

На правах рукописи



**Сеник Нина Александровна**

**Составы и технология получения гранулированного  
пеностеклокристаллического материала  
на основе композиций диатомита с гидроксидом  
натрия**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

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

**Томск, 2013 г.**

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национального исследовательского Томского политехнического университета»

***Научный руководитель***

**Вакалова Татьяна Викторовна**

доктор технических наук, профессор

***Официальные оппоненты:***

**Саркисов Юрий Сергеевич**

доктор технических наук, профессор  
ФГБОУ Томский государственный архитектурно-строительный университет (ТГАСУ), зав. кафедрой химии

**Шильцина Антонида Даниловна**

доктор технических наук, доцент  
филиал ФГАОУ ВПО Сибирского федерального университета Хакасский технический институт, профессор кафедры «Строительства»

***Ведущая организация:***

***НИИ физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск***

Защита состоится «05» июня 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

**30 апреля 2013 г.**

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



Петровская Т.С.

### **Актуальность темы**

В связи с ужесточением требований нормативов Госстроя РФ, предъявляемых к строительной теплоизоляции (сокращение расхода энергии на отопление зданий, потерь тепла в промышленных агрегатах и теплотрассах, улучшение эксплуатационных свойств теплоизоляционных материалов и др.) актуальным становится поиск новых сырьевых источников и создание новых технологий высокоэффективных, экологически безопасных утеплителей.

Пористые гранулированные материалы на основе природного и техногенного сырья широко используются в качестве эффективной теплоизоляционной засыпки и как заполнители в производстве легких бетонов, к которым, наряду с керамзитом, относится гранулированное пеностекло - высокопористый негорючий неорганический силикатный материал, обладающий хорошими теплоизоляционными свойствами и имеющий практически неограниченную долговечность. Традиционная технология гранулированного пеностекла включает операции предварительной варки стекла (или использование вторичного стеклобоя), измельчение и гранулирование стекла в тарельчатом грануляторе, сушку гранул и их вспенивание во вращающейся печи. Возможности распространения такой технологии в России ограничены вследствие дефицитности вторичного стеклобоя, а целенаправленная варка стекла требуемого состава увеличивает конечную стоимость пеностекольного гранулята. В связи с этим представляет интерес получение гранулированного высокопористого теплоизоляционного материала по одностадийной технологии, исключающей предварительную варку стекла или использование стеклобоя. Это предопределяет необходимость использования в качестве основного сырьевого компонента реакционно-активного аморфного кремнеземистого сырья, в частности диатомитовых пород, обладающих более стабильным химико-минералогическим составом по сравнению с другими природными кремнеземистыми породами.

Работы, положенные в основу диссертационной работы, выполнялись в рамках реализации договора № 13.G.25.31.0092 между Министерством образования РФ и ООО «Диатомовый комбинат», г. Инза, Ульяновской области.

**Объект исследования** – высокопористый гранулированный стеклокристаллический материал на основе диатомитового сырья.

**Предмет исследования** – физико-химические процессы формирования высокопористой структуры, физико-механических и теплофизических свойств гранулированного вспененного стеклокристаллического материала на основе диатомитового сырья и твердого (гранулированного) гидроксида натрия с добавками различных газообразователей.

### **Цель работы**

Разработка составов и технологии пеностеклокристаллических материалов на основе композиций диатомита с гидроксидом натрия при температуре 800-850 °С.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование химико-минералогического состава, структуры, физико-химических и технологических свойств используемого кремнеземистого сырья;

- экспериментальное установление факторов, обеспечивающих получение пеностеклокристаллического материала (ПСКМ) при температуре не более 850 °С;
- исследование особенностей процесса измельчения основного кремнезем-содержащего компонента и влияние тонины помола диатомита на процессы силикато- и стеклообразования в исследуемых шихтах, а также на физико-механические характеристики вспененного стеклогранулята;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры ПСКМ и влияния технологических факторов на процесс вспенивания гранулированного материала для получения мелкопористой однородной структуры готового продукта;
- разработка состава и технологии высокопористого гранулированного стеклокристаллического материала на основе диатомита.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что в композициях «диатомит–гидроксид натрия» при влажности 30±2 мас. % происходит образование гидросиликатов натрия (до 42±2 мас.%) при взаимодействии щелочного компонента с аморфной частью диатомита при температурах 72 - 74 °С за счет саморазогрева вследствие образования раствора щелочи концентрацией 35±1 мас.%.

2. Установлено, что процессы силикатообразования в композициях «диатомит–гидроксид натрия», представляющие собой процессы образования дисиликата натрия (30±1 мас.%) за счет дегидратации коллоидных гидросиликатов натрия, завершаются при температуре 620±20°С, а к 800-850°С образуется необходимое количество расплава (84 - 87 мас.%) за счет плавления эвтектики при 740°С (40±2 мас. %) и растворения аморфного кремнезема и примесей из диатомита.

3. Установлено, что при температуре вспенивания 800-850 °С происходит формирование в поровом пространстве и в межпоровых перегородках армирующего каркаса из высококремнеземистых стекловидных образований волокнистого габитуса длиной от 5 до 15 мкм, обеспечивающего повышенную прочность (до 3 МПа) гранулированного пеностеклокристаллического материала.

### **Практическая ценность работы:**

Разработаны составы и предложены режимы получения по одностадийной технологии (при температуре вспенивания ниже 850 °С) высокопористого стеклокристаллического гранулированного материала на основе композиций диатомитового сырья с твердым щелочесодержащим компонентом (гранулированным едким натром) в комбинации с добавками-газообразователями по свойствам, отвечающим требованиям, предъявляемым к высококачественным гранулированным строительным теплоизоляционным материалам.

1. Разработаны составы и технология гранулированного вспененного стеклокристаллического материала с плотностью 160 - 440 кг/м<sup>3</sup>, прочностью на сжатие 1,0 - 3,0 МПа, теплопроводностью 0,068 - 0,087 Вт/м·К.

2. Разработаны составы и технология строительного легкого бетона на основе высокопористого гранулированного стеклокристаллического материала

с плотностью 400 - 600 кг/м<sup>3</sup>, прочностью 1,0 - 3,0 МПа, теплопроводностью – 0,11 - 0,16 Вт/м·К.

### **Реализация результатов работы**

Технические решения по получению пеностеклокристаллического материала из разработанных составов опробованы в опытно-промышленных условиях, что подтверждается актом о внедрении на предприятии ЗАО «Стромизмеритель».

### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней: 10 Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья (г. Бийск, 2010г); Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2010, 2012 гг.); Международный научный симпозиум им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2010, 2012 гг).

### **Публикации**

Основные положения диссертации опубликованы в 14 работах, включая 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

### **Объем и структура диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 123 наименований и приложений. Работа изложена на 188 страницах машинописного текста, содержит 38 таблиц и 84 рисунка.

Автор и научный руководитель диссертационной работы выражают благодарность профессору, д.т.н. *Маневичу В.Е.* и к.т.н. *Виницкому А.Л.* за неоценимую помощь в организации проведения испытаний по получению пеностеклокристаллического материала на основе диатомита в производственных условиях

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** (*Современные представления о физико-химических и технологических процессах получения пеностеклокристаллических материалов с заданными свойствами на основе природного сырья*) рассматриваются вопросы состояния сырьевой базы стекольного сырья в России, особенности состава и свойств природного кремнеземистого сырья с целью вовлечения в хозяйственный оборот в стекольном производстве новых видов аморфизированных горных пород взамен традиционных кварцевых песков. В зависимости от используемого сырья рассматриваются различные способы получения гранулированного пеностекла и пеностеклокристаллического материала. Проанализирован опыт получения пеностеклокристаллических материалов по одностадийной технологии из алюмосиликатного сырья (Верещагин В.И. и др.), по-

казана перспектива использования диатомитового сырья для получения пено-стекла по двухстадийной технологии (Верещагин В.И., Казьмина О.В., Мешков А.В.)

