

На правах рукописи

КАЗЬМИНА ОЛЬГА ВИКТОРОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КРЕМНЕЗЕМИСТОГО И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Томск – 2010 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов
Национального исследовательского Томского политехнического
университета

Научный консультант:

Доктор технических наук, профессор
Верецагин В.И.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Минько Н.И.

Доктор технических наук, профессор
Бердов Г.И.

Доктор технических наук, профессор
Дерябин В.А.

Ведущая организация:

***Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева***

Защита состоится 21 декабря 2010 г. в ____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 в Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «_____» _____ 2010 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций
кандидат технических наук

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

При выполнении государственной программы энергосбережения производство и применение теплоизоляционных материалов является одним из важных аспектов. Наиболее безопасным и долговечным материалом, имеющим высокие теплоизоляционные свойства и ряд преимуществ перед другими видами строительных материалов, является пеностекло. В настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт в области его технологии. Производство пеностекла в России весьма ограничено и развивается медленно, что связано с проблемой исходного продукта – вторичного стеклобоя или специально сваренного стеклогранулята. Для обеспечения необходимой потребности в пеностекле вторичного стеклобоя в России недостаточно, а целенаправленная варка стекла увеличивает стоимость и без того относительно дорогого материала.

Актуальным является решение проблемы получения исходного продукта для получения пеностеклового материала – стеклогранулята по энергосберегающей технологии, минуя процесс варки стекла. Низкотемпературный способ получения гранулята ($< 950\text{ }^{\circ}\text{C}$) без применения стеклоплавильных агрегатов позволит значительно снизить энергетические затраты и вредные выбросы в атмосферу. В связи с этим особую актуальность приобретают вопросы расширения сырьевой базы для синтеза стеклогранулята за счет использования распространенного природного сырья и техногенных отходов, в том числе некондиционных для стекловарения сырьевых материалов.

Системное решение научных и практических задач определения базовых составов в силикатных и алюмосиликатных системах, выбор сырьевых компонентов, обеспечивающих протекание процессов силикато- и стеклообразования, и достижение необходимой однородности конечного продукта является определяющим в решении рассматриваемой проблемы.

Получение исходного гранулята при температурах ниже $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сочетании с приемами, направленными на управление структурой материала для изменения его механических свойств, является перспективным исследованием. Разработка составов и технологии получения пеностеклокристаллического материала, совмещающего теплоизоляционные и конструкционные возможности, расширяет номенклатуру строительных изделий и способствует решению проблемы создания теплоизоляционных материалов, отвечающих требованиям пожарной и экологической безопасности.

Работы, положенные в основу диссертации, выполнялись в рамках государственных научных и научно-технических программ: программа поддержки Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (гос. контракт № 3984p/5880 2005), конкурсной программы Федерального агентства по науке и инновациям (тема 5.334 Н.09 № госрегистрации 1.4.09), гранта Российского фонда фундаментальных

исследований (грант 09-03-12053-офм_м), 7 рамочной программы (FP7-NMP-2008-SMALL-2, CP-FP 228536-2 NEPHN), в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-1013г» (гос. контракт 02.740.11.0855).

Цель и задачи работы

Цель работы – установление физико – химических закономерностей получения пеностеклокристаллических материалов с повышенными прочностными характеристиками при плотности не более 370 кг/м^3 с использованием гранулята, синтезируемого при температурах ниже 950°C и содержащего кристаллическую фазу не более 25 мас. %.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установить закономерности получения пеностеклового материала на основе низкотемпературного стеклогранулята, минуя процесс стекла с использованием кремнеземистого и алюмосиликатного сырья.

2. Обоснование и экспериментальное определение факторов, обеспечивающих синтез стеклофазы по низкотемпературной технологии и разработка критериев оценки возможности использования кремнеземистого и алюмосиликатного сырья.

3. Исследование особенностей компактирования тонкодисперсных шихт на основе кремнеземистого, алюмосиликатного сырья, процессов силикато- и стеклообразования при их термообработке и закономерностей формирования фазового состава и структуры стеклогранулята.

4. Исследование физико-химических процессов формирования структуры гранулята и влияния технологических факторов на процесс вспенивания при получении мелкопористой однородной структуры пеноматериала.

5. Исследование фазового состава и структуры межпоровой перегородки и определение механической прочности материала от количества и размера кристаллической фазы.

6. На основе выявленных закономерностей разработать технологию производства пеностеклокристаллических материалов с повышенными прочностными характеристиками при плотности, не превышающей 370 кг/м^3 .

Объекты исследования – кремнеземистое и алюмосиликатное сырье природного или техногенного происхождения, включая отсеvy кварцевых песков, маршаллит, диатомит, опока, цеолит, перлит, золошлаковые отходы тепловых электростанций.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и свойств пеностеклокристаллических материалов.

Научная новизна заключается в том, что в работе определены физико-химические закономерности и методы управления процессами получения пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземистого и алюмосиликатного сырья.

1. Установлено, что вспенивание композиций стеклобоя с кристаллическим кварцем в количестве до 25 мас. % при температурах $830 \pm 20^\circ\text{C}$ происходит с коэффициентом вспенивания характерным для высоковспенивающихся составов ($K_v > 8$) и аналогичным для составов на основе стекла без добавок, что связано со стабилизацией вязкости в пределах $10^5 - 10^7$ дПа·с в температурном интервале вспенивания и является следствием взаимодействия кварца с аморфной матрицей и изменением ее структуры на границе с кристаллической фазой в пеностеклокристаллическом материале. При этом наблюдается расширение температурного интервала значений стабильной вязкости системы. Это определяет возможность получения исходного гранулята при температурах $850 - 950^\circ\text{C}$ с содержанием кристаллической фазы до 25 %.

2. Установлены области составов (содержание Na_2O от 16 до 19, CaO от 9 до 12 мас. %) в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, представляющих основу для получения исходного стеклогранулята при температурах ниже 950°C , с содержанием кристаллической фазы (кварца) от 4 до 23 %, что позволяет получать пеностеклокристаллический материал при вспенивании $830 \pm 20^\circ\text{C}$ из кремнеземистого сырья. Установлены области составов (содержание SiO_2 от 62 до 73, Al_2O_3 от 5 до 15 мас. %) в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, представляющих основу для получения исходного стеклогранулята при температурах ниже 900°C , с содержанием кристаллической фазы (полевые шпаты) до 25 %, что позволяет получать пеностеклокристаллические материалы при вспенивании $830 \pm 20^\circ\text{C}$ из алюмосиликатного сырья.

3. Реакционная способность кремнеземсодержащей шихты определяется содержанием аморфной составляющей SiO_2 в кремнеземистом компоненте и его дисперсностью. При использовании кристаллического высококремнеземистого сырья с дисперсностью 50 ± 10 мкм (отсевы кварцевого песка), необходима его предварительная активация путем совместного измельчения с кальцинированной содой при соотношении $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} - 70:30$ (по массе), что обеспечивает завершенность процессов силикатообразования при температуре 860°C . Установлено, что процессы силикато- и стеклообразования, приближаются при технических скоростях нагрева к равновесию при выполнении следующих условий: дисперсность основных компонентов менее 50 мкм, содержание SiO_2 не менее 80 мас. % для кремнеземистого сырья и не менее 60 % для алюмосиликатного сырья, обеспечение равномерности распределения компонентов шихты при ее компактировании.

4. Установлена зависимость физико-механических свойств пеностеклокристаллического материала от количества и размера кристаллической фазы. Повышение механической прочности по сравнению с пеностеклом обеспечивается при размерах кристаллической фазы менее 1 мкм. Влияние количества кристаллической фазы также зависит от ее размеров: для размера менее 1 мкм максимальная прочность достигается при количестве до 25 мас. %; при переходе от микро к наноразмеру (< 300 нм) при

5 – 7 мас. % с ростом размера кристаллической фазы до 10 мкм и более прочность материала уменьшается. Независимо от плотности и прочности сравниваемых пеностекольных материалов коэффициент их прочности ($K_{пр}$), представляющий отношение прочности образца к его плотности, изменяется незначительно и определяется видом исходного сырья: значение $K_{пр}$ пеностеклокристаллических материалов из кремнеземистого сырья 1,4, из алюмосиликатного сырья 1,3 соответственно. Пеностеклокристаллический материал независимо от исходного состава шихты и режимов термообработки характеризуется близкими значениями коэффициента ($K_{пр} \approx 1,3 - 1,4$), которые в среднем в 2 раза превышают $K_{пр}$ для пеностекла, получаемого на основе стеклобоя.

5. Установлено влияние окислительно–восстановительных характеристик исходного сырья и пенообразующей смеси, приготовленной на основе стеклогранулята, на потенциальную способность к вспениванию. По значению предложенного окислительного коэффициента (K_o) выделены три группы пенообразующей смеси: окислительная ($K_o < 25$), переходная окислительно–восстановительная ($25 < K_o < 110$) и восстановительная ($K_o > 110$). Оптимальным для вспенивания является окислительно–восстановительная группа. Направленное формирование макроструктуры пеностекольного материала с целью получения материала с высокой степенью однородности ($C_n < 10$) и предпочтительным размером пор и межпоровой перегородки (не более 1,4 мм и 60 мкм) достигается фазовым составом гранулята, окислительно–восстановительными характеристиками пенообразующей смеси при температурном режиме вспенивания, обеспечивающем вязкость $10^5 - 10^7$ дПа·с.

6. Установлено, что необходимая однородность пеностеклокристаллического материала обеспечивается дисперсностью основных исходных компонентов, реакционной способностью шихты и измельчением гранулята до удельной поверхности не менее $5000 \text{ см}^2/\text{г}$. Технологические этапы изготовления пеноматериала сопровождаются последовательными процессами изменения структурных превращений исходного сырья, промежуточного продукта (гранулята) и конечного изделия. Нагрев стеклогранулята до температур вспенивания и последующее его охлаждение приводит к перестройке структуры стекла, соответствующей $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому переходу кварца, зафиксированному, по рентгеновским измерениям, при температуре 875 К. Установлено присутствие в объеме стекловидной матрицы межпоровой перегородки пеноматериалов сферических элементов, отсутствующих в структуре пеностекла. Данные сфероиды со средним значением размеров 89 ± 12 нм и максимумом распределения на 60 нм отличаются от аморфной фазы повышенным содержанием SiO_2 .

Положения, выносимые на защиту

1. **Стабилизация** вязкости пиропластической массы, содержащей до 25 % кристаллической фазы, в температурном интервале вспенивания.

2. Повышение реакционной способности шихты на основе кристаллического высококремнеземистого сырья за счет предварительной активации путем совместного измельчения с кальцинированной содой.

3. Основы технологии получения низкотемпературного гранулята, являющегося исходным сырьем для пеностеклового материала из кремнеземистого и алюмосиликатного сырья.

4. Особенности структурных превращений кварца, сопровождающие процесс получения пеностеклокристаллического материала.

5. Зависимости физико-механических свойств пеностеклокристаллических материалов от количества и размера кристаллической фазы. Повышение прочности пеноматериала с уменьшением размера частиц кристаллической фазы от 1 мкм до 300 нм.

Практическая ценность работы

1. Разработаны составы и технология синтеза исходного гранулята при температурах менее 950 °С из кремнеземистого и алюмосиликатного сырья для получения пеностеклокристаллических материалов с температурой вспенивания $830 \pm 20^\circ\text{C}$.

2. Разработаны составы и технология блочных пеноматериалов с плотностью 180 – 340 кг/м³, прочностью 2,6 – 4,5 МПа, теплопроводностью 0,06 – 0,08 Вт/мК, водопоглощением не более 5 %, из гранулята, полученного при 900 – 950 °С на основе высокодисперсного кремнеземистого сырья (отсевы кварцевых песков, маршаллит, диатомит, опока).

3. Разработаны составы и технология гранулированного пеностеклокристаллического материала с плотностью 220 – 370 кг/м³, прочностью 2,8 – 4,8 МПа, теплопроводностью 0,07 – 0,09 Вт/мК, водопоглощением не более 7 %, из гранулята, полученного при 800 – 900 °С на основе алюмосиликатного сырья (цеолит, перлит, золошлаки ТЭЦ), по техническим характеристикам занимающего промежуточное положение между пеностеклом и керамзитом.

4. Предложены методики определения параметров технологии, фазового состава и свойств материала: определение температуры обработки шихты при получении гранулята; определение количества кристаллической фазы в стеклокристаллическом материале при выборе оптимального состава и режима термообработки шихты; определение температурного интервала размягчения гранулята и вязкости композиции.

Реализация результатов работы

Разработанная технология получения стеклогранулята на основе исходной шихты с использованием кремнеземистого и алюмосиликатного сырья для производства пеностеклокристаллических материалов прошла опробование в условиях опытно – промышленной электрической печи типа ПЭК – 8 в Сибирском Силикатном центре (г. Томск).

Технология производства пеностеклокристаллического материала способом непрерывной ленты предложена в качестве рабочей документации для проекта цеха пеностекла, организация которого планируется на базе

тонкодисперсных кварцевых песков, добываемых ГОК «Ильменит», в проекте строящегося завода флот – стекла (ОАО «ТЗПЛ», г. Томск).

Разработаны и предложены рекомендации по технологии получения гранулированного пеностеклокристаллического материала на основе перлитовой породы (перлит Хасынского месторождения), промышленное опробование на предприятии ООО «Мамонт» (г. Магадан).

Определены и предложены технологические параметры получения стеклогранулята на основе диатомита, опоки (г. Инза, «Инзинский комбинат»), золошлаковых отходов ТЭЦ (г. Томск) и маршаллита (г. Новосибирск) для производства пеностеклокристаллических материалов.

Апробация работы

Материалы диссертации представлены на конференциях регионального, всероссийского и международного уровня: Международная научно-техническая конференция по современным проблемам строительного материаловедения (Самара, 1995); Научно-практическая конференция, посвященной 100 летию ТПУ (Томск, 1996); Международная конференция по проблемам использования вторичного сырья и производства строительных материалов, (Новосибирск, 1996); Международная научно-практическая конференция «Технические науки, технологии и экономика» (Чита, 2001); Региональная научно-практическая конференция «Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2002); Научно-практическая конференция «Строительство и образование» (Екатеринбург, 2003); Международная научно-практическая конференция «Наука, технология и производство силикатных материалов» (Москва, 2003); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2004); Международная научная конференция «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2004, 2006); Международная научная конференция «Химия, химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008, 2010); международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии» (Томск 2006, 2007, 2008, 2010); Всероссийская научно-практической конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Белокуриха, 2007, 2008, 2009, 2010); Международная научно-практическая конференция «Высокотемпературные материалы и технологии в 21 веке» (Москва, 2008); Международный научный симпозиум им ак. Усова П.Е. «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010); Applied Particle Technology Proceedings of an International Seminar (Karlsruhe, Германия, 2009); 2010 Annual UK Review Meeting on Outdoor and Indoor Air Pollution Research (Cranfield University, Англия, 2010); Российско-Германский Форум «Nanophotonics and Nanomaterials» (Томск, 2010).

Публикации

По результатам проведенных исследований опубликовано 50 работ, в том числе 26 статей в рецензируемых журналах, 11 патентов.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 359 страницах машинописного текста, иллюстрирована 116 рисунками и 58 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 270 ссылок. Работа состоит из введения, шести глав, основных выводов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулирована цель, показаны научная новизна и практическая значимость работы, обозначены основные этапы исследования.

В первой главе (*Анализ современного состояния теории и практики производства пеностекла и других силикатных ячеистых материалов*) описываются состояние и перспективы развития производства пеностекла в современных условиях, приводится научный анализ проблем в области теории и практики ячеистых силикатных материалов.

