом определённых ранее оптимальных параметров, в качестве газообразователя использовалась сажа в количестве 0,3 %, совместный помол велся до удельной поверхности 850 м<sup>2</sup>/кг. В результате установлено, что продолжительность вспенивания пенообразующих смесей на основе диатомитового стекла на 14-27 % меньше, а температура вспенивания на 30-40 °С ниже, чем для пенообразующих смесей на основе промышленных стекол.

**В пятой главе (Технология получения и свойства блочного пеностекла на основе диатомитового стекла)** рассмотрены технологические особенности получения пеностекла на основе диатомитового стекла, представлены физико-механические характеристики материала, такие как средняя плотность, прочность при сжатии, водопоглощение, теплопроводность, паропроницаемость (табл.7), представлена технологическая схема получения пеностекла.

Качество и свойства пеностекла напрямую зависят от подготовки пенообразующей смеси. В работе опробованы варианты приготовления смеси путем совместного помола диатомитового стекла с газообразователем в шаровой и планетарной мельницах. Помол осуществлялся до удельной поверхности 630, 720 и 850 м<sup>2</sup>/кг. Установлено, что эффективное вспенивание пенообразующей смеси с коэффициентом вспенивания 8,3 и получение высококачественного лёгкого пеностекла плотностью до 125 кг/м<sup>3</sup> обеспечивается при совместном помоле диатомитового стекла с сажой в количестве 0,3 % в планетарной мельнице до удельной поверхности 850 м<sup>2</sup>/кг (рис. 9). Помол пенообразующей смеси до удельной поверхности 850 м<sup>2</sup>/кг в шаровой мельнице позволяет получить пеностекло с плотностью до 150 кг/м<sup>3</sup>, при этом продолжительность времени помола увеличивается в 100 раз. Кроме того, при одинаковых значениях удельной поверхности пеностекло, полученное из смесей, подготовленных на планетарной мельнице, не только обладает меньшей плотностью, но и имеет равномерную мелкопористую структуру, в отличие от пеностекла, полученного с использованием шаровой мельницы.



**Рисунок 9** - Зависимость коэффициента вспенивания от удельной поверхности смеси и вида помольного агрегата

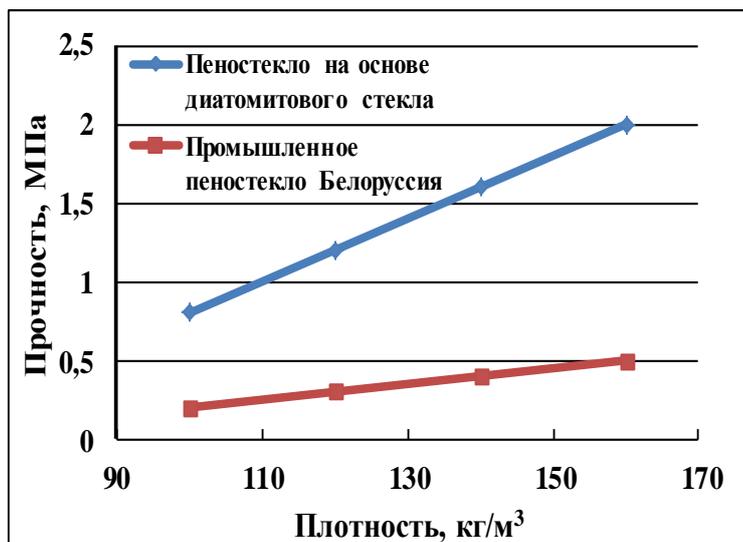
Физико-механические характеристики образцов пеностекла определяли по стандартным методикам (табл. 7). Пеностекло на основе диатомитового стекла имеет не только пониженную плотность и нулевое водопоглощение, но и достаточно высокие значения прочности. Для пеностекла прослеживается корреляционная зависимость между прочностью и плотностью полученных образцов, которая является прямолинейной и отличается более острым углом наклона для диатомитового пеностекла, по сравнению с промышленным пеностеклом, что свидетельствует о повышенном коэффициенте прочности для данного материала (рис. 10).

**Таблица 7** - Физико-механические характеристики диатомитового пеностекла

Параметр	Значение
Плотность	120-160 кг/м <sup>3</sup>
Теплопроводность	0,05-0,06 Вт/м К
Предел прочности на сжатие	1 – 2 МПа
Паропроницаемость	0,0005 мг/м ч Па
Водопоглощение по объему	0 %

Проведенный сравнительный анализ дилатометрических кривых показал некоторые отличия в поведении промышленного и диатомитового стекла при нагревании. Установлено, что диатомитовое стекло имеет на 40 °С больше температурный интервал в диапазоне вязкости характерном для вспенивания ( $10^5 - 10^8$  Па·с). Это обеспечивает более устойчивое формирование равномерной мелкопористой структуры и позволяет получить пеностекло пониженной плотности (менее 160 кг/м<sup>3</sup>).