На основании анализа проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

**Во второй главе (Характеристика сырьевых компонентов, методы исследований и методология работы)** представлены характеристики объектов исследования и данные о применяемых в работе методах и методиках исследований исходных сырьевых материалов и полученных на их основе конечных продуктов.

Основными сырьевыми компонентами разрабатываемого пеностеклокристаллического материала являются диатомит Инзенского месторождения (Ульяновская обл.), едкий натр в твердом гранулированном виде (ОАО «Каустик», г. Волгоград) и газообразующие добавки.

Целесообразность использования гидроксида натрия в качестве щелочесодержащего компонента шихты обусловлена необходимостью снижения температуры термохимического вспенивания материалов на основе диатомита до 800°C - 850 °С, что позволит исключить энергозатратную стадию специальной варки стекла, сокращая процесс получения высокопористого стеклокристаллического материала до стадий гранулирования шихты, сушки гранул и их вспенивания.

Использование газообразователя позволит интенсифицировать процесс термохимического вспенивания гранулята для получения теплоизоляционного материала с минимальной плотностью и повышенной прочностью. В качестве газообразователей используются добавки алюминиевой пудры (ГОСТ 5494-95, марка ПАП-1), технического углерода (ГОСТ 7885-86, марка П245), жидкого стекла (ГОСТ 13078-81, марка Б) и глицерина квалификации ч.д.а.

При изучении физико-химических особенностей и технологических свойств сырьевых материалов, шихт и готовых изделий, а также процессов фазообразования в исследуемых объектах при нагревании в работе применялись физико-химические методы исследования: рентгенофлуоресцентный анализ (спектрометр ARL OPTIM'X), рентгеновский анализ (дифрактометры ARLX'TRA и ДРОН-3М), комплексный термический анализ (синхронный термоанализатор STA 449F3 Jupiter), ИК-спектроскопия (Nicolet 6700), оптическая и электронная микроскопия (SEM «НИТАСНІ S-570», РЭМ JSM-840 фирмы «Jeol»), гранулометрический анализ (лазерный гранулометр Mastersizer, Sympatec) и др. Приводится и обосновывается структурно-методологическая схема исследований.

**Третья глава (Выбор составов шихт и исследование физико-химических процессов в системе «диатомит–гидроксид натрия» для получения вспененного стеклокристаллического материала)** посвящена вопросам обоснования выбора состав шихт и исследования процессов силикато- и стеклообразования в композициях «диатомит - едкий натр» для получения пористого стеклокристаллического гранулята одностадийным методом низкотемпературного вспенивания.

По химическому составу используемая инзенская диатомитовая порода отличается значительной загрязненностью, особенно примесями оксида алюминия и железа, снижающими валовое содержание диоксида кремния до 83,0 мас. % (таблица 1).

Таблица 1 - Химический состав исследуемой диатомитовой породы Инзенского месторождения

Порода	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	m <sub>прк</sub>
диатомитовая порода	83,00	5,62	2,59	0,34	0,36	0,68	0,93	0,07	6,27

По минералогическому составу инзенский диатомит представляет собой аморфно-кристаллическую разновидность природного высококремнеземистого сырья. Аморфизированная составляющая в количестве 73 - 75 мас.% сложена водной разновидностью аморфного кремнезема (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), о чем свидетельствует проявление на ИК-спектрах диатомита молекулярной воды в виде полос поглощения в области 3750 - 3500 и 1580 - 1600 см<sup>-1</sup>, наличие которой в аморфных и скрытокристаллических формах кремнезема (в данном случае в диатомите) согласуется с большой рыхлостью их структуры с довольно большими пустотами, достаточными для размещения в них молекул воды.

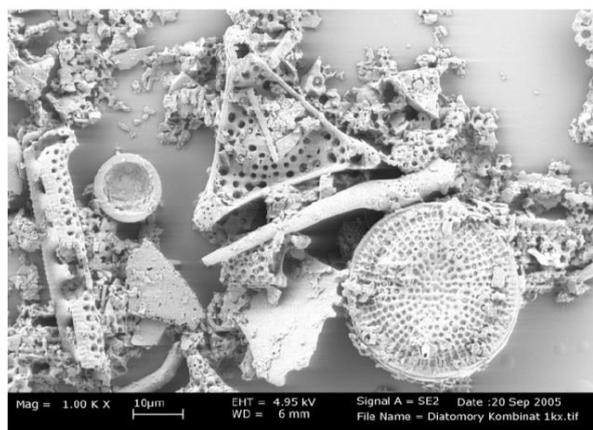


Рисунок 1 – Электронный микроснимок представительной фракции диатомита (x1000)

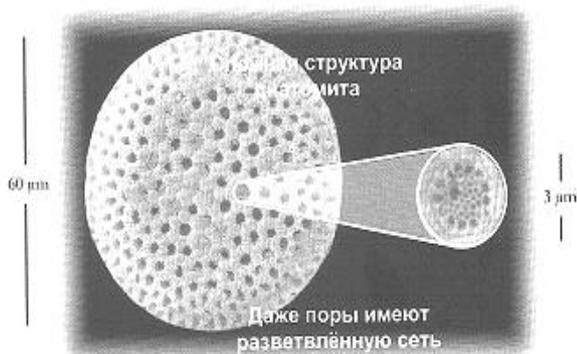


Рисунок 2 – Электронный микроснимок частички диатомеи

Привлечение электронной микроскопии показало, что в диатомите на макроуровне прослеживается наличие, в основном, неразрушенных панцирей и створок диатомовых водорослей, а также радиолярий и спикул губок размером от 10 до 30 мкм (рисунок 1).

Близость значений удельной поверхности (30 м<sup>2</sup>/г) и площади пор (32 м<sup>2</sup>/г), полученных при оценке пористой структуры диатомита методом БЭТ, указывает на его высокоразвитую пористую структуру, представленную

преимущественно микропорами размером 0,7 - 0,8 нм, что подтверждается электронной микроскопией, свидетельствующей о том, что пористость в диатомите сложная, разветвленная (рисунок 2).

Помимо аморфизированной составляющей исследуемый диатомит содержит кристаллическую фазу в количестве 25 – 27 мас. %, представленную кварцем (6 мас. %),

глинистыми минералами в форме гидрослюды (7 мас. %) и монтмориллонита (10 мас. %), полевым шпатом и другими минералами (4 мас. %). Попытки обогатить инзенскую диатомитовую породу для получения более чистого высококремнеземистого материала мокрым ситовым и гидроциклонным способами показали их нецелесообразность, поскольку не удалось добиться значительного снижения содержания  $Al_2O_3$  в обогащенном диатомите за счет удаления тонкой фракции (менее 63 мкм) из-за тонкодисперсности глинистой фракции (менее 5 мкм) и прочного адгезионного сцепления глинистых частиц с поверхностью более крупных диатомитовых частиц.

При выборе компонентного состава стекольной шихты ориентировались на известные сведения о том, что для устойчивого стеклообразования количество щелочных металлов в составе шихты должно быть от 13 до 22 мас. %. В работе было решено ограничиться содержанием  $Na_2O$  от 13 до 18 %, поскольку дальнейшее увеличение содержания  $Na_2O$  приведет к необоснованному перерасходу щелочесодержащего компонента и, как следствие, к удорожанию готового продукта (таблица 2).