Возможность создания пеноматериала, обладающего уникальными тепло- и звукоизоляционными свойствами, впервые была показана И.И. Китайгородским. Большой вклад в исследования внесли Л.М. Бутт, Т.Н. Кешишян, Б.К. Демидович, Ф. Шилл, Н.М. Павлушкин. Работы отечественных и зарубежных ученых различных школ, занимающихся в данной области в настоящее время, обширны: А.А. Кетов, Н.И. Минько, Н.М. Бобкова., В.Е. Маневич, В.А. Лотов, Л.К. Казанцева, А.И. Христофоров, Д.Р. Дамдинова, О.В.Пучка, А.И. Шутов, А. Steiner и др. В технологии пеностекла достигнут определенный прогресс, позволяющий выпускать плиты и блоки большого формата без применения форм, при значительно меньших энергозатратах. Однако в России промышленное производство пеностекла в масштабных объемах отсутствует. Главным образом это связано с проблемой вторичного стеклобоя, практика сбора и обогащения которого не может в полном объеме обеспечить развитие отрасли. Одним из путей решения данной проблемы является изменение технологического процесса, направленное на использование альтернативного стеклобоя сырья. Получение аналогов близких к пеностеклу путем низкотемпературного синтеза продукта, являющегося исходным сырьем с некоторым содержанием кристаллической фазы, позволит значительно расширить сырьевую базу за счет различного вида сырья.

На основании анализа сформулированы цели и задачи работы.

Вторая глава (*Характеристика исходных материалов и методология работы*) содержит описание характеристик объектов исследования и методической части работы, а также описание разработанных экспериментальных методик, позволяющих подобрать оптимальные составы и режимы обработки шихт для получения промежуточного продукта и материала на его основе (определение температуры размягчения исходной шихты и стеклокристаллического продукта; методика определения вязкости стеклокристаллического материала и содержания в нем кристаллической фазы; оценка прочности гранулированного пеностеклового материала).

Исследование исходных материалов и полученных на их основе пеностеклокристаллических образцов проводили с помощью следующих физико – химических методов: химический анализ; рентгенофазовый анализ, малоугловое рассеяние синхротронного рентгеновского излучения; ИК и Оже – спектроскопия; дифференциально – термический и термогравиметрический анализ; сканирующая электронная микроскопия; физико – механические методы испытаний; седиментационный анализ.

В работе для получения пеностеклокристаллического материала используется синтезируемый из природного и (или) техногенного сырья стеклогранулят, который в отличие от стеклобоя, представляет собой преимущественно аморфный продукт низкотемпературной обработки шихт ($< 950\text{ }^{\circ}\text{C}$) с присутствующей остаточной кристаллической фазой, содержание которой влияет на свойства готового изделия.

Для получения гранулята использованы различные виды сырья, такие как отсеvy кварцевого песка (Туганское месторождение), маршаллит (Елбашенское месторождение), диатомит, опока (Инзенское месторождение), цеолит (Сахаптинское месторождение), перлит (Хасынское месторождение) и золошлаковые отходы (ГРЭС г. Томска) (табл. 1). К кремнеземистому сырью отнесены материалы с содержанием SiO_2 более 80 % при количестве Al_2O_3 не превышающем 6 % ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 13$), к алюмосиликатному сырью – материалы с SiO_2 не менее 60 % и Al_2O_3 от 6 до 20 % ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 13$). Соотношение оксидов стеклообразователей в сырьевых материалах близко к таковому в силикатных и алюмосиликатных стеклах. По химическому составу кремнеземистое сырье отличается содержанием SiO_2 (83 – 98 мас. %) и кислотно – основным соотношением оксидов стеклообразователей к сумме основных оксидов, значение которого меняется от 549 (песок) до 13 (опока). Алюмосиликатное сырье представлено материалами с содержанием Al_2O_3 от 13 до 20 мас. %.

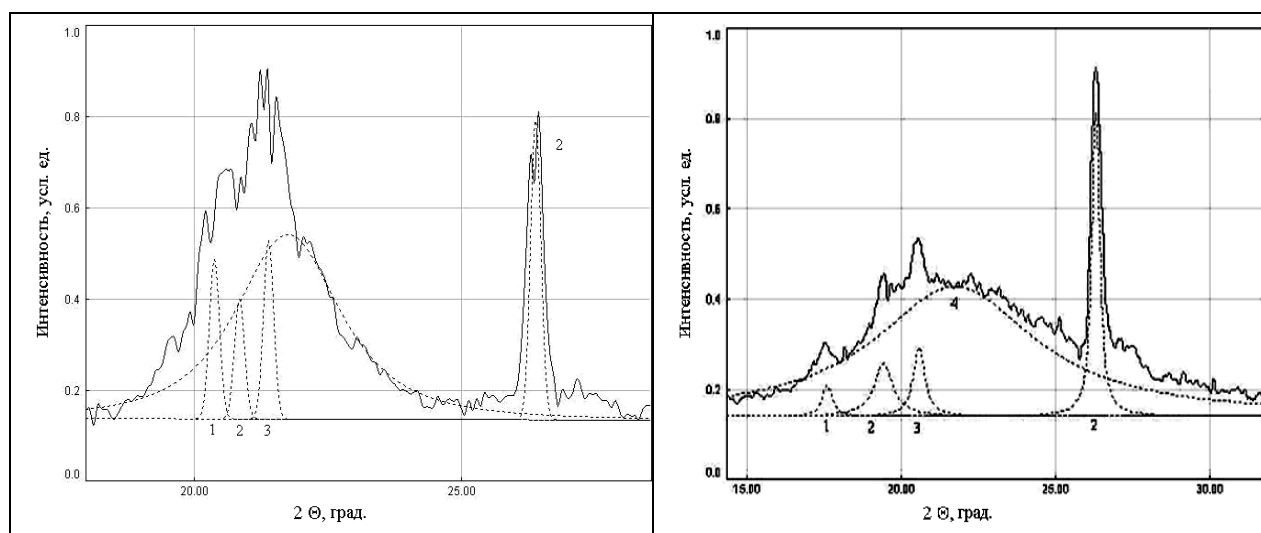
Таблица 1 – Химический состав исследуемого сырья

Сырьевой материал	Содержание оксидов, масс. %							Отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	$\Delta m_{\text{пр}}$	
<i>Кремнеземистое сырье</i>								
отсевы песка	98,15	0,67	0,09	0,07	0,02	—	0,94	146,5
маршаллит	95,7	2,1	0,27	1,0	0,4	—	0,53	45,6
диатомит	86,44	5,3	1,6	0,74	0,53	0,67	4,72	16,3
опока	83,00	5,25	2,72	2,05	1,47	0,8	4,71	15,8
<i>Алюмосиликатное сырье</i>								
цеолит	63,12	13,26	2,38	3,50	1,75	4,11	11,88	4,8
перлит	71,00	14,3	1,6	1,5		6,3	5,3	4,9
золошлак	62,9	19,9	6,1	3,6	2,6	3,9	—	3,2
содержание в золошлаке SO_3 и TiO_2 – 0,2 и 0,7 мас. % соответственно								

Физико – химические свойства сырьевых материалов определяются не только их химическим, но и минеральным, гранулометрическим составом. Присутствие аморфной составляющей SiO_2 в кремнеземистых породах создает предпосылки протекания процессов силикато- и стеклообразования при температурах близких к равновесным.

По данным РФА установлено, что диатомит и опока сложены преимущественно опал-кристобалит-тридимитовыми фазами, рефлексы которых перекрываются на дифрактограммах. Значения межплоскостных расстояний наиболее сильных линий модификаций кремнезема располагаются в достаточно узком интервале углов: α -кварц (0,426 нм) – 20,835 °; тридимит (0,4736; 3,84 нм) – 20,35, 23,143 °; кристобалит (0,404 нм) – 21,983 °; опал (0,408 нм) – 21,765 °. Модификации различных форм кремнезема образуют ряд чередующихся блоков от рентгеноаморфного опала до кристаллических кристобалита и тридимита.

По результатам сравнительной оценки фазового состава, кремнеземистое сырье разделено на кристаллическое (песок, маршаллит) и аморфное, в котором преобладающей фазой является аморфный опал (50 – 70 %) с некоторой примесью кристаллического кварца (до 10 –15 %) (рис. 1, табл. 2). Материалы расположены по мере увеличения в них содержания SiO_2 в кристаллической форме в следующем порядке: опока < диатомит < маршаллит < песок.



**Рисунок 1 – Фрагменты дифрактограмм опоки (слева) и диатомита (справа)
1 – тридимит, 2 – кварц, 3 – кристобалит, 4 – рентгеноаморфный опал**

По содержанию фракции предельного размера кремнеземистые сырье разделены на следующие группы: среднее (размер фракции 100 – 150 мкм), мелкое (100 – 50 мкм) и мельчайшее (50 и менее). Предельный размер фракции в 50 мкм выбран, исходя из того, что размер остаточных частиц кварца в готовом стеклокристаллическом изделии может приводить к созданию внутренних напряжений в структуре при размерах превышающих 10 – 40 мкм. Использование природных тонкодисперсных материалов

расширяет сырьевую базу для получения гранулята, так как классическое стекловарение основано на применении кремнеземистого сырья с размером фракции 0,1 – 0,5 мм.

Исследуемое алюмосиликатное сырье отличается от кремнеземистого не только относительно повышенным содержанием Al_2O_3 (отношение $SiO_2/Al_2O_3 < 5$), но и более высокими потерями при прокаливании, за исключением золошлаковых отходов, что обусловлено особенностями их минерального состава. Для технологии пеностекольных материалов значение имеют процессы выделения паров воды при термообработке цеолитов, структура которых представляет кристаллический трехмерный каркас, пронизанный крупными порами и каналами. Благодаря наличию полостей, порода в смеси с дополнительным газообразователем характеризуется высокой вспучиваемостью, что и нашло отражение в технологии теплоизоляционных пористых материалов на основе данного сырья.

Таблица 2 – Фазовый и гранулометрический состав кремнеземистого сырья

Кремнеземистый материал	Содержание фаз, объемные %			Гранулометрический состав*	
	Кристаллические формы кремнезема (кварц, тридимит, кристобалит)	Аморфный опал	Другие кристаллические фазы (в т.ч. глинистые)	Удельная поверхность $см^2/г$	Медиана, мкм
Диатомит	14	70	16	1892	20,2
Опока	13	57	30	1802	20,3
Маршаллит	95	–	5	1699	20,2
Отсевы песка	98	–	2	767	52,5
* – данные седиментационного анализа (весовой седиментометр ВС – 4)					

Перспективность использования перлитовой породы связана с присутствием в структуре вулканического стекла воды, определяющей процесс вспучивания при нагревании. Аморфность и тонкодисперсность (удельная поверхность 2017 $см^2/г$) исходного перлита являются предпосылкой для одностадийной технологии, где в качестве дополнительного газообразователя и флюса можно использовать карбонаты натрия, кальция или магния.

Целесообразность применения золошлаков обусловлена фазовым составом отходов, на рентгенограммах которого присутствует аморфное гало в виде размытого пика в области соответствующей максимуму отражения кварца (0,426 нм). По соотношению кислотных и основных оксидов исследуемые золошлаки относятся к кислым (модуль кислотности больше 1), по гидросиликатному и кремнеземистому модулю – к группе инертных топливных отходов, которые могут применяться в качестве сырья для производства кирпича, зольного гравия и техногенного грунта. Сравнительно высокое содержание оксидов железа обеспечивает относительно низкую

температуру размягчения минеральной составляющей угля и присутствие несгоревших угольных частиц в виде кокса и полукокса. По реакционной способности к вспучиванию алюмосиликатные материалы расположены в ряд: цеолитовые породы > перлит > золошлаковые отходы.

Дисперсное кремнеземистое и алюмосиликатное природное, а также техногенное сырье, учитывая их достаточные запасы, можно считать перспективным для изучения возможности применения в области теплоизоляционных материалов.

Методология работы построена на идее низкотемпературного синтеза стеклофазы и получении промежуточного продукта, являющегося исходным сырьем для пеностеклокристаллических материалов. На основании этого была составлена и реализована методологическая схема выполнения работы.

В третьей главе (Выбор химического состава стекол и определение требований к сырью и силикатному расплаву для получения гранулята при температурах 800 – 950 °С) представлены результаты исследований влияния кристаллической фазы на процессы вспенивания силикатного расплава, обоснован химический состав шихт систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{N}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для получения стеклогранулята, приведены результаты исследования влияния дисперсности компонентов шихты на процессы силикато- и стеклообразования, а также проведена оценка качества пригодности сырья для получения пеностекольных материалов при температурах 800 – 950 °С.

Предварительно на модельных составах оценивалось влияние количества и размера кристаллической фазы (кварц SiO_2 99,9 мас. %) на процесс вспенивания и свойства пеностекла. Модельная пенообразующая смесь готовилась на основе порошка промышленного стекла (удельная поверхность 5000 $\text{см}^2/\text{г}$) с введением кристаллического кварца (размер частиц 1 мкм), количество которого изменялось от 5 до 40 мас. %, в качестве газообразователя использовалась сажа. Образцы пенообразующей смеси прессовались без связки (1 МПа) и вспенивались при постоянных температурно-временных условиях. Установлено, что коэффициент вспенивания уменьшается в зависимости от количества введенного кварца от 10,5 – для образцов с 5 % SiO_2 , до минимального значения 3,7 – при 40 % содержании кристаллического кварца (рис. 2). При содержании кварца до 30 % пенообразующие смеси достаточно хорошо вспениваются с образованием равномерной мелкопористой структуры. Средняя плотность образцов увеличивается с ростом количества введенного кварца, при содержании которого свыше 25 % наблюдается снижение прочности образцов (кривая 3).

Формирование наноразмерной (< 100 нм) кристаллической фазы является известным способом повышения прочности материалов. В работе с учетом данных полученных на экспериментальных образцах пеностекла с кристаллической фазой размером 300 и 700 нм проводилась прогнозируемая оценка влияния размера частиц на прочность пеноматериала. Для этой цели математически описав форму экспериментальных зависимостей прочности

пенomатериала от количества микро – и наноразмерной кристаллической фазы построена цифровая модель поверхности (программа Surfer), связывающая следующие величины: x – размер частиц кристаллической фазы; y – объемная доля кристаллической фазы; z – прочность образцов. Результаты расчетов прочности, полученные методом интерполяции, представлены на рис. 3, на котором приведены три экспериментальных полюса прочности, свидетельствующие о смещении максимума прочности образцов пенomатериала с частицами кристаллической фазы малых (300 нм) размеров в область более низких концентраций (5 – 7 мас. %).