Проведенный ИК –спектральный анализ показал, что основные отличия диатомитового и промышленного пеностекла наблюдаются в области спектров 1100 – 1200 см<sup>-1</sup> и 2800 – 3000 см<sup>-1</sup> (рис. 11). В диатомитовом пеностекле в первой области полоса несколько уширяется, появляется новая 1088 см<sup>-1</sup>, которая



**Рисунок 10** – Зависимость прочности от плотности диатомитового и промышленного пеностекла

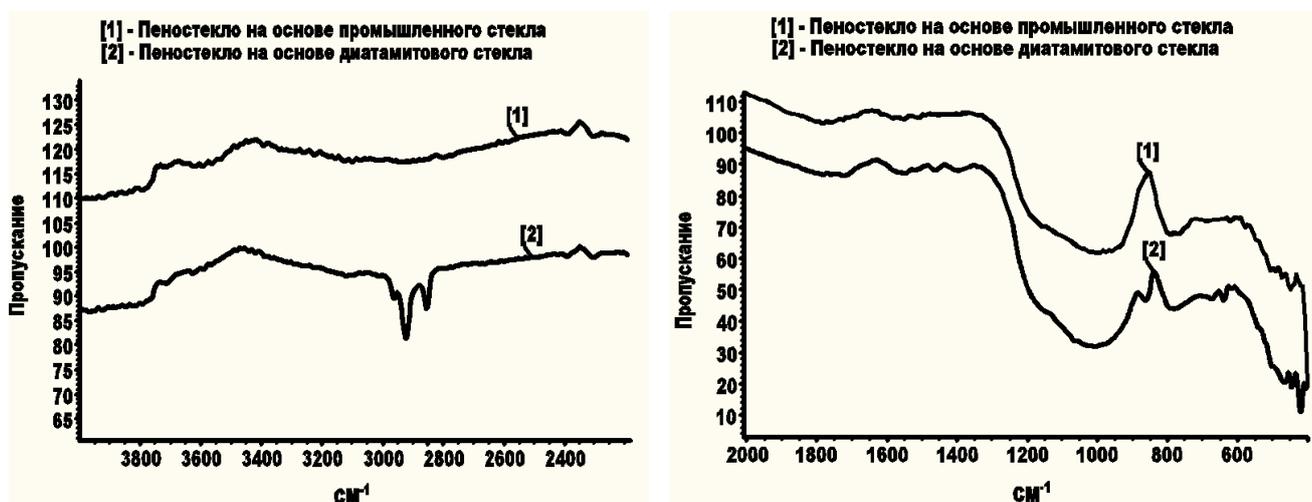
отсутствует в пеностекле, полученном из стеклобоя, полоса соответствует колебаниям немостиковых связей Si-O-Si. Во второй области появляется поглощение, которое можно отнести к валентным колебаниям ОН-групп. Гидратация кремнекислородного каркаса за счет разрыва силоксановых мостиковых связей приводит к разрыхлению структуры.

представить как микроглобулы (рис. 12). Аморфная природа исходного диатомита способствует формированию микроглобулярной структуры, что проявляется в конечном итоге в виде увеличения механической прочности пеностекла.

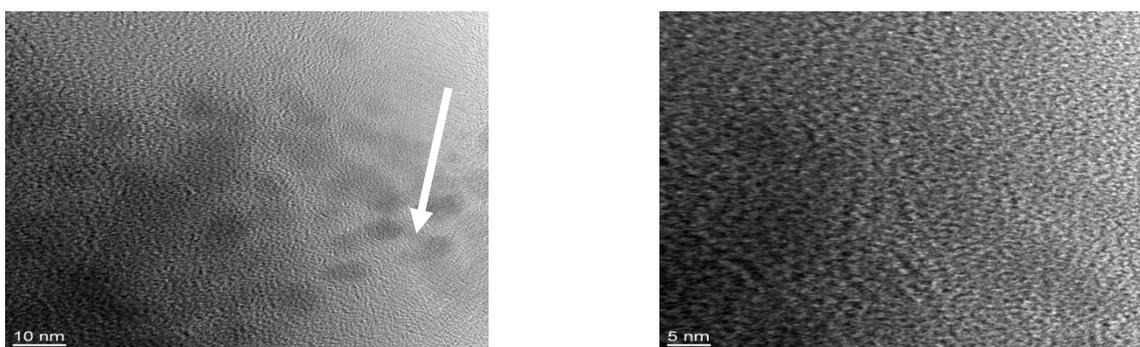
На электронных микроснимках межпоровой перегородки диатомитового пеностекла наблюдаются наноразмерные структурные элементы, которые можно