Таблица 2 - Химический состав и формула стекла

Номер состава	Шифр стекла	Содержание оксидов, мол. %			Формула стекла
		$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Na_2O$	
1	ДЩ1	75	7	18	$(93-x) Na_2O \cdot 7Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ ( $x=75-80$ )
2	ДЩ2	76	7	17	
3	ДЩ3	77	7	16	
4	ДЩ4	78	7	15	
5	ДЩ5	79	7	14	
6	ДЩ6	80	7	13	

Приведение областей варьирования химических составов анализируемых

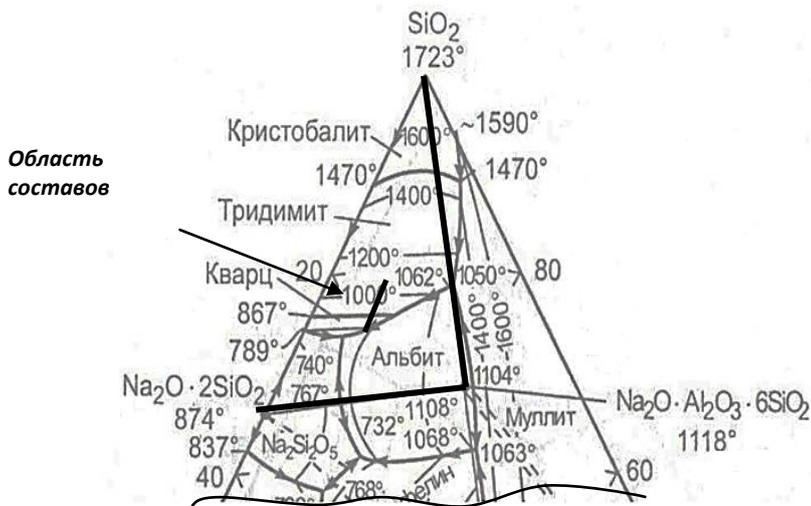
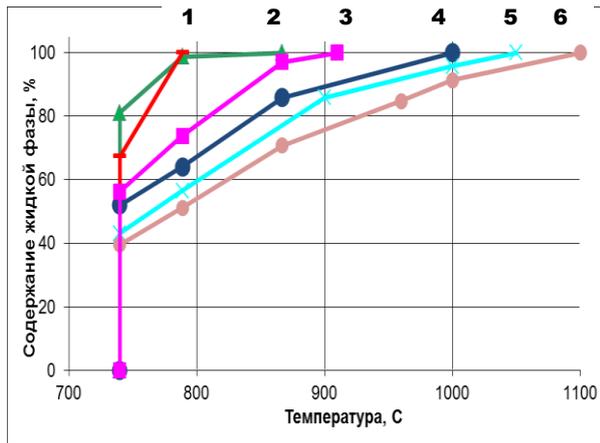
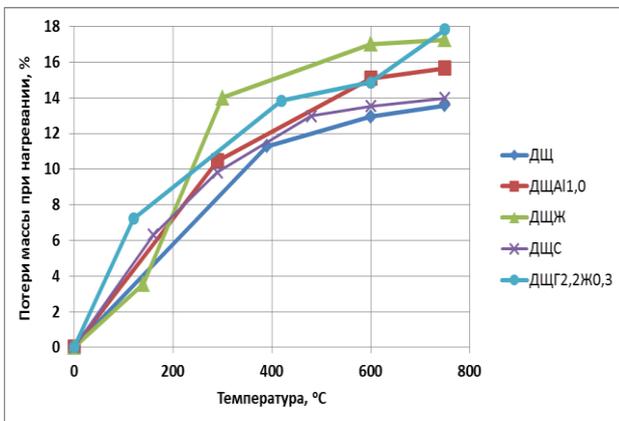


Рисунок 3 – Расположение исследуемых составов стекла в диаграмме состояния системы  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$

стекол к системе  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (рисунок 3) и оценка их плавкости (рисунок 4) показали, что для получения пеностеклокристаллического материала по одностадийной технологии низкотемпературного вспенивания при температуре не более  $850^\circ C$  область выбранных составов сужается до состава ДЩ3, так как необходимое количество расплава (70 % и более) достигается уже при температуре  $760^\circ C$ .



**Рисунок 4– Кривые плавкости анализируемых составов стекол**



**Рисунок 5- Потери массы при нагревании исследуемых щелочидиатомитовых композиций**

Сопоставление данных термических исследований протекающих процессов в исследуемых композициях в режиме непрерывного разогрева (рисунок 5) и их плавкости (рисунок 4) позволили убедиться в потенциальной реакционной способности исследуемых шихт на основе композиций диатомитовой породы с едким натром на стадии силикато- и стеклообразования.

В частности, использование диатомита, имеющего в своем составе не менее 70 мас. % аморфной фазы в композициях с гидроксидом натрия обеспечивает: а) практически полную завершенность твердофазовых реакций силикатообразования (оцениваемую по величине  $[(\Delta m_{0-600°C} / \Delta m_{\text{общ}}) \cdot 100 \%$ ] за счет взаимодействия аморфной составляющей диатомитовой породы с едким натром; б) образование эвтектических расплавов при температуре 740 °С и плавление силикатов натрия при температуре 780 °С.

На основании выбранного химического состава стекла (состав ДЩ3) проводился расчет компонентного состава композиций «диатомит – едкий натр» в комбинации с газообразующими добавками для получения гранулята (таблица 3) и определялся их химический состав (таблица 4).

Важнейшим условием получения любого вспененного силикатного материала является создание оптимальных условий для совпадения его пиропластического состояния с газовыделением из сформованного полуфабриката.

Для интенсификации процессов газовыделения в сформованном гранулированном полуфабрикате, помимо присутствия в диатомите собственных газообразующих примесей (наличием в качестве основного порообразующего минерала водной опаловидной разновидности аморфного кремнезема и структурнопористой воды) дополнительно вводились в шихту газообразующие компоненты. Термический анализ используемых в работе газообразователей (алюминиевая пудра, технический углерод, глицерин, жидкое стекло и их смеси) свидетельствует в пользу глицерина как наиболее эффективного порообразующего компонента из рассматриваемых добавок, поскольку он полностью разлагается без остатка с выделением газообразных продуктов уже при температуре 200-250°С.

Таблица 3 — Компонентный состав исследуемых композиций диатомитовой породы и твердого гидроксида натрия с добавками газообразователей, мас. %

Шифр шихт	Состав шихт, мас. %					
	основные компоненты		добавка газообразователя (сверх 100)			
	диатомит	едкий натр гранулированный	сажа	алюминиевая пудра	жидкое стекло	глицерин
<i>Шихта «диатомит-гидроксид натрия» без газообразователей</i>						
ДЩ	83	17	-	-	-	-
<i>Шихта «диатомит-гидроксид натрия» с газообразователями</i>						
ДЩС	83	17	0,35	-	-	-
ДЩAl <sub>1,0</sub>	83	17	-	1,0	-	-
ДЩAl <sub>0,7</sub>	83	17	-	0,7	-	-
ДЩAl <sub>0,5</sub>	83	17	-	0,5	-	-
ДЩЖ	83	17	-	-	1,0	-
ДЩГ <sub>2,2</sub>	83	17	-	-	-	2,2
<i>Шихта «диатомит-гидроксид натрия» с добавкой комплексного газообразователя</i>						
ДЩГ <sub>5,0</sub> Ж <sub>0,3</sub>	83	17	-	-	0,3	5,0
ДЩГ <sub>4,4</sub> Ж <sub>0,3</sub>	83	17	-	-	0,3	4,4
ДЩГ <sub>3,9</sub> Ж <sub>0,3</sub>	83	17	-	-	0,3	3,9
ДЩГ <sub>3,3</sub> Ж <sub>0,3</sub>	83	17	-	-	0,3	3,3
ДЩГ <sub>2,8</sub> Ж <sub>0,3</sub>	83	17	-	-	0,3	2,8
ДЩГ <sub>2,2</sub> Ж <sub>0,3</sub>	83	17	-	-	0,3	2,2
ДЩГ <sub>1,7</sub> Ж <sub>0,3</sub>	83	17	-	-	0,3	1,7
ДЩГ <sub>1,1</sub> Ж <sub>0,3</sub>	83	17	-	-	0,3	1,1
ДЩГ <sub>0,6</sub> Ж <sub>0,3</sub>	83	17	-	-	0,3	0,6
ДЩГ <sub>2,2</sub> Ж <sub>0,8</sub>	83	17	-	-	0,8	2,2