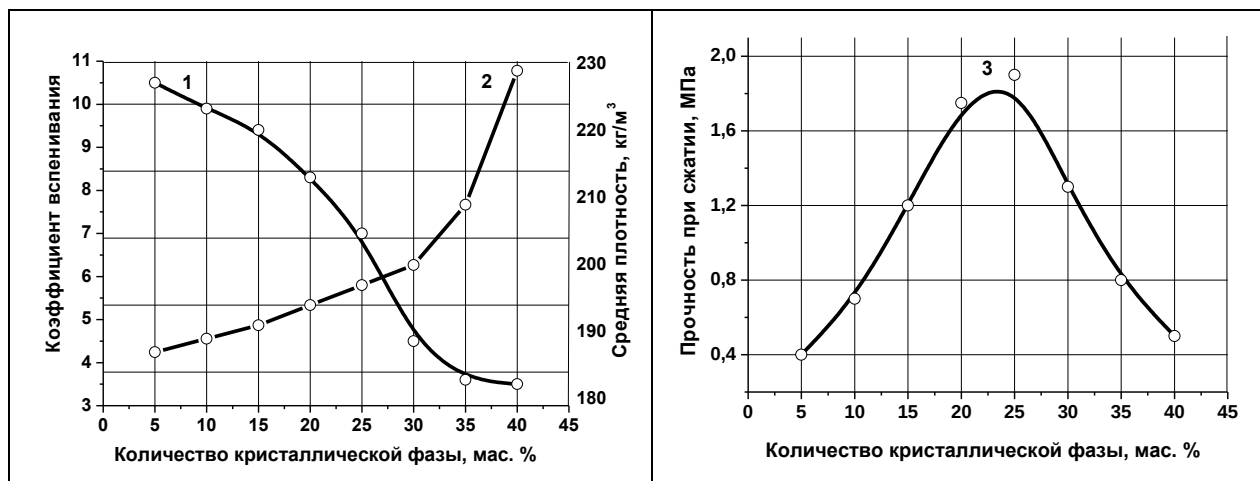
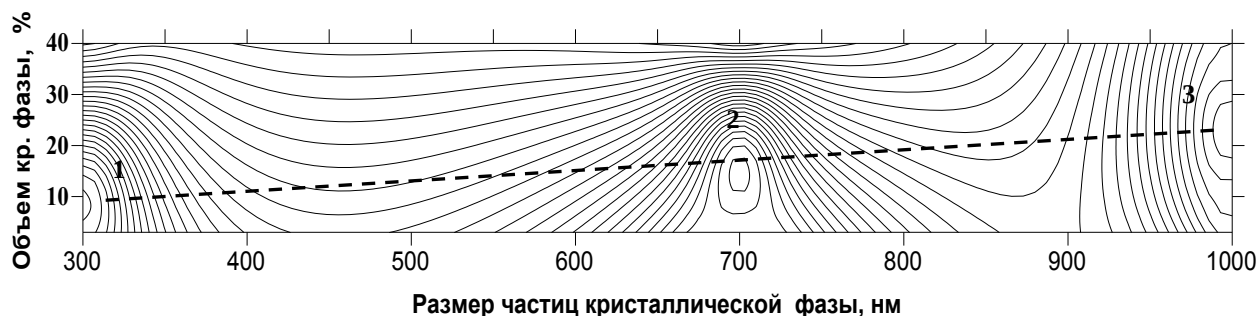


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента вспенивания (1), плотности (2) и прочности (3) образцов от количества, введенного в композицию кварца



**Рисунок 3 – Изолинии прочности пеностеклокристаллических материалов в зависимости от размера частиц кристаллической фазы:
1 – 3 МПа; 2 – 2,3 МПа; 3 – 1,8 МПа**

Анализ изменения интенсивности рентгеновской дифракции кварца для вспененных (при 850 °С) образцов модельных составов подтвердил протекание процесса растворения, которое наиболее активно наблюдается в случае 15 % количества введенного в композицию кварца. Свыше 25 % интенсивность дифракционных пиков не меняется, т.е. кварц перестает растворяться в расплаве, создавая концентраторы напряжений, уменьшающие прочность. Из полученных результатов следует, что при получении

пеностеклокристаллических материалов относительно небольшой плотности ($< 200 \text{ кг/м}^3$) и высокой прочности ($> 1,5 \text{ МПа}$) количество кристаллической фазы не должно превышать 25 % в случае размера частиц не более 1 мкм, и 10 % – для наноразмерных частиц (не более 400 нм).

Следующим этапом исследований явился выбор состава шихты для получения гранулята с температурой плавления не превышающей 950°C и содержанием кристаллической фазы не более 25 %. Под гранулятом в данном случае понимается синтезируемый при низких температурах ($< 900 - 950^\circ\text{C}$) стекловидный промежуточный продукт, являющийся исходным сырьем для пеностекла.

Химический состав гранулята приводился к трехкомпонентной системе, по диаграмме которой определялись величины температур плавления смесей и количество присутствующей при данной температуре твердой фазы. Первоначальный выбор области подходящих составов осуществлялся по диаграмме $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ для шихт на основе кремнеземистых составов с учетом модуля фактора связности (Y) и вязкости (M_v) стеклофазы, и по диаграмме $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с использованием коэффициента структуры аниона (KCA) и M_v – для стеклогранулята с применением алюмосиликатных материалов.

Установлено, что для получения стеклогранулята на кремнеземистом сырье при $T < 950^\circ\text{C}$ определяющим фактором, наряду с дисперсностью кремнеземистого компонента, является содержание в составе стеклофазы Na_2O в пределах 16 – 19 и CaO 9 – 12 мас. %, это соответствует достаточной вязкости ($M_v = 1,6 - 1,7$) и устойчивому стеклообразованию ($Y = 3,31 - 3,36$), при химической стойкости стекла не ниже 4 гидролитического класса.

Составы стеклогранулята на алюмосиликатном сырье, позволяющие получить гранулят при $T < 900^\circ\text{C}$, соответствуют оптимальным значениям коэффициента структуры аниона ($KCA = 2,2 - 3$) и модуля вязкости ($M_v = 1,8 - 2,2$), содержание в которых SiO_2 и Al_2O_3 меняется в пределах 62 – 73 и 5 – 15 % соответственно.

Таким образом, в качестве базовых пограничных составов стекла для получения гранулята из шихт на основе кремнеземистого и алюмосиликатного сырья выбраны следующие: $\text{SiO}_2 - 74, \text{CaO} - 5, \text{Na}_2\text{O} - 21$; $\text{SiO}_2 - 73, \text{CaO} - 11, \text{Na}_2\text{O} - 16$; и $\text{SiO}_2 - 73, \text{Al}_2\text{O}_3 - 5, \text{Na}_2\text{O} - 22$; $\text{SiO}_2 - 62, \text{Al}_2\text{O}_3 - 15, \text{Na}_2\text{O} - 23$ (мас. %). Концентрационные области составов, дающих не менее 75 % расплава, при температурах ниже 950°C показаны на рис. 4.

Пригодность кремнеземистого и алюмосиликатного сырья для синтеза гранулята с целью получения пеноматериалов определяется его химическим, фазовым и гранулометрическим составами. Кремнеземистые породы должны отвечать следующим требованиям: дисперсность $\leq 50 \text{ мкм}$, желательно присутствие SiO_2 в аморфной форме, содержание оксидов кремния не менее 83, алюминия не более 7, сумма щелочноземельных не более 13, железа не более 10 мас. %. Алюмосиликатные материалы должны соответствовать по содержанию оксидов – не более 25 % Al_2O_3 , не менее 60 % SiO_2 , оксидов

щелочноземельных и железа не более 10 мас. %. Дисперсность сырья также находится на уровне 50 мкм, и в случае несоответствия, что касается цеолитсодержащих пород и золошлаковых отходов, материал подлежит измельчению.

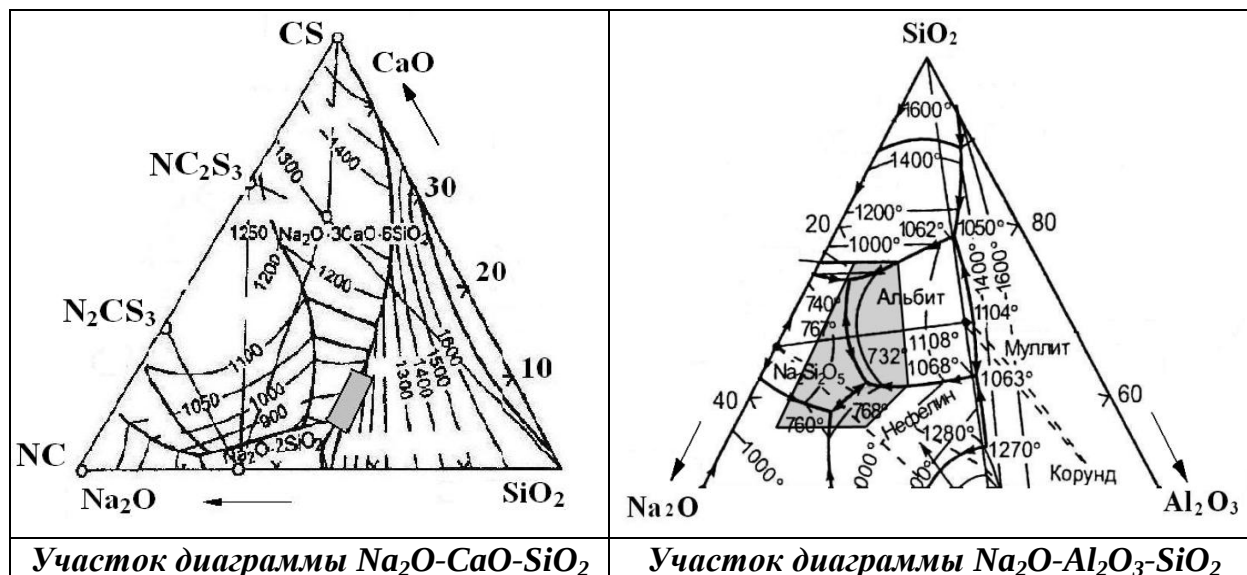


Рисунок 4 – Области диаграмм состояния, образующие не менее 75 % расплава, при температурах $\leq 950^\circ\text{C}$

Для повышения реакционной активности кварцевого песка, который является наиболее тугоплавким и инертным из исследуемых кремнеземистых материалов, проводились исследования механической поверхностной аморфизации кварцевых зерен путем механоактивации в вибрационной мельнице. Исследования методом ИК – спектроскопии позволили сделать вывод о наличии разорванных химических связей в активированном песке (появление полосы поглощения $3879,4\text{ см}^{-1}$), и как следствие о повышенной реакционной способности. Установлено, что термообработка шихты приготовленной путем введения на стадии смешивания компонентов продукта, полученного путем совместного виброизмельчения песка с кальцинированной содой при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 70/30$, позволяет существенно снизить содержание остаточного кварца в стеклогрануляте (при $T < 900^\circ\text{C}$) в 1,5 – 2 раза по сравнению с шихтами без активации.

В четвертой главе (Физико – химические процессы взаимодействия тонкодисперсных компонентов при подготовке и термической обработке шихт) представлены результаты исследования влияния состава шихты и способы ее подготовки, включая компактирование смеси, а также режим термообработки шихт на фазовый состав и свойства получаемого промежуточного продукта (стеклогранулята).

В табл. 4 приведен компонентный состав шихт, выбранных в соответствии с базовым содержанием основных оксидов рекомендуемых областей диаграмм состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (глава 3). Составы отличаются не только соотношением оксидов, но и природой

компонентов, что обуславливает специфику поведения смесей при подготовке и последующей термообработке при получении стеклогранулята.

Таблица 4 – Компонентный состав шихт для получения стеклогранулята на основе кремнеземистого и алюмосиликатного сырья

основной компонент	шихта на основе	обозначение шихт	состав шихты, масс. %			
			КС	сода	доломит	АС
кремнеземистое сырье (КС)	отсевов песка	ШП _т – 1	62	30	8	–
		ШП _т – 2	61	22	17	–
	маршаллита	ШМ – 1	63	30	7	–
		ШМ – 2	63	20	17	–
	диатомита	ШД – 1	67	27	6	–
		ШД – 2	66	18	16	–
	опоки	ШО – 1	68	28	4	–
		ШО – 2	68	17	15	–
алюмо-силикатное сырье (АС)	цеолита	ШЦ – 1	55	28	–	17
		ШЦ – 2	–	24	–	76
	перлита	ШП _р – 1	–	23	–	77
		ШП _р – 2	–	15	–	85
	золошлака	ШЗ – 1	50	25	–	25
		ШЗ – 2	20	25	–	55

Приведение областей варьирования химических составов шихт на основе кремнеземистого и алюмосиликатного сырья к тройной диаграмме КС – сода – доломит (АС) показывает, что двухкомпонентная шихта на основе алюмосиликатного сырья занимает относительно небольшую область, в то время как трехкомпонентная шихта позволяет изменять содержание алюмосиликатного компонента от 25 до 55 мас. %. Области составов с применением аморфного и кристаллического кремнезема примерно одинаковые и отличаются более высоким содержанием SiO₂ в случае аморфного компонента.

Важным технологическим этапом, определяющим стабильность, однородность и качество получаемого стекловидного продукта, является приготовление стекольной шихты, предусматривающее в качестве обязательной стадии уплотнение исходной смеси. Результаты опытов по гранулированию исследуемых шихт показали, что для исследуемых смесей можно рекомендовать только термогранулирование. При этом удельная поверхность шихты должна быть не более 15000 см²/г, выше которой наблюдается повышенное влагосодержание и снижение механической прочности сырых гранул.

Наиболее универсальным способом прессования тонкодисперсных материалов является технология брикетирования, позволяющая получать из порошковых материалов и их композиций отформованные брикеты требуемой плотности и прочности. Экспериментально установлена зависимость прочности брикетов от содержания в шихте соды и удельной

поверхности. С повышением в шихте Na_2CO_3 прочность брикетов во влажном состоянии увеличивается, что обусловлено увеличением образовавшихся кристаллогидратов карбоната натрия, определяющих жесткость каркаса брикетов. С увеличением удельной поверхности шихты свыше $4000 \text{ см}^2/\text{г}$ прочность свежесформованных брикетов снижается от 0,4 до 0,3 МПа при $20000 \text{ см}^2/\text{г}$. Рекомендовано уплотнение методом брикетирования при следующих показателях: давление прессования не более 15 МПа, влажность шихты в пределах 5 – 7 мас. %, удельная поверхность шихты не более $20000 \text{ см}^2/\text{г}$.



Рисунок 5 – Концентрационная диаграмма шихт на основе кремнеземистого (КС) и алюмосиликатного (АС) сырья для получения низкотемпературного стеклогранулята: А – область составов шихт в диаграмме КС – сода – доломит; Б – область составов шихт в диаграмме АС – КС – сода; В – область составов в диаграмме АС – сода

В процессе низкотемпературного синтеза стеклогранулята происходят твердофазные реакции взаимодействия компонентов и образование жидкой фазы за счет плавления эвтектик и силикатного расплава. Интенсивность протекания спекания определяется многими факторами, в т.ч. химическим и гранулометрическим составом шихты. Сравнивая между собой термограммы шихт на основе песка с различным соотношением соды и доломита (рис. 7), можно отметить, что хотя они и близки по присутствующим эндозффектам и потерям массы, шихта с более высоким содержанием доломита (ШП_т–2) обладает большей реакционной способностью. Доказательством является рассчитанная по потерям массы доля завершенности силикатообразования

при температуре 700 °С: для шихты ШП_Т-1 это значение составляет 23,5 %, в то время как для ШП_Т-2 значение 50,7 % (в 2,2 раза выше).

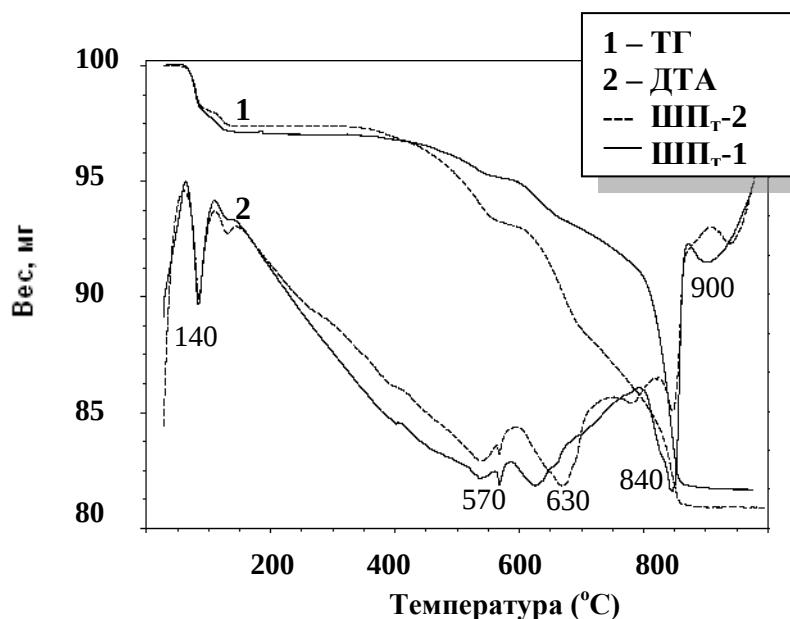


Рисунок 7 – Термограммы шихт на основе песка

Этот эффект сохраняется для других шихт с кремнеземистым сырьем, максимальные значения степени завершенности силикатообразования среди которых имеют шихты с соотношением соды и доломита в пределах 1,1 – 1,3 т.е смеси содержащие не менее 15 % доломита (табл. 5).