В предложенной технологической схеме (рис. 13) выделены два блока, отличающие ее от известного метода непрерывной ленты. На стадии

приготовления исходной шихты в зависимости от вида применяемой соды увлажнение шихты осуществляется либо водой, либо содовым раствором. При подготовке пенообразующей смеси предусмотрен совместный помол в планетарной мельнице диатомитового стекла с сажей.

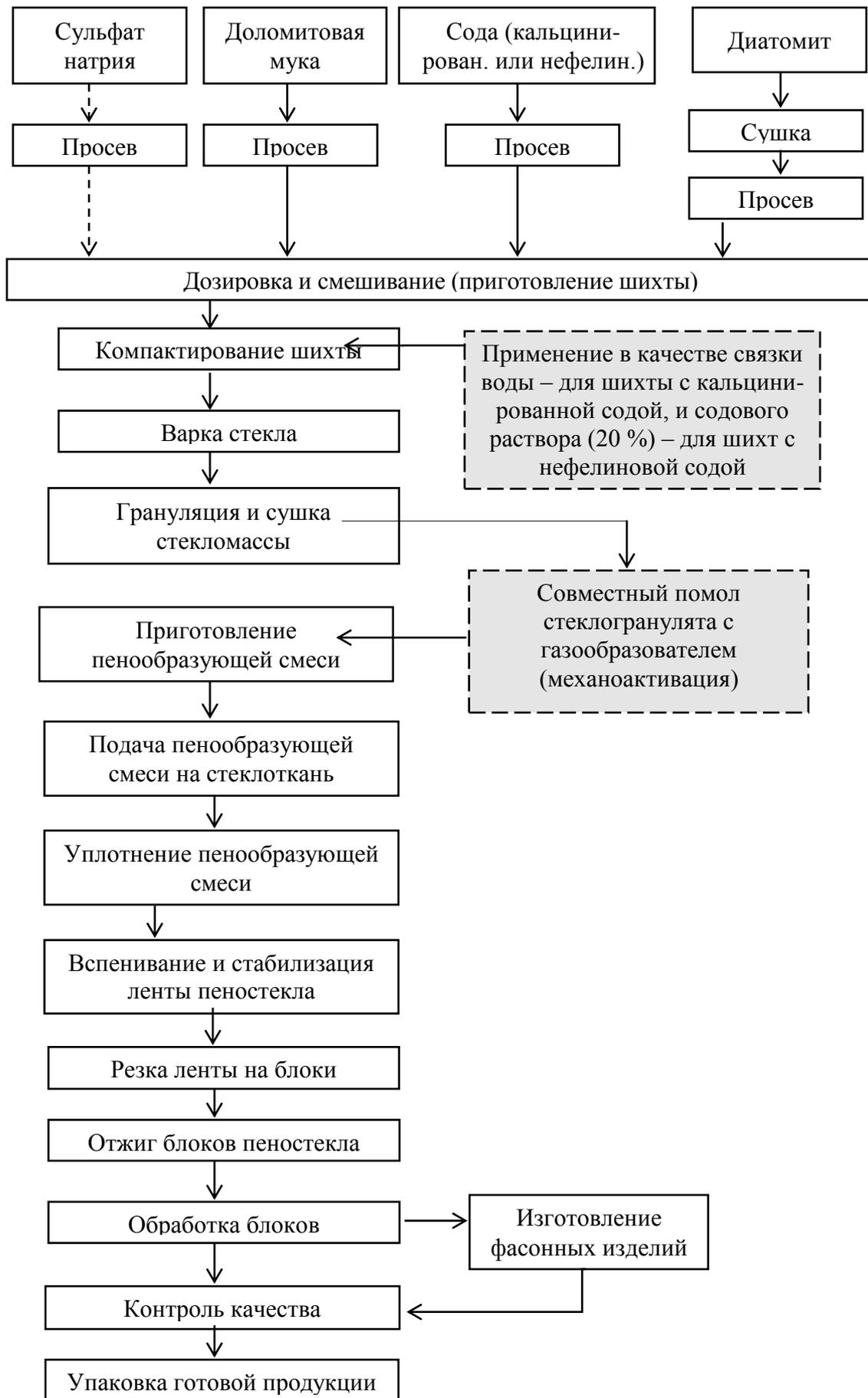


**Рисунок 11** – ИК спектры пеностекла, полученного из промышленного стекла (верхний спектр) и диатомитового стекла (нижний спектр)