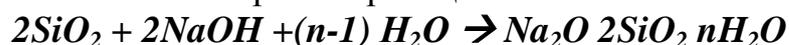
\* Условные обозначения в шифре составов здесь и далее: Д - диатомит, Щ – щелочь (едкий натр), Al – алюминиевая пудра, Г – глицерин, Ж – жидкое стекло, С – технический углерод (сажа)

Таблица 4 –Химический состав исследуемых шихт на основе композиций «диатомит – гидроксид натрия»

Шифр шихты	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>
ДЩ	77,26	12,69	5,72	1,97	1,18	0,54	0,36	0,23
ДЩЖ	77,82	13,10	4,04	2,17	1,23	0,54	0,34	0,22
ДЩAl	77,86	11,92	5,68	2,14	1,20	0,55	0,37	0,23
ДЩС	76,52	12,73	6,19	2,13	1,18	0,56	0,39	0,24
ДЩГЖ	77,01	12,74	5,69	2,12	1,20	0,60	0,38	0,23

Обработка температурно-временных условий осуществления процесса низкотемпературного термохимического вспенивания в одну стадию гранулированного материала из исследуемых шихт свидетельствует о том, что интенсивность процесса вспенивания в значительной степени зависит от последовательности введения компонентов шихты и ее гомогенности. Поэтому для обеспечения максимально возможного вспенивания (средний коэффициент вспенивания 3,5-4 и более) предлагается поэтапное приготовление шихты. На первом этапе подготовленный (высушенный и измельченный) диатомит увлажняется жидкой порообразующей смесью (суспензией газообразователя с водой) до влажности  $30 \pm 2,0$  мас. %, на втором этапе в увлажненную диатомитовую композицию вводится гидроксид натрия в виде твердого сухого гранулята. Такая последовательность загрузки позволяет, во-первых, равномерно распределить газообразователь в количествах 0,35 – 5 мас.% в объеме высокопористого тонкодисперсного диатомита, во-вторых, аккумулировать тепло, выделяемое при протекании процесса растворения каустика в шихте и в сформированной грануле, приводящего к их нагреву до  $80^\circ\text{C}$  и более.

Установлено, что саморазогрев до  $72 - 74^\circ\text{C}$  увлажненной шихты на основе композиций «диатомит – твердый гидроксид натрия» обеспечивает протекание физико-химических процессов уже на стадии приготовления шихты и ее гранулирования за счет взаимодействия щелочного компонента с аморфизированной кремнеземистой составляющей диатомитовой породы с образованием гелеобразных гидросиликатов натрия по реакции:



В случае шихты оптимального состава (83 мас.% диатомита и 17 мас.% твердого гидроксида натрия) в реакцию образования гидросиликатов натрия вступает до 24 мас.% аморфного кремнезема (из 63 % аморфного кремнезема, вносимого с диатомитом), что приводит к образованию гидродисиликатов натрия в количестве  $42 \pm 2$  мас.%. При этом содержание остаточного реакционноактивного аморфного кремнезема в приготовленной шихте, по сути, представляющей собой остаточный (непрореагировавший) диатомит, пропитанный коллоидным гидродисиликатом натрия, составляет  $35 \pm 1\%$ .

Повышение температуры нагрева гранулированного материала из исследуемых композиций до  $620 \pm 20^\circ\text{C}$  обуславливает протекание процессов *силикатообразования*, представляющих собой процессы образование дисиликата натрия ( $30 \pm 1$  мас.%) за счет дегидратации кристаллогидратов дисиликата натрия, образующихся из коллоидных гидросиликатов натрия на стадии сушки (до  $200^\circ\text{C}$ ) сформированных гранул.

Стадия *стеклообразования* при вспенивании гранулированного материала протекает постадийно: на первом этапе при температуре  $740^\circ\text{C}$  за счет плавления эвтектики происходит образование первичного расплава в количестве  $55 \pm 58\%$ . На втором этапе при температуре вспенивания  $800 - 850^\circ\text{C}$  растворение в первичном расплаве остаточного аморфного  $\text{SiO}_2$  и примесей из диатомита обуславливает образование натрийсиликатного расплава в количестве 85-88 мас.%, который при охлаждении гранулы затвердевает в виде стеклофазы.

Помимо аморфной стеклофазы в фазовом составе вспененного гранулированного материала рентгенографически диагностируется присутствие кристаллической фазы в виде остаточного кварца – 3 - 5% (из диатомита) и продуктов кристаллизации аморфного кремнезема (из диатомита) в форме кристобалита (10 – 11 мас.%).

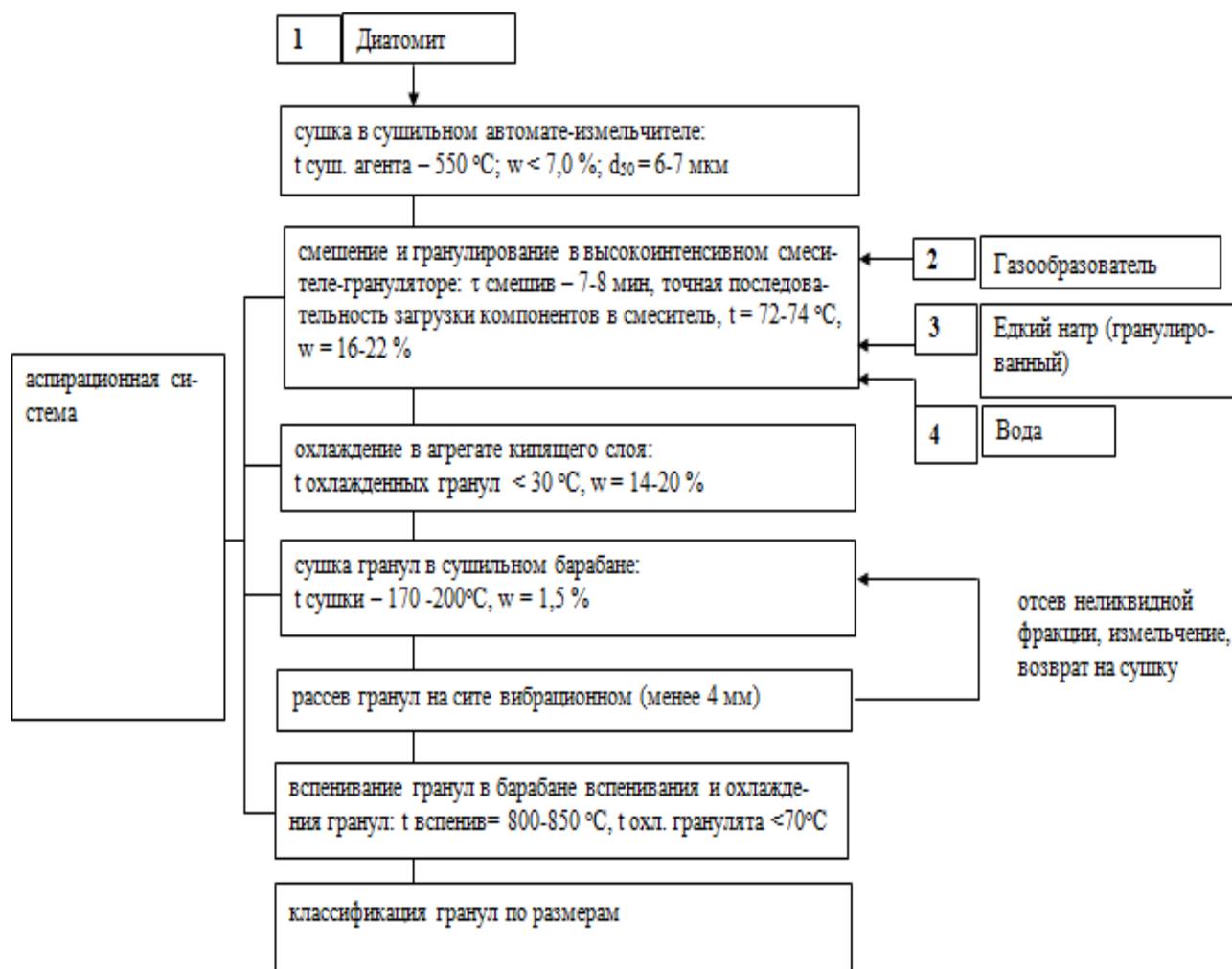
Таким образом, полученный вспененный материал на основе композиций «диатомит-гидроксид натрия» по фазовому составу представляет собой разновидность пеностеклокристаллического материала с содержанием стеклофазы в количестве 85 - 88 мас.% и с суммарным содержанием кристаллической фазы 13 – 16 мас.%.