Вторым важным фактором, влияющим на реакционную способность шихты, является природа стеклообразующего компонента, максимальную активность проявляют шихты, имеющие в составе аморфный SiO_2 . По данным ТГ анализа наибольшие потери массы (29 %) наблюдаются у образцов шихты с диатомитом, в составе которого аморфного опаала 70 %, и с опокой (23 %), содержащего опаала на уровне 57 %, в то время как для шихты с песком потери составляют 18 %.

Технологические свойства стеклогранулята во многом зависят не только от состава исходной шихты, но и температурно – временного режима ее обработки. С целью определения оптимального режима термообработки и прогнозирования поведения шихт в процессе нагрева в зависимости от их состава предложена методика определения температурного интервала размягчения шихт для получения стеклогранулята. Согласно методике температуры размягчения шихт определяли с помощью специально изготовленной установки, позволяющей фиксировать величину погружения стержня в слой уплотненной шихты по мере ее размягчения. По величине температурного интервала, соответствующего интервалу размягчения, шихты условно разделены на две группы. Медленно размягчающиеся ($\Delta T \geq 110$ °С), для которых можно рекомендовать относительно высокую скорость подъема температуры в процессе термообработки шихты (18 °С/мин), и быстро размягчающиеся ($\Delta T < 110$ °С), которые необходимо обрабатывать

медленно (6 °С/мин), или корректировать состав шихты добавлением компонентов, увеличивающих вязкость расплава.

Таблица 5 – Температуры тепловых эффектов, протекающих в шихтах на основе кремнеземистого сырья, по данным ДТА

Процессы, протекающие в шихтах при нагреве	Температура тепловых эффектов (°С), протекающих в шихтах на основе кремнеземистого сырья							
	песок		маршаллит		диатомит		опока	
	ШП _Т -1	ШП _Т -2	ШМ-1	ШМ-2	ШД-1	ШД-2	ШО-1	ШО-2
Удаление адсорбционной воды	80	80	89	89	90	85	89	90
Разложение кристаллогидратов	140	140	133	–	123	125	–	–
Полиморфные превращения кварца	570	570	568	570	–	–	–	–
Плавление эвтектик различных составов	540; 630	540; 670	670; 819	781; 817	672; 789	641; 688	653	672
Плавление соды и силикатов	840; 900	850; 950	912	900	854	781	799	753
Соотношение в шихте соды и доломита	3,8	1,3	4,3	1,2	4,5	1,1	7	1,1
Степень завершенности силикатообразования, %	23,5	50,7	35,9	44,7	70	88,2	51,5	69,4
составы шихт приведены в табл. 4								

На основе анализа полученных зависимостей установлено, что:

- температура обработки шихт увеличивается с ростом количества SiO₂ и уменьшением содержания примесей в основном компоненте: с 800 °С для шихт на основе цеолита (SiO₂ – 63 %) до 885 °С для шихт с маршаллитом (SiO₂ – 95,7 %);

- температурный интервал размягчения шихт, увеличивается с ростом доли аморфной составляющей SiO₂ в кремнеземистом компоненте: с 185 °С для шихты на основе опоки до 85 °С – для шихт с маршаллитом;

- шихты, содержащие кремнеземистый компонент в кристаллической форме (маршаллит), относятся к группе быстро размягчающихся, а шихты, содержащие аморфный SiO₂ (диатомит, опока) – медленно размягчающихся, термообработку данных шихт рекомендуется проводить с относительно низкой скоростью нагрева (6 °С/мин) и высокой (18 °С/мин) соответственно;

- наименьшую температуру размягчения (790 °С) имеет двухкомпонентная шихта с цеолитом, относящаяся к группе медленно размягчающихся, что связано с особенностями его внутреннего строения, дополнительное введение маршаллита значительно уменьшает температурный интервал размягчения (с 140 до 95 °С).

Апробацию выбранных температурных режимов обработки шихт проводили в условиях опытно-промышленной печи конвейерного типа (ПЭК – 8), в результате чего был получен стеклогранулят (табл. 6). Температура

регулировалась по зонам нагрева автоматически и скоростью движения конвейерной ленты от 1 до 25 см/мин, что обеспечивало скорость прогрева шихты до 900 °С в среднем от 6 до 18 °С/мин соответственно.

**Таблица 6 – Характеристика стеклогранулята
на основе различных видов сырья**

Исходная шихта на основе материала		Расчетный состав стеклогранулята, мас. %				Температурный режим		Фазовый состав стеклогранулята, %	
		Na ₂ O	RO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T _{max} , °C	τ, мин.	кристалл.	стекло
<i>Кремнеземистое сырье</i>									
отсевы песка	ШП _т -1	21	5	73	1	930	75	16	84
	ШП _т -2	14	11	73	2	880	80	23	77
маршал- лит	ШМ-1	21	5	73	1	875	60	5	95
	ШМ-2	14	11	73	2	850	75	10	90
диатомит	ШД-1	20	5	71	4	830	15	4	96
	ШД-2	14	11	71	4	840	20	7	93
опока	ШО-1	20	5	71	4	810	45	6	94
	ШО-2	14	12	70	4	825	15	9	91
<i>Алюмосиликатное сырье</i>									
цеолит	ШЦ-1	24	2	70	4	800	30	19	81
	ШЦ-2	20	5	62	13	850	60	8	92
перлит	ШП _р -1	16,6	1,6	67,2	13 (1,6)	880	30	0	100
	ШП _р -2	21,6	1,4	63,3	12,2 (1,4)	800	45	0	100
золошлак	ШЗ-1	17,4	2,2	70,4	7 (3)	850	30	23	77
	ШЗ-2	19,1	3,5	57,7	13,3 (6,4)	815	35	20	80
В скобках указано содержание Fe _x O _y									

Стеклогранулят, синтезируемый на основе шихт различных составов, при различном температурном режиме, отличается друг от друга, как по фазовому составу, так и по форме, размеру остаточной и формирующейся кристаллической фазы. Установлено, что более высокое содержание кристаллической фазы наблюдается в продуктах, полученных на основе алюмосиликатного сырья, минимальное – на шихтах с использованием аморфного кремнезема. На рис. 8 представлены дифрактограммы стеклогранулята, полученного при термообработке шихт на основе маршаллита (а) и цеолита (б). Из них следует, что в обоих видах стеклогранулята присутствует β-кварц, рефлексы в области угла $2\Theta = 26.65^\circ$. На образце с использованием цеолита дополнительно присутствует анортит (CaO·Al₂O₃·2SiO₂), который образуется из продуктов разложения. Наблюдаемое на дифрактограммах гало свидетельствует об относительно высокой степени аморфности полученного стеклогранулята.

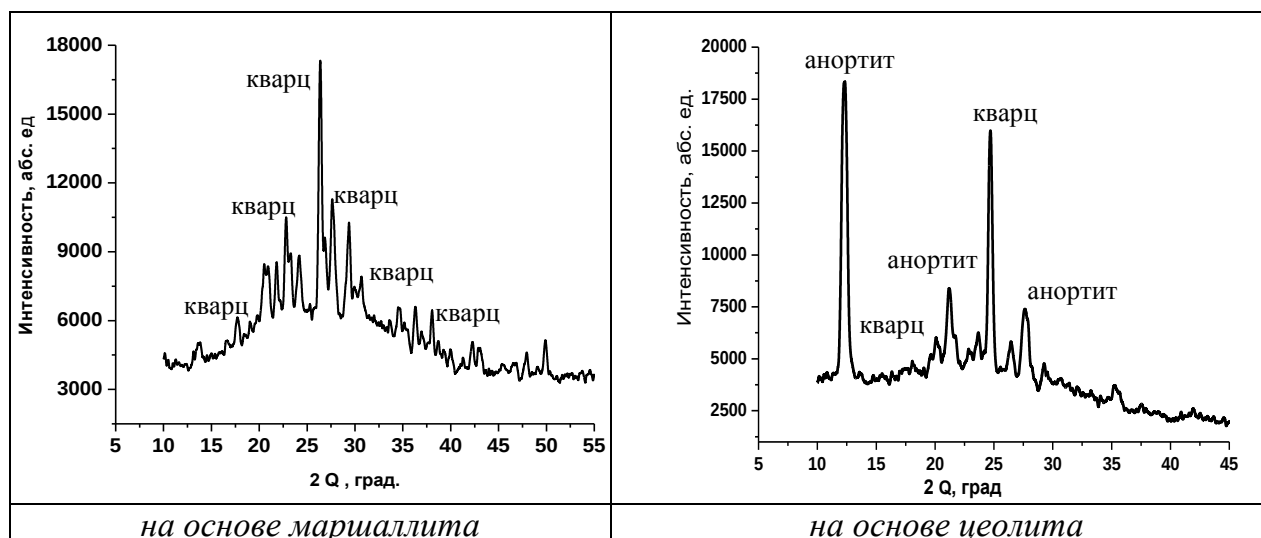


Рисунок – 8 Рентгеновские дифрактограммы стеклогранулята

Согласно данным электронно-микроскопическим снимкам зафиксированы отличия в размере и форме кристаллических включений стеклогранулята. Для образцов стеклогранулята на основе маршаллита форма кристаллитов близка к таблитчатой с размерами менее 1 мкм, для образцов на цеолите – форма кристаллитов в основном игольчатая, более крупных размеров – > 1 мкм (рис. 9).

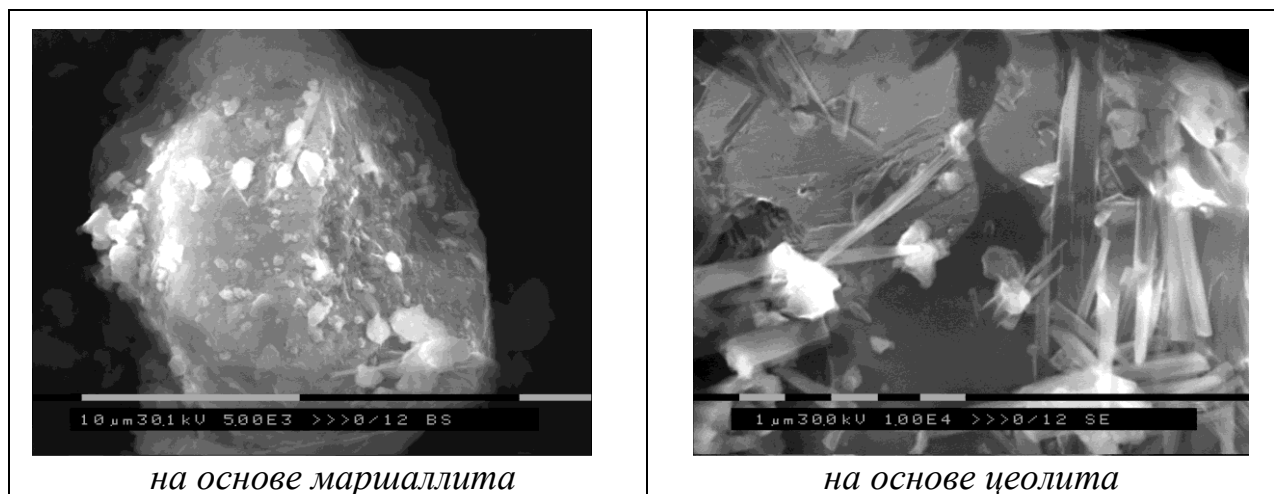


Рисунок – 9 Электронно-микроскопические снимки порошка стеклогранулята

Наиболее предпочтительными являются высококремнеземистые аморфные породы, приближающиеся по составу к силикатному стеклу, состоящему более чем на 70 % из аморфного SiO_2 . При этом необходимо учитывать известную склонность к кристаллизации силикатных стекол, содержащих оксиды железа, кальция, магния, при повторной термической обработке. Наличие в стеклогрануляте остаточной кристаллической фазы может способствовать кристаллизации, поэтому важно учитывать количественное соотношение кристаллической и аморфной фаз.

В пятой главе (Процессы вспенивания пенообразующих композиций на основе стеклогранулята и свойства пеностеклокристаллических материалов) приведены основные факторы, определяющие свойства пеностеклокристаллических материалов с учетом их химического и фазового состава, макро- и микроструктуры, включая характерный размер элементов структуры межпоровой перегородки. Представлены результаты исследования структуры межпоровой перегородки и установлены особенности механизма разрушения пеностекла и пеностеклокристаллических материалов, полученных на основе стеклобоя и стеклогранулята соответственно.

Важным технологическим аспектом при получении пеностеклольных материалов является оценка температурного интервала размягчения материала и значение вязкости расплава, образующегося в данный период. С целью определения зависимости вязкости стеклогранулята от состава и температуры по специально разработанной методике проведены исследования стеклогранулята различных составов, полученного с использованием двух видов сырья – кремнеземистого (на основе маршаллита) и алюмосиликатного (на основе цеолита), для сравнения получены данные для порошка тарного стекла промышленного состава.

Установлено, что при температурах пиропластического состояния вязкость стеклогранулята составляет $10^{6,5}$ и $10^{6,8}$ дПа·с соответственно для состава на цеолите с маршаллитом и на одном цеолите, т.е. находится на уровне значений вязкости характерных для стекла. По результатам, приведенным в табл. 7 видно, что наибольший коэффициент вспенивания (8,5) и наименьшую плотность (150 кг/м^3) имеет пеностекло на основе стеклобоя.

Таблица 7 – Характеристика вязкости стеклогранулята и стеклопорошка, свойства пеноматериалов, полученных на их основе

Обозначение состава и основного компонента	Значения логарифма вязкости при		Количество стеклофазы в стеклогрануляте, масс. %	Коэффициент вспенивания пенообразующей массы	Плотность вспененных гранул, кг/м^3
	800 °C	850 °C			
СГ–1 (маршаллит)	5,5	5,5	75	4,5	350
СГ–2 (цеолит)	6,0	5,7	94	5,2	180
Стекло ПТ	5,3	5,2	100	8,5	150
(СГ–1 и СГ–2) – стеклогранулят, полученный из шихт состава ШМ – 1 и ШЦ – 2 (табл. 4)					

По результатам количественной оценки вязкости стекла и стеклокристаллических композиций в температурном интервале вспенивания установлено, что значения вязкости стеклогранулята в интервале температур вспенивания (800–850 °C) выше по сравнению с вязкостью стекла, что связано с присутствием в стеклогрануляте остаточной кристаллической фазы (в виде SiO_2), повышающей вязкость композиции. При содержании в стеклогрануляте

стеклофазы менее 75 % ее вязкость зависит от соотношения кристаллической и стекловидной фаз, при содержании более 75 % – вязкость композиции определяется главным образом составом стеклофазы. Увеличение модуля вязкости стеклофазы стеклокристаллической композиции с 1,5 до 1,8 приводит к увеличению коэффициента вспенивания в интервале температур 800–850 °С с 4,5 до 8,5, что связано с более высоким содержанием оксида кремния в пеностекле, полученном из стеклобоя, по сравнению с пеноматериалом из гранулята.

Одним из основных факторов, влияющих на стадию вспенивания, являются redox – процессы, протекающие с изменением степени окисления элементов, участвующих в газообразовании. Направление окислительно-восстановительных реакций определяется температурным режимом обработки смеси, составом газовой среды, а также окислительно-восстановительными характеристиками пенообразующей смеси. Доминирующая роль в этом процессе принадлежит составу пенообразующей смеси, в котором формируется определенное соотношение окислителей и восстановителей.

Влияние данных факторов при получении пеностеклокристаллических материалов изучено недостаточно, поэтому в работе разработаны показатели, позволяющие оценить влияние состава исходной шихты на основе различного сырья и окислительно-восстановительных характеристик ее компонентов на процессы вспенивания при получении пеностекловых материалов.