**Рисунок 12** – Электронно-микроскопические снимки диатомитового стекла

Основываясь на технической документации СНиП 23-02-2003 «Тепловая защита зданий», проведен расчет толщины теплоизоляции в конструкции и дана сравнительная оценка полученного пеностекла с другими видами теплоизоляции. Рассчитано, что толщина диатомитового пеностекла с плотностью 130 кг/м<sup>3</sup> составляет 110 мм, в то время как для промышленного пеностекла – 190 мм (80 кг/м<sup>3</sup>), а для диатомитового кирпича – 250 мм (500 кг/м<sup>3</sup>). Расчеты, проведенные с учетом значений коэффициентов теплопроводности и паропроницаемости пеностекла, при толщине теплоизоляции 170 мм, показали, что срок службы материала составляет 100 лет. Таким образом, пеностекло пониженной плотности обладает стабильными свойствами, что позволяет говорить о качественной и высокоэффективной теплоизоляции. Экономическая оценка себестоимости диатомитового пеностекла для производства мощностью 60000 м<sup>3</sup> в год составляет 3310 руб/м<sup>3</sup>, т.е. материал является конкурентоспособным, а его производство рентабельным.



**Рисунок 13** - Блок схема технологии получения пеностекла на основе диатомитового стекла

## Основные выводы по работе

1. Стекольная шихта на основе диатомита представляет собой тонкодисперсную смесь с преобладающим размером частиц 10 – 15 мкм, поэтому необходимой технологической стадией является ее уплотнение. Исследуемые шихты компактируются при давлении 10 – 15 МПа при влажности 5 – 6 %, полученные плитки рекомендуется обдувать на выходе холодным воздухом. Химическая однородность шихты на стадии перемешивания при замене кальцинированной соды на нефелиновую достигается путем увлажнения диатомита двадцати процентным содовым раствором до 5 – 6 мас. % с последующим добавлением оставшейся твердой соды и других компонентов.

2. Процессы силикатообразования в шихтах на основе диатомита заканчиваются при температуре 830 °С, что на 17 % ниже по сравнению с шихтами на кварцевом песке. Температура варки диатомитового стекла на 200 – 250 °С ниже по сравнению с температурой варки стекла на основе кварцевого песка и составляет 1300 – 1350 °С.

3. Легкое пеностекло с плотностью до 160 кг/м<sup>3</sup> и прочностью до 2 МПа получается из диатомитового стекла с суммарным содержанием оксидов серы и железа в пределах 1,8 – 2,6 %, что определяется соотношением оксидов в диатомите  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 30$  за счет оксидов железа и сульфатной составляющей щелочного компонента шихты.

4. Легкое пеностекло (менее 160 кг/м<sup>3</sup>) с равномерной мелкопористой структурой (размер пор менее 1 мм) получается из пенообразующей смеси, приготовленной из диатомового стекла с добавлением технического углерода (сажа марки П 245) в количестве 0,3 %, при температуре вспенивания 840 °С и выдержке 12 минут. При этом продолжительность вспенивания смесей на основе диатомитового стекла на 14-27 % меньше, а температура вспенивания на 30-40 °С ниже, по сравнению с промышленным стеклом.

5. Эффективное вспенивание пенообразующей смеси с коэффициентом вспенивания 8,3 и получение высококачественного лёгкого пеностекла плотностью до 120 кг/м<sup>3</sup> обеспечивается при совместном помоле диатомового стекла с сажой продолжительностью 24 минуты в планетарной мельнице до удельной поверхности 850 м<sup>2</sup>/кг. Помол пенообразующей смеси до удельной поверхности 850 м<sup>2</sup>/кг в шаровой мельнице позволяет получить пеностекло с плотностью до 150 кг/м<sup>3</sup>, при этом продолжительность времени помола увеличивается в 100 раз.

6. Пеностекло, полученное на основе диатомитового стекла, обладает высокой механической прочностью до 2 МПа при низкой плотности (менее 160 кг/м<sup>3</sup>), нулевой паропроницаемостью и водопоглощением. Полученное пеностекло является эффективным теплоизоляционным материалом со сроком службы 100 лет, значение предложенного показателя эффективности для лёгкого пеностекла с плотностью 130 кг/м<sup>3</sup> составляет 134, в то время как для промышленного пеностекла с плотностью 180 кг/м<sup>3</sup> – 23.