**Четвертая глава** (*Отработка технологических параметров получения высокопористого стеклокристаллического материала по одностадийной технологии*) посвящена вопросам разработки технологии пеностеклокристаллического гранулята на основе диатомита и гидроксида натрия с температурой вспенивания гранулированного материала, не превышающей 850 °С.

Подготовка исходного сырья – одна из значимых стадий процесса получения пористого стеклокристаллического материала, причем имеет значение не только дисперсность сырья, форма частиц измельченного продукта, но и его исходная влажность. Необходимость предварительной сушки обводненного диатомита обусловлена трудностями, возникающими при приготовлении шихты и последующим ее гранулированием: трудности его измельчения, недостаточная дисперсность вследствие агломерации частиц, недостаточно гомогенное распределение газообразователя в диатомите. Поэтому в качестве способов подготовки диатомита в работе были опробованы *раздельная сушка* диатомита в сушильном барабане и в сушильном шкафу с последующим тонким помолом в шаровой мельнице. Для *совмещенной сушки* диатомита и его помола в одном агрегате в работе были использованы молотковая мельница тангенциальная ММТ; сушильный автомат-измельчитель 20А Atritor, сепарационная мельница LGM, роликовая мельница АWM, ударная мельница UPZ. Установлено, что наибольшую дисперсность имеет материал, полученный в агрегате 20А Atritor ( $d_{99}$  - 41–57 мкм в зависимости от условий диспергирования), а наименьшая – в молотковой мельнице тангенциальной ММТ ( $d_{99} > 100$  мкм).

Форма частиц продуктов измельчения диатомита влияет на величину их удельной поверхности, а именно при практически одинаковой его дисперсности, полученной в ударной мельнице UPZ и сушильном автомате-измельчителе 20А Atritor ( $d_{50}$  равный 6,5 и 6,3 мкм соответственно), удельная поверхность измельченного в этих агрегатах диатомита различается почти в два раза (1,2 и 2,6 м<sup>2</sup>/г).

Проведенные исследования по отработке рецептурно-технологических параметров процесса позволили определиться с технологической схемой получения высокопористого стеклогранулята (рисунок 6), согласно которой диатомит в исходном состоянии с карьерной (или складской) влажностью 47,0-52,0% поступает в сушильный автомат-измельчитель, в котором путем совместной сушки и измельчения происходит его подготовка в виде порошка с влажностью менее 7,0 % и дисперсностью  $d_{50} = 6-7$  мкм,  $d_{99} < 80$  мкм.



**Рисунок 6 – Технологическая схема получения гранулированного ПСКМ на основе композиции диатомита и гидроксида натрия**

Подготовленный диатомит (высушенный и измельченный) загружается в интенсивный смеситель-гранулятор, куда сначала подается жидкая порообразующая смесь (смесь газообразователя с водой), а затем едкий натр в виде твердого сухого гранулята. Для регулирования температуры смеси за счет экзотермического процесса растворения твердой щелочи в смесителе предусмотрена аспирационная система, которая выполняет двойную функцию: во-первых, не позволяет температуре смеси подниматься выше 72-74 °C для исключения возможности перегрева смесителя, во-вторых, обеспечивает удаление паров щелочного компонента.

После завершения процесса формирования гранулы опудриваются порошком диатомита и попадают в сушилку кипящего слоя для охлаждения до температуры не более 30 °C. Охлажденный гранулят сушится во вращающемся сушильном барабане при температуре не более 200 °C до конечной влажности не более 1,5 %. Введение в технологическую линию операции сушки сформованных гранул позволяет увеличить прочность гранул за счет протекания процессов частичного обезвоживания гидросиликатов натрия с переходом их в кристаллогидратные формы щелочного натрия. При этом выявлено, что скорость

охлаждения сформованных гранул не влияет на конечные характеристики готового продукта.

После сушки гранулят размером свыше 4 мм отсеивается и возвращается на досушку, прошедшие сквозь сито гранулы попадают в шнековый питатель, куда одновременно дозируется порошок каолина для предотвращения слипания гранул в результате процесса вспенивания. Вспенивание и охлаждение гранулята осуществляется во вращающейся барабанной печи косвенного газового или электрического нагрева, который позволяет регулировать температурный режим внутри печи и проводить щадящий режим вспенивания. Факел прямого нагрева для гранул мелкой фракции является непредсказуемым и опасным, поскольку в результате перегрева может возникнуть вероятность получения не фракционного продукта, а «сплошного» полотна. Температура вспенивания ограничивается 800-850 °С и является достаточной для протекания необходимых процессов стеклообразования в грануле при ее вспенивании. Одновременно в данной печи в необогреваемой зоне осуществляется процесс отжига вспененных гранул до температуры менее 70 °С. После охлаждения продукт подвергается классификации по фракциям.

Свойства стеклянной матрицы вспененного силикатного материала существенно зависят от тепловой истории материала и влияния на нее добавок газообразователя. От соотношения шихта/газообразователь будут зависеть конечные физико-механические свойства вспененного гранулята, форма, размер и характер распределение пор по размерам, что играет основополагающую роль в организации рациональной структуры готового продукта.

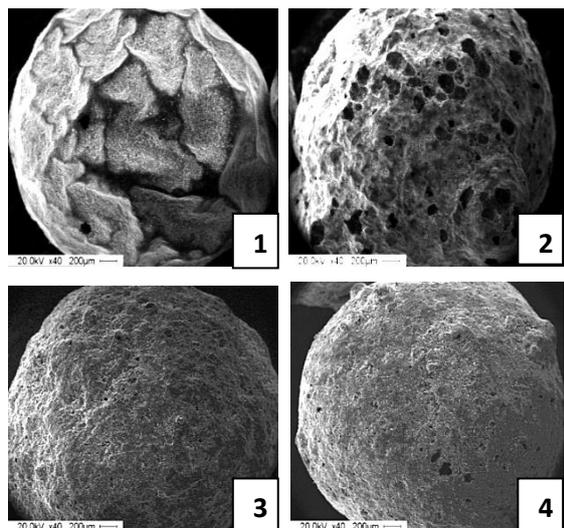
Установлено, что оптимальное количество алюминиевой пудры в качестве газообразователя является 0,7 мас. %, поскольку и плотность и теплопроводность ПСКМ уменьшаются на 3,0-4,0 %, при снижении добавки алюминиевой пудры с 1,0 до 0,7 мас. %, а механическая прочность сохраняется для фракции (1,0-2,0) мм - 1,6 МПа, для фракции (2,0-4,0) мм – 1,3 МПа.