Однородность макроструктуры вспененного образца предложено классифицировать по среднему размеру пор и введенному показателю степени неоднородности (C_n), значение которого рассчитывается по формуле (1).

$$C_n = \left| (C_{\max} \cdot m_k - C_{\min} \cdot m_m) / C_{\text{ср}} \cdot m_c \right| \cdot 100, \% \quad (1)$$

где, $C_{\max}$ – средний размер крупных пор, мм; $C_{\min}$ – средний размер мелких пор, мм; $C_{\text{ср}}$ – средний размер преобладающих пор, мм; m_k , m_m , m_c – количество крупных, мелких и преобладающих пор.

Результаты многочисленных экспериментов позволили предложить классификацию пеноматериалов по степени неоднородности их структуры. При этом условно выделено три типа структур: мелкопористая, имеющая средний размер пор $< 0,5$ мм, средне- и крупнопористая 1–3 мм и > 3 мм соответственно. Согласно полученным данным, пеноматериалы разделены на три группы: с высокооднородной структурой – $C_n < 10$ %; со средней степенью однородности – $C_n = 11 \div 20$ %; с неоднородной структурой – $C_n > 21$ %.

При исследовании процесса вспенивания оценивалось не только влияние состава шихты и окислительно-восстановительных характеристик ее компонентов, но и возможность получения материала с однородной мелкопористой структурой, имеющей средний размер пор не более 1,5 мм и плотностью не более 350 кг/м³. В качестве сравнительных показателей,

характеризующих процесс вспенивания шихт различных составов, предложены окислительный коэффициент и коэффициент эффективного вспенивания.

Коэффициент эффективного вспенивания (K_v) показывает степень увеличения объема образца в процессе термообработки при получении пористого материала с выбранными характеристиками структуры, а именно степени неоднородности не более 12, средним размером пор и межпоровой перегородки не более 1,5 мм и 60 мкм. Расчет коэффициента K_v проводится по формуле (2), методика его определения позволяет относительно быстро определить для шихты определенного состава оптимальный режим вспенивания.

$$K_v = (V_k - V_n) / V_n \quad (2)$$

где, V_k , V_n – объем вспененного и начального образца, мм³.

По результатам экспериментально полученных данных исследуемые пенообразующие смеси разделены по коэффициенту вспенивания на три группы: высоковспенивающиеся ($K_v \geq 8$), средневспенивающиеся ($K_v = 4 \div 7$), низковспенивающиеся ($K_v < 4$).

Окислительный коэффициент характеризует количественное соотношение окислителей и восстановителей в пенообразующей смеси и исходной стекольной шихте, с учетом их содержания и показателя химической потребности в кислороде (3).

$$K_o = (ХПК_{г} \times M_{г} + ХПК_o \times M_o) / (\sum ХПК_i \times M_i) \quad (3)$$

где, $ХПК_{г}$, o , i – химическая потребность в кислороде 100 гр. углеродсодержащего газообразователя, окислителя, i –го компонента исходной шихты, мг; $M_{г}$, o – количество газообразователя, окислителя в пенообразующей смеси, масс. %; M_i – количество i –го компонента в исходной шихте, масс. %.

На примере пенообразующих смесей, отличающихся значением $ХПК$ исходных шихт, полученных с добавлением 0,5 мас. % сажи при одинаковых условиях вспенивания (850 °С, выдержка 15 мин), установлено, что с увеличением $ХПК$ исходной шихты от 119 до 250 мг O_2 /100 гр. коэффициент вспенивания уменьшается с 5 до 1 (рис. 10, а). По результатам экспериментально полученной зависимости $K_v = f(K_o)$, пенообразующие смеси разделены на группы: окислительная ($K_o < 25$), переходная (окислительно–восстановительная) ($25 < K_o < 110$) и восстановительная ($K_o > 110$) (рис. 10, б).

Установлено, что для пенообразующих смесей переходной группы характерна однородная мелкопористая структура, в то время как для окислительных и восстановительных групп наблюдается высокая степень неоднородности структуры. Все пенообразующие смеси, полученные на основе гранулята с использованием природного кремнеземистого сырья, попадают в область оптимальных значений K_o .

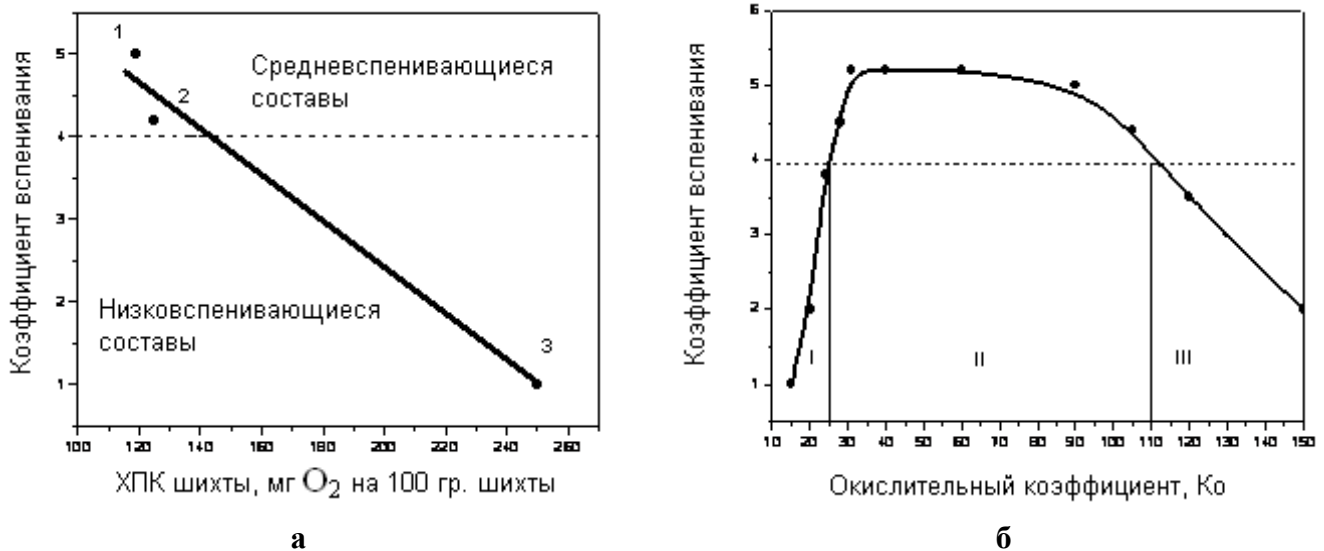


Рисунок 10 – Зависимость коэффициента вспенивания от ХПК исходной шихты (а) и окислительного коэффициента (б) пенообразующей смеси: I – окислительная область; II – переходная; III – восстановительная область. 1 – шихта ШМ – 1 (маршаллит); 2 – шихта стекла СЛ (стекло ламповое); 3 – шихта стекла КТ (стекло коричневое тарное)

Из анализа экспериментальных данных следует: O_2

- кристаллическая фаза стеклогранулята в количестве до 15 мас. % не оказывает отрицательного влияния на процессы вспенивания при получении пеностеклокристаллических материалов, все пенообразующие смеси, полученные на основе гранулята, относятся к группе средневспенивающихся с коэффициентом вспенивания более 4;

- с увеличением ХПК исходной шихты коэффициент вспенивания уменьшается, что необходимо учитывать при выборе оптимального соотношения окислителей и восстановителей пенообразующей смеси как при получении пеностеклокристаллических материалов, так и пеностекла на основе стеклобоя;

- оптимальными для вспенивания являются пенообразующие смеси, значение окислительного коэффициента которых находится в пределах 25 – 100, т.е. относящиеся к переходной окислительно-восстановительной группе;

- окислительные и восстановительные пенообразующие смеси, $K_o < 25$ и $K_o > 110$ соответственно, характеризуются низким коэффициентом вспенивания $K_v < 3$ и высокой степенью неоднородности, что требует корректировки состава путем изменения соотношения восстановителей и окислителей;

- макроструктура пеностеклокристаллических образцов, полученных на основе стеклогранулята кремнеземистых составов, характеризуется высокой степенью однородности ($C_n < 10$) и предпочтительными, для достаточной прочности и теплопроводности, размерами пор и межпоровой перегородки (не более 1,5 мм и 60 мкм), что позволяет получить материал с плотностью не более 300 кг/м³.

Улучшение эксплуатационных свойств пеноматериала, содержащего стекло, можно добиться как за счет изменения макроструктуры пористого материала, так и микроструктуры межпоровой перегородки. С целью сравнительного анализа структуры промышленного пеностекла и образцов пеностекло-кристаллического материала, полученного из стеклогранулята, проведены исследования фазового состава и структуры перегородки.

На электронно-микроскопических снимках межпоровой перегородки пеностеклокристаллического материала (рис. 11) хорошо видны сферические элементы размерами от 60 до 160 нм. Такие структурные элементы не обнаруживаются в межпоровых перегородках пеностекла. Данные сфероиды со средним значением размеров 89 ± 12 нм и максимумом распределения на 60 нм (рис. 12) отличаются от аморфной фазы повышенным содержанием SiO_2 . Из рисунка видно, что гистограмма не симметрична и не может быть описана нормальным распределением.

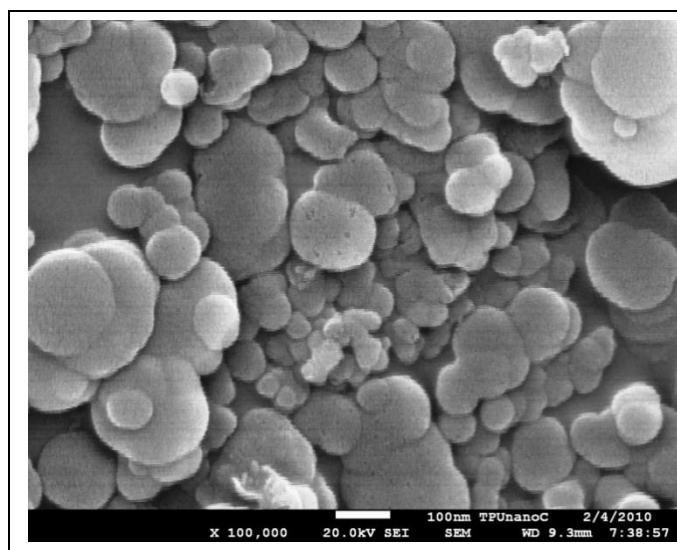


Рисунок 11 – Электронно – микроскопический снимок пеностеклокристаллического материала

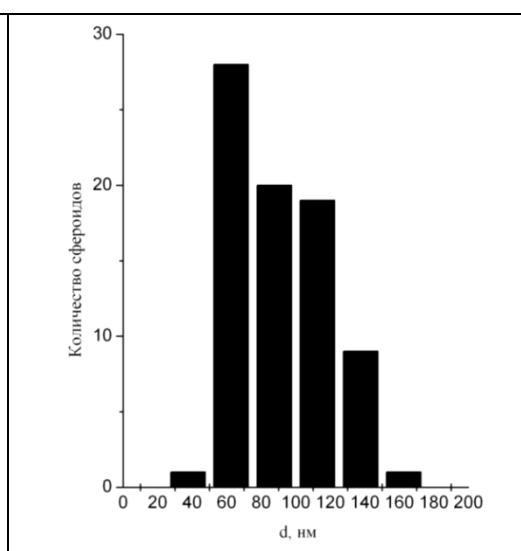


Рисунок 12 – Распределение сфероидов по размерам, по данным электронной микроскопии

Образование сфероидов можно объяснить растворением кварца в стекловидной матрице в процессе вспенивания пенообразующей шихты на основе гранулята, содержащего кристаллический кварц, что подтверждается рентгеновским анализом. Регистрация дифракционных спектров α – кварца ($d = 0,334$ нм), которая велась в ходе нагрева образца стеклогранулята с использованием высокотемпературной камеры в области 773, 873, 973, 1073, 1173, 1273 К с выдержкой 20 минут, показала, что интенсивность дифракционных максимумов изменяется нелинейно и проходя через максимум при 900 К плавно уменьшается, что свидетельствует об уменьшении доли кристаллической фазы (рис. 13).

Формирование ячеистой структуры пеностекла происходит на стадии нагрева пенообразующей смеси, выдержки при максимальной температуре

(800 – 850 °C) и последующего постепенного охлаждения с целью фиксации пены и снятия возникающих в материале напряжений. В связи с этим исследовали поведение гранулята при его охлаждении после нагрева.

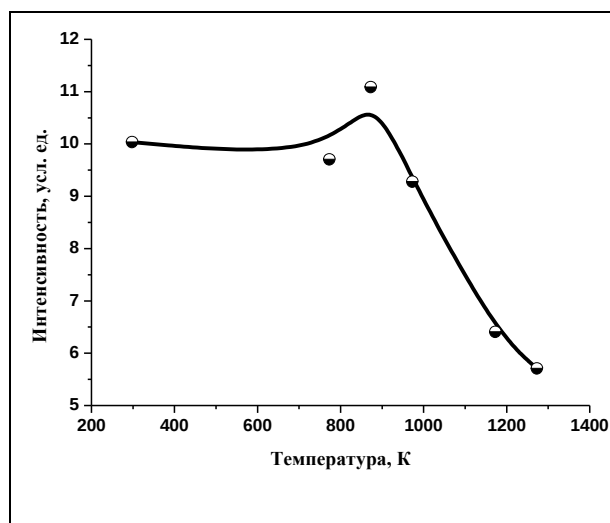


Рисунок 13 – Зависимость интенсивности α -кварца гранулята от температуры при нагревании

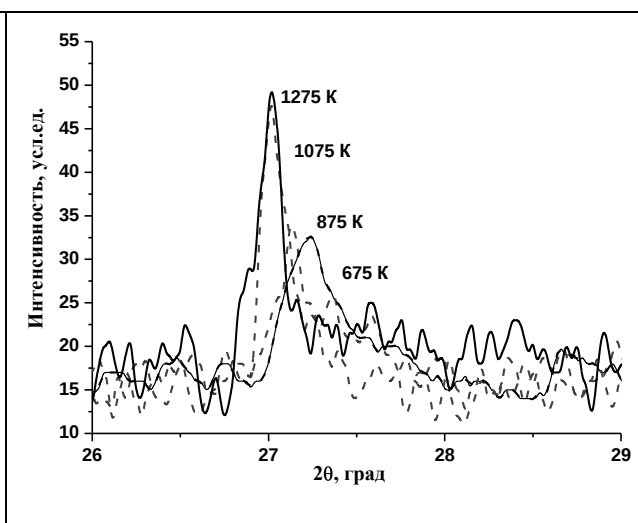


Рисунок 14 – Участок рентгеновской дифрактограммы стеклогранулята при охлаждении

Установлено, что при снижении температуры гранулята с 1275 до 675 К наблюдаются процессы $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода SiO_2 в аморфной матрице, о чем свидетельствует вид дифракционных рефлексов, представленный на рис. 14. При температурах 1275 – 875 К рефлексы имеют малую полуширину, большую интенсивность и хорошо описываются распределением Гаусса. При низких температурах форма линий аномально уширена, а интенсивность мала.

Согласно литературным данным вблизи $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода SiO_2 возникает так называемая «несоразмерная» фаза с отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, которая проявляется в виде кластеров. Для силикатных стекол элементарной пространственной группой является кремнекислородный тетраэдр, внутри которого расположен небольшой атом кремния. Тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ полимеризуется с другими, образуя системы, в которые входят ионы – модификаторы, имеющие с кислородом ионные связи. Экспериментальные данные позволили предположить, что нагрев гранулята до температур вспенивания и последующее охлаждение приводит к формированию перенасыщенного кремнеземом силикатного расплава, обеспечивающего образование кластеров, которые могут возникать при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе, зафиксированном по рентгеновским измерениям при 875 К.

Для анализа структуры аморфной составляющей ПСКМ на наномасштабном уровне были проведены съемки образцов с использованием синхротронного рентгеновского излучения (СИ) в Сибирском центре синхротронного излучения (г. Новосибирск). Методом малоуглового рассеяния (МУР) показано, что в интервале дифракционных углов $0,1\text{--}1^\circ$

наблюдаются рефлексy, соответствующие структурным единицам – кластерам. На рисунке 15 стрелкой указано угловое положение рефлекса малоуглового рентгеновского рассеяния, соответствующего наноразмерным образованиям, которого нет на МУР пеностекла. На рис. 16 представлен тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (кластер), полученный методом компьютерного моделирования на основании соотношений атомных концентраций Si и O.