7. Диатомитовое стекло имеет температурный интервал на 40 °С больше (по сравнению с промышленным стеклом) в диапазоне вязкости характерном для вспенивания ( $10^5 - 10^8$  Па·с), что обеспечивает устойчивое формирование равномерной мелкопористой структуры материала с плотностью менее 160 кг/м<sup>3</sup>. При этом температура эндоэффекта, соответствующая размягчению диатомитового стекла, и температура экзоэффекта, соответствующая окисления углеродистого газообразователя, снижаются в среднем на 50 °С при увеличении удельной поверхности пенообразующей смеси в 1,4 раза (с 630 до 850 м<sup>2</sup>/кг).

8. Предложенная технологическая схема, включающая дополнительные технологические операции – компактирование исходной шихты и механоактивацию пенообразующей смеси, позволяет получить пеностекло пониженной (менее 160 кг/м<sup>3</sup>) плотности. При использовании кальцинированной соды в составе шихты необходимо вводить сульфат натрия, чтобы обеспечить в стекле содержание SO<sub>3</sub> в количестве до 0,11 %. Замена кальцинированной соды на нефелиновую позволяет получить легкое пеностекло (140 кг/м<sup>3</sup>) без введения сульфата натрия.

### По теме диссертации опубликованы следующие работы:

#### Статьи в центральной печати

1. Диатомит – кремнезёмосодержащий материал, для стекольной промышленности / В.Е. Маневич, Р.К. Субботин, Е.А. Никифоров, Н.А. Сенник, **А.В. Мешков** // Стекло и керамика. – 2012. – №5. – С. 34–39.

Diatomite – siliceous material for the glass industry / Manevich V.E., Subbotin R.K., Nikiforov E.A., Senik N.A., **Meshkov A.V.** // Glass and Ceramics/ – 2012/ – Vol. 69. Nos. 5–6. S 168–172.

2. Подготовка пенообразующей смеси для получения пеностекла на основе диатомита / В.Е. Маневич, Е.А. Никифоров, **А.В. Мешков**, Н.А. Сенник, Р.К. Субботин // Строительные материалы. – 2012. – № 7. – С. 100–103.

3. Высокоэффективный теплоизоляционный материал на основе диатомового сырья / В.Е. Маневич, Е.А. Никифоров, А.Л. Виноцкий, **А.В. Мешков**, Н.А. Сенник, Р.К. Субботин // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – С. 18–22.

4. Получение высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания / Н.А. Сенник, **А.В. Мешков**, А.Л. Виноцкий, Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин // Техника и технология силикатов. – 2012. Т. 19. – № 4. – С. 6–12.

#### Другие публикации

5. Диатомит как перспективное сырье для получения пеностекла / А.Л. Виноцкий, Г.К. Рябов, Н.А. Сенник, **А.В. Мешков**, Ю.А. Коростелёва, Е.Г. Фетюхина // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2012. Т. 8. – № 2. – С. 63–70.

6. Диабазовые породы как сырьё для производства пеностеклокристаллических материалов / **А.В. Мешков**, О.В. Казьмина // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы IX Всероссийской конференции студентов и аспирантов – г. Томск, 2008. Т. 1. – С. 47–48.

7. Исследование возможности применения габбро-диабазовых пород в производстве пеностекла / **А.В. Мешков**, О.В. Казьмина // Сборник трудов XIV Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» – г. Томск, 2008. Т. 2 – С. 114 – 115.

8. Диабаз как альтернативное сырьё в производстве пеностекла / **А.В. Мешков**, О.В. Казьмина // Труды XII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» – г. Томск, 2008. – С. 818–820.

9. Диатомит – альтернативный компонент стекольной шихты / **А.В. Мешков**, Р.К. Субботин // Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» – г. Томск, 2012. Т. 2 – С. 195–196.

10. Получение высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе диатомового стекла / **А.В. Мешков**, О.В. Казьмина // Материалы XIII Всероссийской конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» – г. Томск, 2012. Т. 1. – С. 98–100.

11. Высокоэффективный теплоизоляционный материал на основе диатомового стекла / **А.В. Мешков**, О.В. Казьмина // Сборник трудов Международной молодёжной научно-практической конференции «Приоритеты и интересы современного общества» – г. Томск, 2012.– С. 111–112.

Подписано к печати 19.02.2012. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл.печ.л. 1,33. Уч.-изд.л. 1,21.  
Заказ 179-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)