В случае использования в качестве газообразователя глицерина или смеси его с раствором жидкого стекла установлено, что оптимальное количество добавки глицерина ограничивается 2,2 мас. %. Введением добавок жидкого стекла можно регулировать прочность при относительном сохранении показателей плотности, при этом оптимальное содержание жидкого стекла ограничивается 0,3 мас. % (для фракции (1,0-2,0) мм –  $\gamma = 230 \text{ кг/м}^3$ ,  $\sigma_{сж} = 1,6 \text{ МПа}$ ; для фракции (2,0-4,0) мм –  $\gamma = 210 \text{ кг/м}^3$ ,  $\sigma_{сж} = 1,5 \text{ МПа}$ ), поскольку увеличение содержания добавки жидкого стекла сверх 0,3% утяжеляет готовый продукт на 1,0-6,0 %.

Для подтверждения преимущества использования твердого едкого натра в составе стекольных шихт проводилось опробование использования в качестве щелочного компонента едкого натра в предварительно растворенном виде. Концентрация щелочного раствора составляла 35,7 %. Температура раствора едкого натра, вводимого в смесь газообразователя (алюминиевая пудра) с диатомитом, изменялась в пределах 47 - 58 °С. Сопоставительный анализ полученных результатов указывает на заметное ухудшение функциональных свойств (теплопроводности и насыпной плотности) гранулированного материала в слу-

чае введения щелочного компонента в растворенном виде: например, для фракции (1,0 - 2,0) мм насыпная масса возрастает с 290 до 340 кг/м<sup>3</sup>, а теплопроводность - с 0,089 до 0,096 Вт/м·К. Причем даже повышение температуры вспенивания вплоть до 870 °С не позволило обеспечить качественные показатели пеностеклокристаллического материала, достигаемые при использовании в смесях с диатомитом щелочного компонента в твердом виде (без предварительного растворения).

Применение электронной микроскопии позволило оценить состояние поверхности вспененного гранулированного материала и его пористой структуры (распределение пор по размерам, толщину перегородки, форму и размер пор, наличие кристаллической фазы и габитус ее частиц).



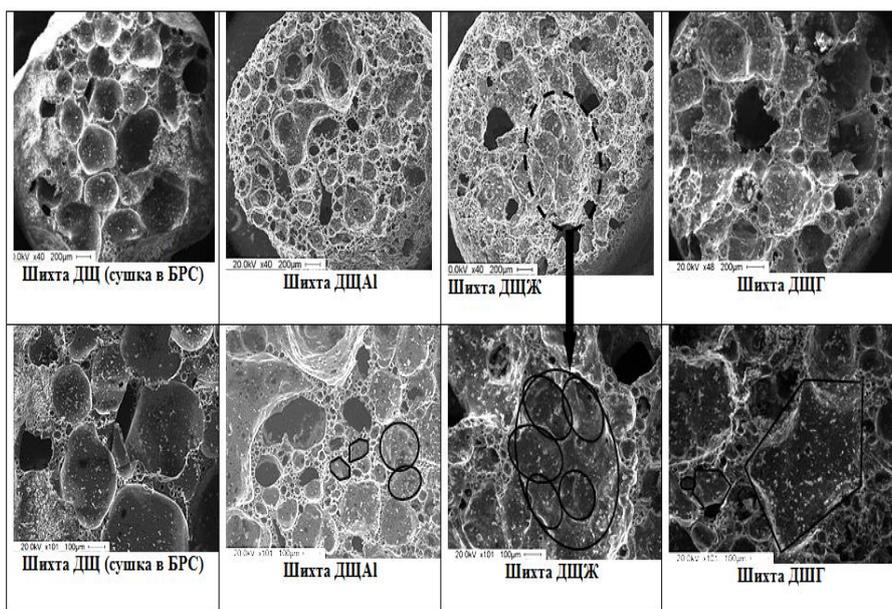
**Рисунок 7– Электронные микроснимки поверхности гранул (увеличение x 40):**  
**1 - из шихты ДЩ (сушка в БРС);**  
**2 –из ДЩА1; 3- ДЩЖ; 4 – из ДЩГЖ**

При небольших увеличениях (x 40) при анализе состояния поверхности гранул выявлено (рисунок 7), что в случае получения гранулы распылительной сушкой в башенном распылительном сушиле жидкотекучей композиции диатомита со щелочью без использования газообразователя (ДЩ) ее структура сложена отдельными разобщенными листоватыми пластинками, наслаивающимися друг на друга, что по всей вероятности является основной причиной ее низкой прочности после термической обработки (вспенивания).

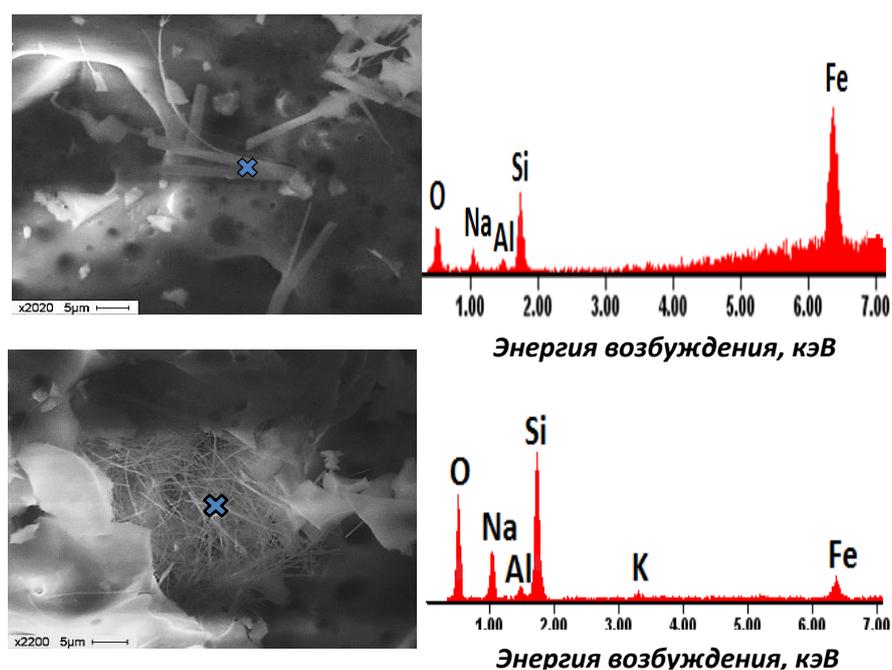
Поверхность гранулы на основе композиции диатомита со щелочью с добавкой алюминиевой пудры (ДЩА1) характеризуется открытой крупнопористой структурой со средним размером пор 100 – 200 мкм, в то время как гранулы с добавками жидкого стекла (ДЩЖ) и глицерина (ДЩГ) отличаются достаточно плотным (малопористым) состоянием поверхности.

Анализ состояния скола гранулированного материала показал, что в общем случае независимо от вида газообразующей добавки пористость гранул неоднородная, представленная порами разного размера – мелкими (до 10 мкм), крупными (200-600 мкм) и глубокими, пронизывающими толщу материала (рисунок 8). При этом более мелкопористая структура получается при использовании в качестве газообразователя алюминиевой пудры (ДЩА1). Края пор ровные, форма круглая и многогранная, средний размер варьируется от 10 до 100 мкм, отдельно встречаются поры от 200 до 600 мкм. При использовании жидкого стекла (ДЩЖ) в качестве газообразователя характер порообразования более сложный – внутри образовавшихся крупных пор формируются закрытые и открытые поры меньшего размера. Использование глицерина в качестве газообразователя (ДЩГ) позволяет говорить преимущественно о многогранной

форме пор в виде неправильного пяти- или шестиугольника. Края пор четко прослеживаются, поры закрытые, размер изменяется от 10 до 400 мкм



**Рисунок 8 - Электронные микроснимки скела гранулы из исследуемых шихт при x40 и x100**



**Рисунок 9 – Микроструктура и элементный состав волокнистых образований в ПСКМ**

Кроме того, на электронных микроснимках прослеживается присутствие стеклообразных образований неизомерического габитуса длиной от 5 мкм до 15 мкм (рисунок 9), что может быть обусловлено микронеоднородностью состава железонатрийсиликатного расплава, образующегося при ускоренном (12 – 15 мин) низкотемпературном (800 – 850°C) вспенивании композиций «диатомит - гидроксид натрия».