Кроме того, структурные отличия ПСКМ, полученного на основе стеклогранулята и пеностекла на основе стеклобоя, зафиксированы другими физико-химическими методами исследования.

По данным Оже-спектроскопии пеностекольных материалов, а также кристаллического кварца высокой степени чистоты (SiO_2 99,9 мас. %), установлено, что на спектрах исследуемых образцов присутствуют пики, соответствующие атомам кремния, углерода и кислорода, интенсивность и положение которых отличаются друг от друга. Соотношение Si и O в кварце соответствует стехиометрическому составу SiO_2 , который может быть описан оксидным тетраэдром. В случае пеностеклокристаллических материалов это соотношение стремится к стехиометрическому составу SiO_4 , что соответствует $[\text{SiO}_3]^{2-}$, это подтверждает ИК – спектроскопия.

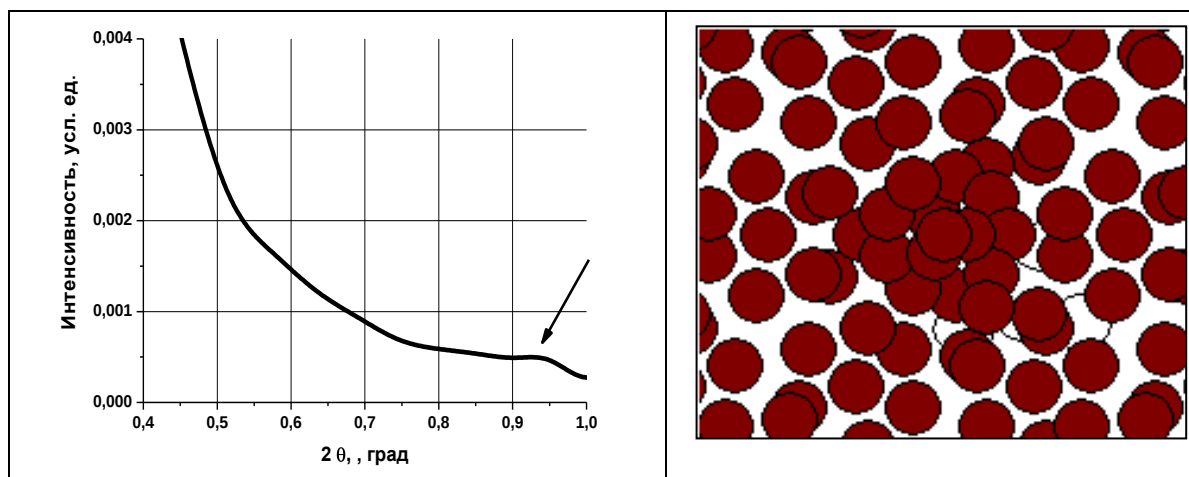


Рисунок 15 – Кривая МУР с малоугловым максимумом, соответствующим наноразмерным образованиям в ПСКМ **Рисунок 16 – Модель структуры кластера аморфной матрицы по данным малоуглового рассеяния**

Анализ ИК – спектров пеностекольных материалов (спектрометр Nicolet 5700, диапазон $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$) показал, что значительных отличий в области спектров, связанных с деформационными колебаниями концевых связей O–Si–O ($400 - 550 \text{ см}^{-1}$) и симметричными колебаниями мостиковых связей Si–O–Si в тетраэдрах ($550 - 750 \text{ см}^{-1}$) нет. Основные отличия проявляются в области характерной для группы $[\text{SiO}_3]^{2-}$ ($1250 - 800 \text{ см}^{-1}$). При переходе от аморфного кремнезема к пеностеклокристаллическим материалам наблюдается уменьшение пика $[\text{SiO}_3]^{2-}$ с двумя мостиковыми ионами кислорода (полоса с максимумом $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$). Доля немостиковой связи ($900 - 1000 \text{ см}^{-1}$) увеличивается при переходе от пеностекла к

пеностеклокристаллическим образцам с уменьшением интенсивности поглощения пиков от 80 до 60. Данное обстоятельство связано с более высоким содержанием в составе стеклофазы пеностеклокристаллического материала Na_2O , по сравнению с составом образца пеностекла, что приводит к уменьшению степени полимеризации сетки стекла.

В рассматриваемой области спектров образцов пеностеклокристаллического материала фиксируется появление новых линий 1249,6 и 862,3 см^{-1} , отсутствующих на ИК – спектрах пеностекла, относящихся к межатомным взаимодействиям Si–O. Новые полосы поглощения появляются также в области волновых чисел 2103 – 3620 см^{-1} , которые могут быть приписаны неассоциированным группам OH, либо комплексам типа Si – OH...O – Si. Наличие воды и силанольных групп на поверхности материала обнаруживается по двум характеристическим полосам поглощения 3200 см^{-1} и 1650 см^{-1} .

В работе предлагается следующая схема структурных превращений кварца при получении пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземистого сырья (рис. 17). Изначально в кремнеземистом компоненте шихты содержится высокое количество стеклообразователя ($\text{SiO}_2 > 80\%$). В других компонентах шихты присутствуют оксиды модификаторов ($\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3 < 20\%$) (рис. 17, *а*). При термообработке шихты ($T < 950\text{ }^\circ\text{C}$) формируется аморфный продукт (стеклогранулят) с присутствующей остаточной кристаллической фазой в виде кварца (стадия *б*). На второй стадии термообработки – в процессе вспенивания в аморфной составляющей образуются области ближнего порядка в виде кластеров, представляющих плотноупакованную микрообласть стеклообразной структуры, окруженных менее плотной матрицей (стадия *с*). Остаточный кварц частично растворяется и переходит в аморфное состояние, а большая его часть трансформируется в наноразмерные структурные элементы – сфероиды.



Рисунок 17 – Схема структурных превращений кварца (SiO_2) при получении пеностеклокристаллических материалов из кремнеземистого сырья

Изменение структурных характеристик пеностекольных материалов различного состава определяет их физико-механические свойства. Исследование механической прочности образцов с использованием универсальной испытательной машины типа «Инстрон 1185» до полного разрушения с записью диаграммы деформации в автоматическом режиме, подтвердило это. На рис. 18 представлены деформационные зависимости для образцов пеностеклокристаллического материала, а также промышленного пеностекла и пеностекла, полученного на пилотной линии из стеклобоя, из которых видно, что характер кривых различен. Величина временного сопротивления пеностеклокристаллических образцов выше (в 2 – 3 раза) чем у пеностекла, что можно объяснить макроструктурой материала, а также составом и структурой аморфной составляющей межпоровой перегородки.

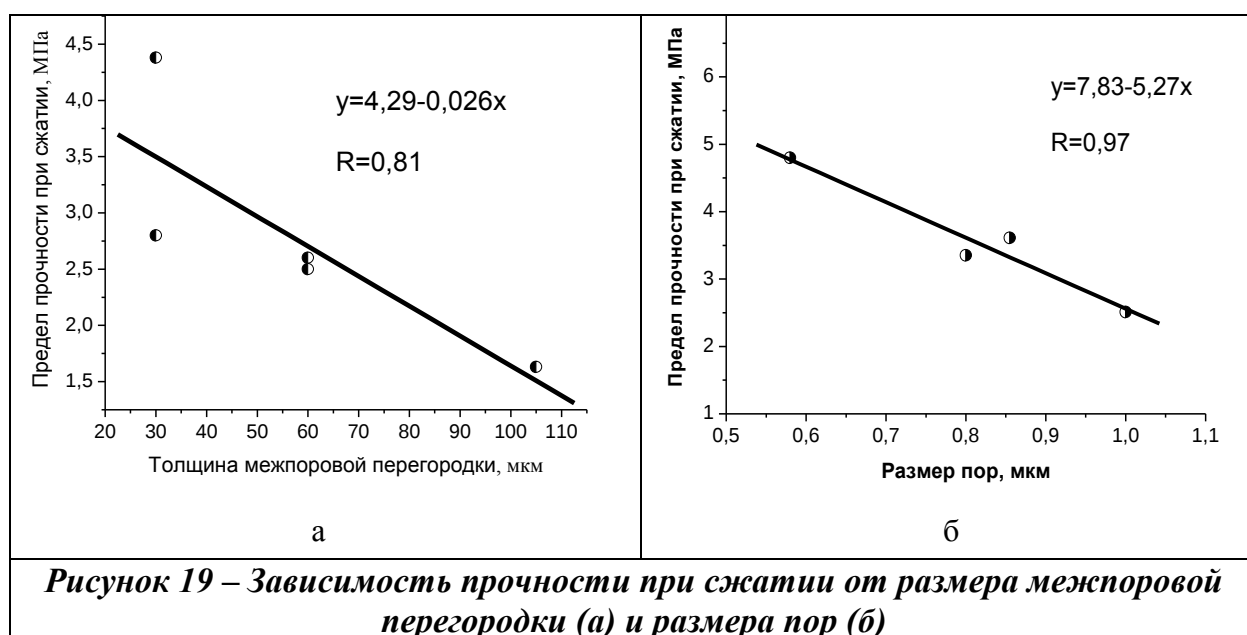
Для описания кривой деформации пеноматериала использован синергетический подход процесса стеклования жидкости. В рамках синергетических уравнений для вязкоупругой среды хорошее согласие с экспериментом дает модифицированное уравнение Максвелла. Первое слагаемое в этом уравнении отвечает за диссипативный процесс релаксации напряжений к равновесному значению, второе обуславливает процесс самоорганизации. Простейшая деформационная кривая $\sigma(\varepsilon)$ обладает не одним, а двумя участками. Деформация пеностеклокристаллического материала согласуется с кластерной моделью стекла, согласно которой на первой стадии пластической деформации происходит процесс зарождения и роста несплошностей, находящихся в местах стыковки кластерных структур.



Рисунок 18 – Кривые испытания на сжатие пеностекольных материалов

Кроме того, механические свойства пористых материалов напрямую связаны с размером и формой пор, причем последняя характеризует степень деформирования сферических пор в правильные многогранники. Чем выше

пористость, тем более правильной формы должны быть многогранники. При этом повышение пористости достигается тогда, когда поры имеют разный размер. Изделия с более однородной сотовой структурой пор имеют большую прочность, а полидисперсный характер распределения пор по размерам обеспечивает высокую вероятность равномерного размещения пор меньших размеров между порами больших диаметров. Для полученных образцов установлена зависимость напряжения разрушения от среднего значения пор и толщины межпоровой перегородки, являющаяся линейной с высоким коэффициентом корреляции (рис. 19). Большой прочностью при равных условиях обладают пеноматериалы с порами меньших размеров.



Анализ микроскопических снимков образцов, полученных из шихт различных составов, свидетельствует о преимуществе расположения сферических пор двух разных диаметров – так называемой бимодальной схемы заполнения (рис. 20).

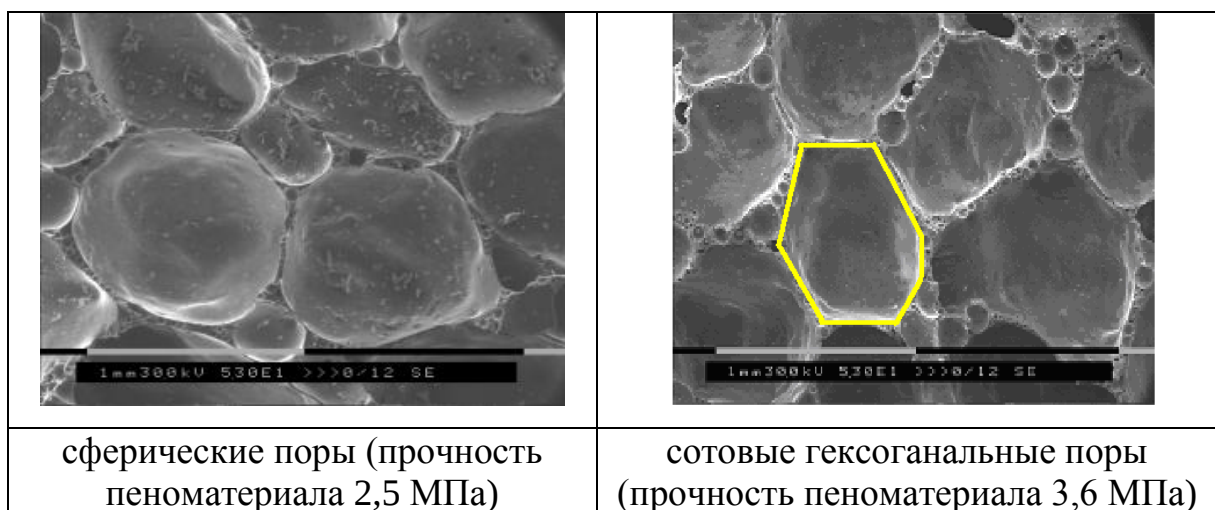


Рисунок 20 – Форма пор пеностеклокристаллического материала

При такой схеме расположения свободное пространство между сферическими порами большего размера заполнено сферическими порами меньшего размера, что хорошо видно из рисунка. При этом механические свойства ячеистого материала выше в случае сотового распределения гексагональных пор.

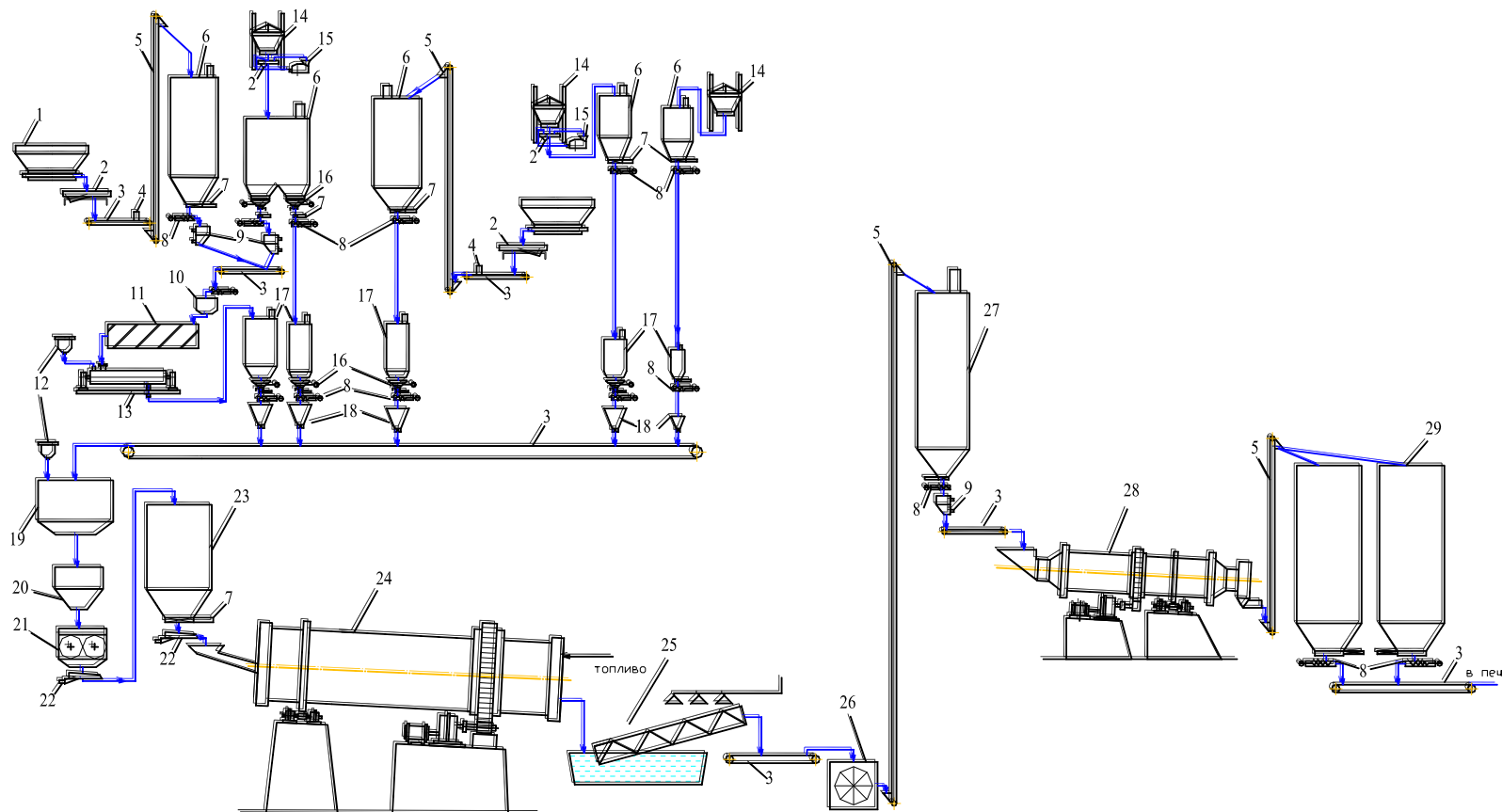
По результатам исследования процесса разрушения пеностеклокристаллических образцов установлено, что пеностеклокристаллический материал имеет повышенную прочность по сравнению с пеностеклом, напряжение разрушения прямо пропорционально размеру пор, с уменьшением которых и полидисперсном характере распределения деформированных пор прочность ячеистых материалов увеличивается.

В шестой главе (Разработка технологических схем получения и свойства пеностеклокристаллических материалов) приведены результаты исследований получения гранулята различного состава по различным технологическим схемам. Установлены технологические особенности получения пеностеклокристаллического материала в виде гранул и плит (способом непрерывной ленты).

Технология получения стеклогранулята зависит от выбранного способа термообработки и соответствующего оборудования, технологический процесс можно осуществлять во вращающихся и конвейерных печах, а также на агломерационной машине. В зависимости от аппаратного оформления процесса скорость протекания реакций силикато- и стеклообразования различна, как и в целом весь температурный режим. Каждый из способов имеет свои достоинства и недостатки, связанные с энергозатратами и непосредственно стоимостью самого оборудования. В работе приведены результаты лабораторного и опытно промышленного синтеза гранулята, где показана возможность получения на конвейерной и агломерационной печи.

Одна из рекомендуемых схем получения гранулята во вращающейся печи представлена на рис. 21. Гранулированная шихта подается питателем в расходный бункер, из которого поступает в печь, где в процессе термообработки осуществляется образование стеклофазы. Полученный стекловидный продукт орошается водой и подается на ленточный конвейер, на котором проводится сушка. Далее материал поступает на измельчение в молотковую дробилку, на выходе из которой стеклогранулят представляет собой крошку с размером частиц до 5 мм. Из бункера запаса с помощью непрерывного дозатора производится взвешивание и подача гранулята в шаровую мельницу.

Принципиальная технологическая схема получения пеностеклокристаллических материалов по разработанной технологии приведена на рис. 22 с выделением двух основных технологических этапов, один из которых относится к стадии синтеза гранулята. При использовании кварцевого песка появляется дополнительная технологическая операция по подготовке шихты, включающая предварительную активацию песка путем его совместной механоактивации с содой.



1. Приемный бункер; 2. Сито; 3. Конвейер ленточный; 4. Железоотделитель; 5. Элеватор ковшовый; 6. Запасные силоса сырьевых материалов; 7. Затвор шиберный; 8. Питатель шнековый; 9. Дозатор непрерывного действия; 10. Расходный бункер механоактиватора; 11. Механоактиватор; 12. Резервуар для жидкофазного связующего; 13. Предгранулятор; 14. Станция растаривания; 15. Дезинтегратор; 16. Виброднище; 17. Расходные бункера сырьевых компонентов; 18. Дозатор периодического действия; 19. Смеситель тарельчатый; 20. Расходный бункер шихты; 21. Валковый уплотнитель; 22. Питатель вибрационный; 23. Расходный бункер уплотненной шихты; 24. Вращающаяся печь; 25. Холодильник; 26. Молотковая дробилка; 27. Бункер измельченного стеклогранулята; 28. Шаровая мельница; 29. Бункер молотого стеклогранулята.

Рисунок 21 – Технологическая схема получения стеклогранулята во вращающейся печи

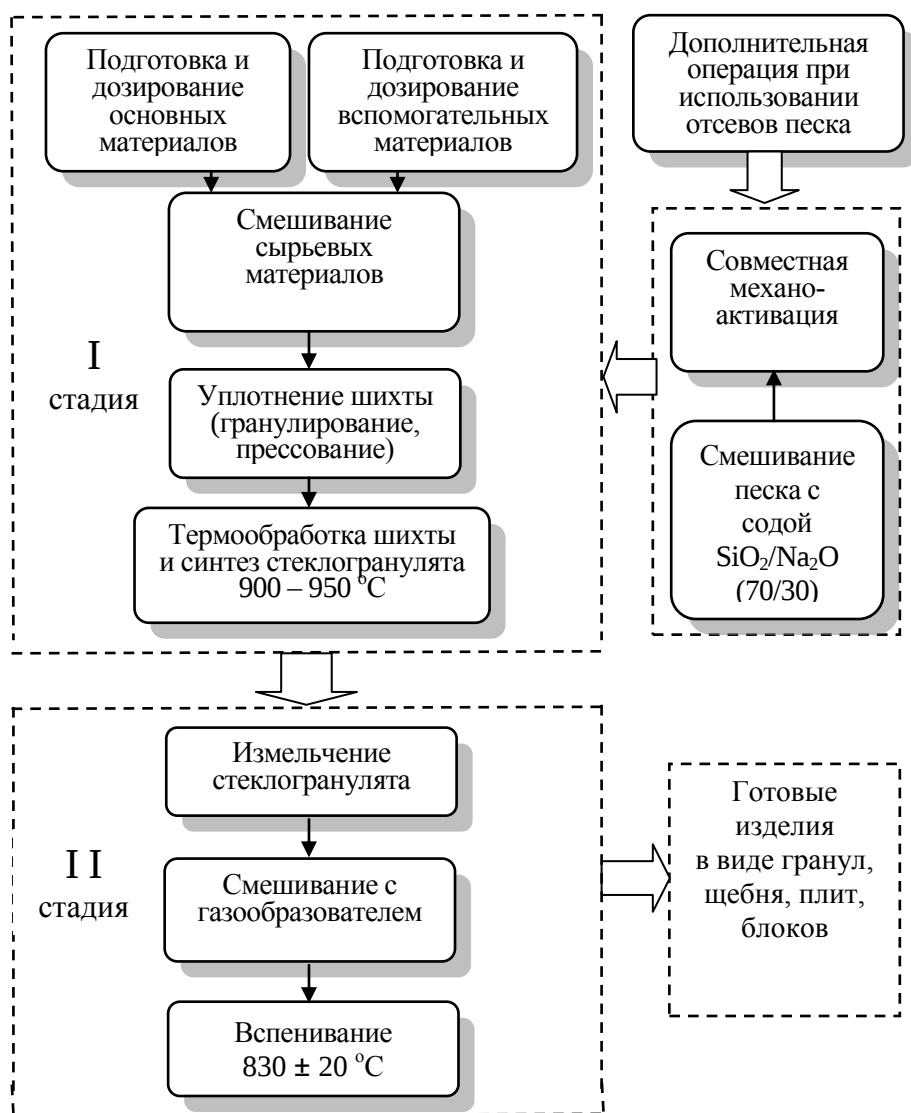


Рисунок 22 – Принципиальная технологическая схема получения пеностеклокристаллических материалов на основе гранулята

Эксплуатационные характеристики ПКСМ определяются составом и режимом термообработки исходной шихты, и как следствие свойствами синтезируемого стеклогранулята. На основе полученного стеклогранулята с использованием кремнеземистого и алюмосиликатного сырья были изготовлены образцы пеностеклокристаллических материалов в гранулированном виде, основные характеристики которых приведены в таблице 8, где для сравнения указаны свойства пеностекла и керамзита.

Установлено, что насыпная плотность гранул уменьшается с ростом содержания стеклофазы в стеклогрануляте от 400 до 200 г/см³. При синтезе стеклогранулята из шихт кремнеземистого состава наблюдается более высокое содержание стеклофазы (более 80 %), по сравнению с количеством стекла из шихт алюмосиликатного состава (70– 75 %). Наименьшая плотность образцов с относительно высокой прочностью обеспечивается при содержании стекла до 95 % и размере остаточной кристаллической фазы менее 1 мкм.

Пеностеклокристаллический материал полностью негорючий материал, что подтверждается экспериментальными данными. Для определения степени горючести на образец материала, помещенного в вертикальную керамическую трубу, воздействовали пламенем газовой горелки. Самостоятельного горения (тления) образца не наблюдалось, что позволило отнести данный материал к группе негорючих. Потери массы не превышали 5 %, при нагревании до 800 °С образец плавился без выделения газов, что особенно важно для противопожарных свойств конструкции.

Таблица 8 – Сравнительная характеристика свойств пеноматериалов

Свойства	Пеностеклокристаллический материал				Пеностекло (блоки)
	на основе кремнеземистого сырья				
	отсевы песка	маршаллит	диатомит	опока	
Плотность средняя, кг/м ³	300 – 340	250 – 300	180 – 200	197 – 220	100 – 250
Прочность при сжатии, МПа	4,2 – 4,5	3,5 – 4,3	2,6 – 2,8	2,8 – 3,1	1 – 1,5
Коэффициент прочности (σ/d)	1,35	1,43	1,42	1,42	0,8
Водопоглощение объемное, %	4 – 5	3 – 4	2 – 3	2 – 3	не более 5
Теплопроводность при 20 °С, Вт/м К	0,08 – 0,09	0,07 – 0,08	0,06 – 0,07	0,06 – 0,08	0,06 – 0,08
Свойства	на основе алюмосиликатного сырья			Керамзит	
	цеолит	перлит	золошлак		
Плотность насыпная, кг/м ³	330 – 350	220 – 250	350 – 370	300 – 800	
Прочность (МПа) при сдавливании в цилиндре	4,3 – 4,6	2,8 – 3,1	4,5 – 4,8	0,6 – 4,5	
Коэффициент прочности (σ/d)	1,31	1,26	1,29	0,4	
Водопоглощение объемное, %	4 – 7	2 – 3	5 – 7	8 – 20	
Теплопроводность при 20 °С, Вт/м К	0,08 – 0,09	0,07 – 0,08	0,08 – 0,09	0,10 – 0,16	

Практическая реализация научных положений работы позволяет создать новый класс теплоизоляционных материалов, которые по свойствам при плотности менее 250 кг/м³ соответствуют пеностеклу с превышением прочности, а более 250 кг/м³ занимают промежуточное положение между пеностеклом и керамзитом, отличаясь от него низким водопоглощением.

Основные выводы по работе

1. Использование дисперсного (менее 50 мкм) кремнеземистого ($\text{SiO}_2 > 80 \%$) и алюмосиликатного сырья ($\text{SiO}_2 > 60 \%$, Al_2O_3 от 5 до 15 %) обеспечивает получение при относительно низких температурах ($< 950^\circ\text{C}$) стеклообразного продукта (стеклогранулята) с содержанием стеклофазы более 75 %, достаточного для пиропластического состояния при температурах $830 - 850^\circ\text{C}$ для получения пеностеклокристаллических материалов с прочностью в 2 – 3 большей по сравнению с пеностеклом.

Необходимой технологической стадией подготовки тонкодисперсной шихты является ее уплотнение, выбор способа и эффективность которого определяется химическим и гранулометрическим составами шихты. При удельной поверхности шихты не более $15000 \text{ см}^2/\text{г}$ рекомендовано термогранулирование, при $20000 \text{ см}^2/\text{г}$ и менее – уплотнение методом брикетирования, давление прессования $\leq 15 \text{ МПа}$, влажности шихты в пределах 5 – 7 мас. %.

2. Области составов (содержание Na_2O от 16 до 19, CaO от 9 до 12 мас. %) системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ представляют основу для получения исходного гранулята при температурах ниже 950°C , с содержанием кристаллической фазы (кварца) от 0 до 15 %, что позволяет получать пеностеклокристаллический материал при вспенивании $830 \pm 20^\circ\text{C}$ из кремнеземистого сырья. Области составов (содержание SiO_2 от 62 до 73, Al_2O_3 от 5 до 15 мас. %), системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представляют основу для получения исходного гранулята при температурах ниже 900°C , с содержанием кристаллической фазы (полевые шпаты) от 10 до 25 %, что позволяет получать пеностеклокристаллический материал при вспенивании $830 \pm 20^\circ\text{C}$ из алюмосиликатного сырья.

3. Вспенивание композиций стеклобоя с кристаллическим кварцем в количестве до 25 мас. % при температурах $830 \pm 20^\circ\text{C}$ происходит с коэффициентом вспенивания характерным для высоковспенивающихся составов ($K_v > 8$) и аналогичным для составов на основе стекла без добавок, что связано со стабилизацией вязкости в пределах $10^5 - 10^7 \text{ дПа}\cdot\text{с}$ в температурном интервале вспенивания и является следствием взаимодействия кварца с аморфной матрицей и изменением ее структуры на границе с кристаллической фазой в пеностеклокристаллическом материале. При этом наблюдается расширение температурного интервала значений стабильной вязкости системы. Это определяет температурную область получения исходного гранулята при температурах $850 - 950^\circ\text{C}$ с содержанием кристаллической фазы до 25 %.

3. Реакционная способность кремнеземсодержащей шихты определяется содержанием в кремнеземистом компоненте аморфной составляющей SiO_2 и его дисперсностью. При использовании кристаллического высококремнеземистого сырья с дисперсностью 50 ± 10

мкм (отсевы кварцевого песка), необходима его предварительная активация путем совместного измельчения с кальцинированной содой при соотношении $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} - 70:30$ (по массе), что обеспечивает завершенность процессов силикатообразования при температуре 860°C . Температура обработки шихт с целью получения стеклогранулята увеличивается с ростом количества SiO_2 и уменьшением содержания примесей в кремнеземистом компоненте с 800°C для шихт на основе цеолита ($\text{SiO}_2 - 63\%$) до 885°C для шихт с маршаллитом ($\text{SiO}_2 - 95,7\%$). При выборе температурного режима обработки шихт необходимо учитывать их температурный интервал размягчения, который увеличивается с ростом доли аморфной составляющей SiO_2 в компоненте с 185°C для шихты на основе опоки до 85°C – для шихт с маршаллитом. По температурному интервалу размягчения шихты разделяются на быстро размягчающиеся, термообработку которых рекомендуется проводить с относительно низкой скоростью нагрева ($6^\circ\text{C}/\text{мин}$) и медленно размягчающиеся – с высокой скоростью нагрева ($18^\circ\text{C}/\text{мин}$). Шихты, содержащие кремнеземистый компонент в кристаллической форме, относятся к группе быстро размягчающихся, а содержащие аморфный SiO_2 (диатомит, опока) – ко второй группе. Минимальную температуру размягчения (790°C) имеет двухкомпонентная шихта с цеолитом, относящаяся к группе медленно размягчающихся, что связано с особенностями его внутреннего строения, дополнительное введение маршаллита уменьшает температурный интервал размягчения (с 140 до 95°C).