Оценка строения межпоровой перегородки свидетельствует о том, что между порами размером не более 10 мкм перегородка в грануляте из шихты ДЩГ (с глицерином) заметно толще, чем из шихты ДЩА1 (с использованием алюминиевой пудры), что может служить объяснением различия в механических свойствах пеностеклокристаллического материала.

В частности, например, при плотности гранулята из шихты ДЩГ 250-260 кг/м<sup>3</sup> прочность на сжатие составляет 2,1 МПа, тогда как у гранул из шихты состава ДЩА1 аналогичная прочность достигается только при плотности гранул 330-350 кг/м<sup>3</sup> (таблица 5).

Таблица 5 – Характеристика высокопористого стеклокристаллического гранулята

Шифр шихты	Температура вспенивания, °С	Фазовый состав, мас.%				Характеристика пористой структуры		Свойства	
		кристаллическая фаза			стеклофаза	размер пор, мкм	толщина межпоровой перегородки, мкм	насыпная масса, кг/см <sup>3</sup>	прочность, $\sigma_{сж.}$ , МПа
		кварц	кристобалит	суммарное					
ДЩ	800	3,5	11,0	14,5	85,5	400	1-2	290	0,9
ДЩЖ	800	3,5	10,0	13,5	86,5	50-800	2-3	290-300	2,1
ДЩА1	850	5,0	10,5	15,5	84,5	10-200	~ 10	300-350	2,1
ДЩС	800	2,5	10	12,5	87,5	не опр.			
ДЩГ	800	4,5	10	14,5	85,5	10-400	~ 10	250-260	2,1

**Пятая глава (Применение высокопористого гранулированного стеклокристаллического материала на основе диатомита)** посвящена вопросам практического применения ПСКМ, который рекомендуется к использованию в строительстве, как в виде самостоятельного пористого гранулированного материала для теплоизоляционных засыпок, так и в качестве заполнителя легких бетонов и сухих строительных смесей.

Поскольку разработанная технология вспененного стеклокристаллического материала базируется на использовании в композициях с диатомитовой породой щелочного компонента (едкого натра) и исключает высокотемпературные процессы варки стекла, в первую очередь при использовании такого силикатного материала необходимо оценить его стойкость во влажных средах в процессе службы.

Результаты определения водостойкости полученного ПСКМ (после обработки исследуемого ПСКМ и традиционного гранулированного пеностекла водной вытяжкой цемента (с рН 11,85) значения рН вытяжек понижаются до 10,38 в случае ПСКМ и до 9,30 для традиционного гранулированного пеностекла; потери массы гранул при кипячении составляют не более 1,7%; потери массы гранул при прокаливании – не более 0,25 %) свидетельствует о полном связывании щелочного компонента шихты в матрицу стекла и, как следствие, высокой стойкости вспененного материала к корродирующему действию воздушно-капельной воды (в случае использования ПСКМ в качестве теплоизоляционной засыпки) и стойкости к агрессивному действию цемента (при использовании ПСКМ в составах легких бетонов).

По морозостойкости гранулированный ПСКМ выдерживает испытания на морозостойкость в течение 15 циклов с потерей массы не более 1,6 мас. % (по ГОСТ 9757-90 потеря массы после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания не должна быть более 8,0 %).

Таблица 6 - Эксплуатационные свойства по фракциям гранулированного ПСКМ на основе диатомита и аналога гранулированного пеностекла DENNERT PORAVER

Фракционный состав, мм	Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup>	Теплопроводность, Вт/м·К	Механическая прочность, МПа
<b>гранулированный пеностеклокристаллический материал</b>			
4,0-8,0	180±20	0,068 <sup>+0,005</sup>	1,0-1,2
2,0-4,0	190±20	0,070 <sup>+0,005</sup>	1,2-1,4
1,0-2,0	230±30	0,073 <sup>+0,005</sup>	1,5-1,8
0,5-1,0	250±30	0,075 <sup>+0,005</sup>	1,8-2,2
0,25-0,5	310±50	0,077 <sup>+0,005</sup>	2,2-2,6
0,1-0,25	370±60	0,082 <sup>+0,005</sup>	2,6-3,0
<b>гранулированное пеностекло DENNERT PORAVER</b>			
4,0-8,0	180±20	0,070	1,2
2,0-4,0	190±20	0,070	1,4
1,0-2,0	230±30	0,070	1,6
0,5-1,0	270±30	0,080	2,0
0,25-0,5	340±50	0,080	2,6
0,1-0,25	460±60	0,090	2,8

Оценка свойств готового продукта по ГОСТ 9758-86 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ» (таблица 6) и сопоставление их со свойствами известного мирового аналога, свидетельствует о том, что полученный теплоизоляционный пеностеклокристаллический гранулированный материал по качеству (плотности, прочности и теплопроводности) не уступает лучшим зарубежным образцам, что позволяет рекомендовать его к использованию в качестве высокоэффективных теплоизоляционных засыпок (таблица 6).

Таблица 7 – Компонентные составы и свойства легкого бетона с наполнителем из гранулированного ПСКМ

Характеристики		Виды легкого бетона									
		400		450		500		550		600	
объемная масса бетона, кг/м <sup>3</sup>											
содержание цементной связки, мас. %		35	45	40	40	40	45	40	60	60	
<i>содержание гранулированного ПСКМ</i>											
раз-мер гра-нул, мм	4-8	20	15	20	20	20	30	30	20	30	30
	2-4	25	50	25	25	20	10	30	20	10	30
	1-2	30	25	30	30	40	40	10	30	40	10
	0,5-1	15	-	15	10	10	10	10	20	10	10
	0,25-0,5	10	10	10	15	10	10	20	10	10	20
<i>свойства легкого бетона</i>											
объемная масса, кг/м <sup>3</sup>		398	388	413	429	460	492	509	545	564	585
прочность на сжатие, МПа		1,1	1,4	1,5	1,7	1,5	1,7	2,1	2,9	2,7	2,5
теплопроводность, Вт/м·К		0,111	0,114	0,118	0,127	0,120	0,126	0,127	0,150	0,137	0,149

Выявленная стойкость разработанного ПСКМ к протеканию щелочно-силикатных реакций в композициях с цементом в качестве связующего компонента позволяет рекомендовать его к использованию в качестве высокоэффективного пористого неорганического заполнителя для легких бетонов (таблица 7).

Таким образом, варьированием соотношения между заполнителем и связующим компонентом (40 - 65 мас.% ПСКМ и 35 - 60 мас.% цемента) и гранулометрическим составом (от 0,25- 0,5 до 4- 8 мм) пеностеклокристаллического материала разработаны составы легкого бетона с плотностью от 400 до 600 кг/м<sup>3</sup>, прочностью до 3,0 МПа и теплопроводностью от 0,11 до 0,16 Вт/м•К.

### **ВЫВОДЫ**

1. Основными факторами, определяющими возможность получения эффективных пеностеклокристаллических материалов по одностадийной технологии методом низкотемпературного термохимического вспенивания являются использование в качестве щелочного компонента в твердом (гранулированном) виде, а в качестве кремнеземистого сырья - диатомитовой породы ввиду высокой природной дисперсности диатомита, его структурной пористости, присутствию в минералогическом составе породы более 73-75 мас. % реакционноактивной аморфной фазы в форме опала.

2. Разработанная низкотемпературная одностадийная технология вспененного стеклокристаллического гранулята на основе композиций диатомитовой породы с гидроксидом натрия включает операции подготовки диатомитовой породы путем совмещения сушки диатомита с его помолом (до размеров частиц  $d_{50}$  не менее 6-7 мкм), увлажнение диатомита водной суспензией газообразующего компонента в смесителе-грануляторе, введение в увлажненную смесь едкого натра (17 мас.%) в твердом виде, гранулирование смеси, охлаждение гранул до температуры не более 30 °С, сушку гранул при температуре не более 200 °С, вспенивание гранул при температуре 800-850 °С.

3. По фазовому составу гранулированный материал на основе композиций «диатомит-едкий натр», полученный по одностадийной технологии при температуре вспенивания 800-850 °С представляет собой разновидность пеностеклокристаллического материала с содержанием стеклофазы в количестве 85-88 мас.% и с суммарным содержанием кристаллической фазы кварцкристобалитового состава в количестве 13 – 16 мас.%.

4. Использование гидроксида натрия в твердом виде в композициях с диатомитовой породой (17 и 83 мас.% соответственно) позволяет подвести дополнительное тепло к системе на стадии смешивания и гранулирования компонентов шихты, что приводит к разогреву сырьевой смеси до температуры 72-74 °С за счет экзотермической реакции растворения едкого натра в воде. Это обеспечивает образование в шихте и в грануле гелеобразных гидросиликатов натрия в количестве  $42 \pm 2$  мас.% за счет взаимодействия аморфной составляющей диатомита со щелочью.

5. Процессы силикатообразования, протекающие при термообработке гранулированного материала из исследуемых композиций и представляющие

собой процессы образования дисиликата натрия ( $30\pm 1$  мас.%) за счет дегидратации коллоидных гидросиликатов натрия, полностью завершаются к температуре  $620\pm 20^\circ\text{C}$ .

4. Процессы стеклообразования при вспенивании гранулированного материала протекают в температурном интервале  $740 - 850^\circ\text{C}$  за счет образования первичного расплава в количестве  $55\pm 58\%$  при плавлении эвтектики ( $740^\circ\text{C}$ ) и растворения в первичном расплаве остаточного аморфного  $\text{SiO}_2$  и примесей из диатомита. Это в совокупности обуславливает образование натрийсиликатного расплава при вспенивании в количестве  $85-88$  мас.%, который при охлаждении гранулы затвердевает в виде стекла.

7. Гранулированный водостойкий пеностеклокристаллический материал с плотностью  $160-440$  кг/м<sup>2</sup>, прочностью  $1,0-3,0$  МПа, морозостойкостью более 15 циклов, теплопроводностью  $0,068-0,087$  Вт/м\*К перспективен для использования в качестве теплоизоляционных засыпок, а также как высокопористый наполнитель ( $40 - 65$  мас.%) в составах сухих строительных смесей и легких бетонов с плотностью от 400 до 600 кг/м<sup>3</sup>, прочностью до 3,0 МПа и теплопроводностью от 0,11 до 0,16 Вт/м\*К.

8. Одной из причин повышенной механической прочности вспененного стеклокристаллического гранулята на основе композиций диатомита с едким натром является формирование волокнистых стеклообразных образований длиной от 5 до 15 мкм, создающих армирующий каркас внутри поры и в межпоровых перегородках.

### **Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:**

#### ***Статьи в центральной печати:***

1. Вакалова Т.В. Карионова Н.П., Ревва И.Б., **Сеник Н.А.** Эффективные теплоизоляционные керамические материалы на основе диатомитовых пород и другого силикатного сырья // Новые огнеупоры. – 2010. - № 4, с.44.

2. Маневич В.Е., Никифоров Е.А., Субботин Р.К., **Сеник Н.А.**, Мешков А.В. Диатомит – кремнеземсодержащее сырье для стекольной промышленности // Стекло и керамика. – 2012. - №5, с. 34-37.

Manevich V.E, Subbotin R.K., Nikiforov E.A., **Senik N.A.**, Meshkov A.V. Diatomite — siliceous material for the glass industry // Glass and Ceramics. – 2012. – № 9, pp. 168-172.

3. **Сеник Н.А.**, Мешков А.В., Веницкий А.Л., Вакалова Т.В., Верещагин В.И. Получение высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания // Техника и технология силикатов. – 2012. - № 4. Том 19, с. 6-12.

#### ***Другие публикации:***

4. Вакалова Т.В., Ревва И.Б., **Сеник Н.А.**, Стрюков В.С. Теплоизоляционные керамические материалы с использованием природного вспученного сырья// Доклады 10 Юбилейной Всероссийской н-пр. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья. - Бийск: БТИ АлтГТУ, 2010.- с.140-143.

5. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Фетюхина Е.Г., **Сеник Н.А.** Диатомитовое сырье для стекольной промышленности. Технология стекла. Справочные материалы. Под. ред. Академика РАН П.Д. Саркисова, В.Е. Маневича, В.Ф. Солинова, К.Ю. Субботина. – 2012 г, с. 271-279.

6. Веницкий А.Л., Рябов Г.К., **Сеник Н.А.**, Мешков А.В., Коростелева Ю.А., Фетюхина Е.Г. Диатомит как перспективное сырье для получения пеностекла // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2012. – № 2. Том 8, с. 63-70.

7. **Сеник Н.А.**, Карионова Н.П., Стрюков В.С. Получение пористых керамических материалов на основе композиций «диатомит – вспученный вермикулит»/ Материалы 11 Всерос. конф. студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в 21 веке».- Томск, изд-во ТПУ, 2010. – с. 141- 143.

8. **Сеник Н.А.**, Карионова Н.П., Стрюков В.С. Возможности получения пористых керамических материалов на основе диатомитов и другого природного сырья/Труды 14 Межд. Симпозиума им. Академика М.А.Усова студентов и молодых ученых. – Томск: изд-во ТПУ, 2010.- с.487-489.

9. **Сеник Н.А.** Пористый гранулированный стеклокристаллический материал на основе диатомитовой породы. XVI Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященный 110-летию со дня рождения профессора, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Л.Л. Халфина и 40-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова. – ТПУ, 2 – 7 апреля 2012г, с. 673-675.

10. **Сеник Н.А.** Влияние дисперсности исходного кремнеземистого сырья на свойства пористого стеклокристаллического материала. XVI Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященный 110-летию со дня рождения профессора, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Л.Л. Халфина и 40-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова. – ТПУ, 2 – 7 апреля 2012г, с. 670-673.

11. **Сеник Н.А.** Получение гранулированного пеностекла термохимическим способом. XXI Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – ТПУ, 14-17 мая 2012 г., с.114-115.

12. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К., **Сеник Н.А.** и др. От пилотной установки к производственной линии: Выбор конструкции слоевого холодильника.- Ульяновск, 2011. – 5 с. – Деп. в ВИНТИ от 30.08.2011г., № 395-B2011.

13. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К., **Сеник Н.А.** и др. От пилотной установки к производственной линии: Выбор конструкции грохота. – Ульяновск, 2011. – 3 с. - Деп. в ВИНТИ от 30.08.2011г., № 396-B2011.

14. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К., **Сеник Н.А.** и др. Диатомит как сырье для производства легких нанопористых наполнителей и заполнителей.- Ульяновск, 2011. – 4 с. – Деп. в ВИНТИ от 30.08.2011г., № 397-B2011.