4. Физико–механические свойства пеностеклокристаллического материала зависят от количества и размера кристаллической фазы. Повышение механической прочности по сравнению с пеностеклом обеспечивается размерами частиц кристаллической фазы менее 1 мкм . Максимальная прочность, зависящая от объемной доли кристаллической фазы, описывается зависимостью с экстремумом, приходящимся на $25\text{ мас. \%}$ для размера менее 1 мкм , и на $5 - 7\%$ при уменьшении размера до 300 нм . С ростом размера кристаллической фазы до 10 мкм и более прочность материала уменьшается. Независимо от плотности и прочности пеностекловых материалов коэффициент прочности ($K_{\text{пр}}$), представляющий отношение прочности образца к его плотности, изменяется незначительно и определяется видом исходного сырья: значение $K_{\text{пр}}$ пеноматериалов из кремнеземистого сырья $1,4$, из алюмосиликатного сырья $1,3$ соответственно. Пеностеклокристаллический материал независимо от исходного состава шихты и режимов термообработки характеризуется близкими значениями коэффициента ($K_{\text{пр}} \approx 1,3 - 1,4$), которые в среднем в 2 раза превышают $K_{\text{пр}}$ для пеностекла, получаемого на основе стеклобоя.

5. Направленное формирование макроструктуры пеноматериала с целью получения высокой степени однородности и оптимального размера пор и межпоровой перегородки достигается фазовым составом стеклогранулята и окислительно-восстановительными характеристиками пенообразующей смеси при оптимальном температурном режиме вспенивания. Окислительно–

восстановительные характеристики исходного сырья и пенообразующей смеси, приготовленной на основе стеклогранулята, влияют на потенциальную способность к вспениванию. По значению предложенного окислительного коэффициента (K_o) выделены три группы пенообразующей смеси: окислительная ($K_o < 25$), переходная окислительно–восстановительная ($25 < K_o < 110$) и восстановительная ($K_o > 110$). Оптимальным для вспенивания является окислительно-восстановительная группа.

6. Необходимая однородность пеностеклокристаллического материала обеспечивается дисперсностью основных исходных компонентов, реакционной способностью шихты и измельчением гранулята до удельной поверхности не менее $5000 \text{ см}^2/\text{г}$. Технологические этапы изготовления пеноматериала сопровождаются последовательными процессами изменения структуры исходного сырья, промежуточного продукта (гранулята) и конечного изделия. Нагрев стеклогранулята до температур вспенивания и последующее его охлаждение приводит к перестройке структуры стекла, проявляющейся в виде $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфного фазового перехода кварца при температуре 875 К , зафиксированного по высокотемпературным рентгеновским измерениям. Методом сканирующей высокоразрешающей электронной микроскопии впервые изучена структура межпоровой перегородки аморфной матрицы, включающая в себя сфероиды, отсутствующие в структуре пеностекла. Эти сфероиды со средним значением размеров $89 \pm 12 \text{ нм}$ и максимумом распределения на 60 нм отличаются от аморфной фазы повышенным содержанием SiO_2 . Кроме того, методом малоуглового рассеяния показано, что в интервале дифракционных углов $0,1\text{--}1^\circ$ наблюдаются рефлексy, соответствующие другим структурным единицам – кластерам, которые по соотношению атомных концентраций Si и O представляют тетраэды $[\text{SiO}_4]^{4-}$, распределенные в аморфной матрице.

7. Схема структурных превращений кварца при получении пеноматериалов на основе кремнеземистого сырья включает изменение структуры исходного компонента – стеклообразователя ($\text{SiO}_2 > 80\%$), формирование аморфного продукта с присутствующей остаточной кристаллической фазой в виде кварца, который частично растворяется и переходит в аморфное состояние в процессе вспенивания в виде кластеров, представляющих плотноупакованную микрообласть стеклообразной структуры, окруженных менее плотной матрицей, а большая его часть трансформируется в наноразмерные сфероиды. На основе экспериментальных результатов предложено модельное представление структуры пеностеклокристаллического материала на разных масштабных уровнях. Макроструктура пеноматериала представлена порами гексагональной формы размером $1\text{--}1,5 \text{ мм}$ и межпоровой перегородкой $50\text{--}60 \text{ мкм}$. Микроструктура межпоровой перегородки включает сфероиды со средним значением размеров $89 \pm 12 \text{ нм}$ и кластеры аморфной матрицы в виде тетраэдров размером $2,4 \text{ нм}$. Связь между физико-химическими свойствами и структурами на различных

уровнях определяется технологическими приемами получения пеностеклокристаллических материалов.

8. Разработанные составы и технология пеностеклокристаллического материала позволяют получить на основе кремнеземистого сырья материал при плотности менее 250 кг/м^3 соответствующий по характеристикам пеностеклу, превышая его прочность, и при плотности более 250 кг/м^3 , на кремнеземистом и алюмосиликатном сырье – материал, занимающий промежуточное положение между пеностеклом и керамзитом, который отличается низким водопоглощением, и является востребованным для получения легких прочных бетонов.

Основное содержание диссертации опубликовано в статьях

1. Крашенинникова Н.С. Использование щелочесодержащих вторичных продуктов в технологии / Н.С. Крашенинникова, В.И. Верещагин, **О.В. Казьмина**, П.А. Санников // Стекло и керамика. – 1994. – № 5-6. – С. 30 – 33.

2. Верещагин В.И. Формирование кристаллогидратов карбоната натрия в увлажненных стекольных шихтах и их влияние на процесс гранулирования / В.И. Верещагин, Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, Б.С. Семухин // Техника и технология силикатов. – 1994. – № 3-4. – С. 23 – 26.

3. Крашенинникова Н.С. Фазовые превращения в увлажненных стекольных шихтах при уплотнении / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Стекло и керамика. – 2002. – № 12. – С. 38 – 42.

4. Крашенинникова Н.С. Использование нетрадиционных сырьевых материалов с учетом их окислительно-восстановительных характеристик / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. – 2003. – № 8. – С. 20–22.

5. **Казьмина О.В.** Перспективы использования тонкодисперсных кварцевых песков в производстве пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Стекло и керамика. – 2008. – № 9. – С. 28 – 30.

6. Крашенинникова Н.С. Использование природной соды Михайловского месторождения в производстве строительных стекол / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. – 2003. – № 12. – С. 14–16.

7. **Казьмина О.В.** Влияние механоактивации на процессы взаимодействия тонкодисперсных компонентов стекольной шихты // О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Известия ВУЗов «Химия и химическая технология». – 2009. Т.52. – № 11. – С.122 – 125.

8. **Казьмина О.В.** Оценка составов и компонентов для получения пеностеклокристаллических материалов на основе алюмосиликатного сырья / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Стекло и керамика. – 2009. – № 3. – С. 6 – 8.

9. **Казьмина О.В.** Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, Б.С. Семухин, А.Н. Абияка // Стекло и керамика. – 2009. – № 10. – С. 5 – 8.

10. **Казьмина О.В.** Основы технологии пеностеклокристаллических материалов из кремнеземистого сырья при температурах $800 - 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ / О.В. Казьмина // Техника и технология силикатов. – 2010. – № 2.

11. Крашенинникова Н.С. Особенности механизма гранулообразования стекольных шихт / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т.306. – № 6. – С. 97 – 101.
12. Крашенинникова Н.С. Применение кварцевого концентрата в технологии листового стекла / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 120 – 122.
13. Крашенинникова Н.С. Определение рабочей влаги гранулирования стекольных шихт / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина** // Техника и технология силикатов. – 2004. – № 3-4. – С. 7 – 11.
14. Крашенинникова Н.С. Способ подготовки однородной стекольной шихты / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Стекло и керамика. – 2004. – № 6. – С. 3-4.
15. Крашенинникова Н.С. Технологические особенности использования нефелиновой соды в производстве электровакуумного стекла / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 302. – № 1. – С. 116 – 119.
16. Крашенинникова Н.С. Комплексная переработка и использование низкосортных кварцевых песков в производстве стеклотары и черепицы / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, А.В. Прошкина // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 3. – С. 122 – 125.
17. Крашенинникова Н.С. Нетрадиционное сырье для стеклотары / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Стекло мира. – 2005. – № 3. – С. 58– 60.
18. Крашенинникова Н.С. Технологические особенности использования маршаллита в производстве тарного стекла / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Стекло и керамика. – 2006. – № 2. – С. 11 – 13.
19. Крашенинникова Н.С. Варка шихты на основе природного некондиционного кремнеземсодержащего сырья / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 1. – С. 129-133.
20. **Казьмина О.В.** Температурные режимы получения гранулята для пеностеклокристаллических материалов в зависимости от состава шихты / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка, А.В. Мухортова, Ю.В. Поплетнева // Стекло и керамика. – 2009. – № 5. – С. 26 – 29.
21. **Казьмина О.В.** Влияние предварительной подготовки стекольной шихты и степени ее дисперсности на процессы силикато- и стеклообразования / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Техника и технология силикатов. – 2009. – N 3. – С. 2 – 7.
22. **Казьмина О.В.** Расширение сырьевой базы для получения пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Строительные материалы. – 2009. – № 7. – С. 54 – 56.
23. **Казьмина О.В.** Оценка вязкости стекла и стеклокристаллической композиции в температурном интервале их вспенивания / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка, Ю.В. Поплетнева // Стекло и керамика. – 2009. – № 7. – С. 6 – 9.
24. **Казьмина О.В.** Оценка активности взаимодействия компонентов стекольной шихты при термообработке по содержанию стеклофазы О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка, А.В. Мухортова, Ю.В. Поплетнева // Известия ВУЗов «Химия и химическая технология». – 2009. Т. 52. № 12. – С. 72 – 75.
25. **Казьмина О.В.** Влияние компонентного состава и окислительно-восстановительных характеристик шихт на процессы вспенивания пиропластичных силикатных масс / О.В. Казьмина // Стекло и керамика. – 2010. – № 4. – С. 13 – 17.

26. **Казьмина О.В.** Структура и прочность пеностеклокристаллических материалов из низкотемпературного стеклогранулята / Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С. // Физика и химия стекла – 2011. Том 37. – № 2.

27. Патент № 74215 Российская Федерация. МПК G01 N 33/38. Устройство для определения прочности гранулированного материала / Абияка А.Н., **Казьмина О.В.**, Верещагин В.И. // Заявлено 21.01.08. Оpubл. 20.06.08. Бюл. № 17.

28. Патент № 2326841 Российская Федерация. МПК C03C 11/00. Способ получения гранулята для производства пеностекла и пеностеклокристаллических материалов / Абияка, А.Н., Верещагин В.И., **Казьмина О.В.** // Заявлено 20.03.06. Оpubл. 20.06.08. Бюл. № 17.

29. Патент № 2297987 Российская Федерация. МПК C03 C3/064, C03C 4/12. Стекло / **Казьмина О.В.**, Абияка А.Н., Москалев Ю.А. // Заявлено 08.12.2005. Оpubл. 27.04.07. Бюл. № 12.

30. Патент № 2342345 Российская Федерация. МПК C04 B38/00, C03C 11/00. Способ изготовления пористых заполнителей / Верещагин В.И., Соколова С.Н., **Казьмина О.В.**, Абияка А.Н. // Заявлено 10.04.06. Оpubл. 27.12.08. Бюл. № 36.

31. Патент № 2361829 Российская Федерация. МПК C03 C11/00. Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностекла / Верещагин В.И., **Казьмина О.В.**, Абияка А.Н. // Заявлено 21.05.07 Оpubл. 20.07.2009. Бюл. №20.

32. Патент № 2300505 Российская Федерация. МПК C03 C 1/02. Способ получения сырьевого концентрата для производства стекла / Крашенинникова Н.С., **Казьмина О.В.**, Фролова // Заявлено 17.10.2005. Оpubл. 10.06.2007. Бюл. №16.

33. Патент № 2300504 Российская Федерация. МПК C03 B1/00, C03C 1/02. Способ подготовки шихты для производства стекла / Крашенинникова Н.С., **Казьмина О.В.**, Фролова // Заявлено 27.10.2005. Оpubл. 10.06.2007. Бюл. №16.

34. Патент № 2379682 Российская Федерация. МПК G01 № 33/38. Способ определения кристаллической фазы в стеклокристаллических материалах / **Казьмина О.В.**, Абияка А.Н., Верещагин В.И., Мухортова А.В, Поплетнева Ю.В. // Заявлено 30.10.2008. Оpubл. 20.01.2010. Бюл. № 2.

35. Патент № 2246453 Российская Федерация. МПК⁷ C03 B1/02, C03 C1/02. Способ подготовки шихты для производства стекла / Крашенинникова Н.С., **Казьмина О.В.**, Фролова И.В. // Заявлено 10.02.2003. Оpubл. 20.02.2005. Бюл. № 5.

36. Патент № 77443 Российская Федерация. МПК G01 № 25/04. Устройство для определения температуры размягчения и оценки вязкости материалов / **Казьмина О.В.**, Абияка А.Н., Верещагин В.И. // Заявлено 12.05.08. Оpubл. 20.06.08. Бюл. № 29.

37. Крашенинникова Н.С. Использование в производстве стеклотары нетрадиционных видов сырья с учетом их окислительно-восстановительных характеристик / Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Материалы 2 всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» – г. Томск, 2002. – Т.1. – С. 171 – 173.

38. Крашенинникова Н.С. Использование нетрадиционного сырья в стекольном производстве /Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В.Фролова, А.В. Прошкина // Строительство и образование: Труды международной научно-практической конференции. - УГТУ-УПИ. – г. Екатеринбург, 2003. – Т.1, вып.6. – С. 207 – 210.

39. Крашенинникова Н.С. Использование нетрадиционного сырья в производстве стеклотары /Н.С. Крашенинникова, **О.В. Казьмина**, И.В. Фролова // Наука, технология и производство силикатных материалов - настоящее и будущее: Материалы межд. Научн.-практич. конф. – г. Москва, 2003. – Т.3. – С. 199 – 202.

40. **Казьмина О.В.** Использование кремнеземсодержащего сырья для производства пеностеклокристаллических материалов /О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка //

Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Доклады 7 Всерос. научн.-практич. конф. – г. Белокуриха, 2007. С. 59-60.

41. **Казьмина О.В.** Использование диабаз в качестве сырья для производства пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Доклады 8 Всерос. научн.-практич. конф. – г. Белокуриха, 2008. С. 97-99.

42. **Казьмина О.В.** Стеклогранулят как альтернативное сырье для производства пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Высокотемпературные материалы и технологии в 21 веке: Материалы межд. научн.-практич. конф. – г. Москва, 2008.

43. **Казьмина О.В.** Использование природного сырья для получения пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин // Труды XII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» – г. Томск, 2008. – С. 804 – 806.

44. **Казьмина О.В.** Влияние химического состава на вязкость и порообразование смесей для пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка, А.А. Дитц // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Доклады 9 Всерос. научн.-практич. конф. – г. Белокуриха, 2009. С. 94 – 96.

45. **O.V. Kazmina, V.I. Vereschagin, A.N. Abijaka.** Influence of mechanical activation on glass formation // Applied Particle Technology Proceedings of an International Seminar, September 22-28, 2008 at the Polytechnic University of Tomsk Russian Federation / Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2009, s. 73 – 77.

46. Низкотемпературный синтез стеклофазы на основе золошлаковых отходов ГРЭС в производстве пеностекла / Н.А. Кузнецова, **О.В. Казьмина** // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI всероссийской конференции студентов и аспирантов. Т 1. – Томск, 2010. – С. 89 – 91.

47. Получение теплоизоляционных материалов на основе перлита Хасынского месторождения / Ю.В. Поплетнева, А.В. Мухортова, **О.В. Казьмина** // Труды XIV Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» – г. Томск, 2010. – С. 479 – 481.

48. Структура и свойства пеностеклокристаллических материалов / А.В. Мухортова, Ю.В. Поплетнева, **О.В. Казьмина** // Сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – г. Томск, 2010. Т. 3 – С. 354 – 356.

49. **O.V. Kazmina, V.I. Vereschagin, Semukhin B.S** Lowering of hazardous emission in the atmosphere in cullet quenching for foam glass // 2010 Annual UK Review Meeting on Outdoor and Indoor Air Pollution Research / Cranfield University, Cranfield, 2010, S.103 – 104.

50. Решение о выдаче патента Российской Федерации от 01.09.2010 по заявке № 2009128383 по классу МПК C03 C 11/00. Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностеклокристаллических материалов / **О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка;** заявлено 22.07.2009.