

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский  
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»



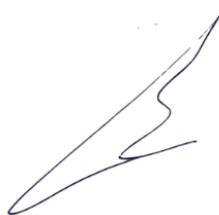
На правах рукописи

**Ермаков Анатолий Анатольевич**

**ПОРИСТЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ И КРЕМНИСТЫХ ПОРОД**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Научный руководитель:  
канд. техн. наук, доцент  
Родин Александр Иванович

Саранск 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. Обзор научно-технической литературы в области производства пеностекла и пористой стеклокерамической продукции.....	16
1.1 Развитие и актуальное положение индустрии пеностекла.....	16
1.2 Технологии производства пеностекла.....	23
1.3 Отходы промышленности как сырье для производства пеностекла и пористой стеклокерамики.....	32
1.4 Цеолитсодержащие и кремнистые породы как сырье для производства пеностекла и пористой стеклокерамики.....	41
1.5 Выводы по главе 1.....	49
ГЛАВА 2. Цель и задачи исследований. Применяемые материалы и методы исследований.....	51
2.1 Цель и задачи исследования.....	51
2.2 Применяемые материалы.....	52
2.3 Методы исследований.....	55
2.4 Выводы по главе 2.....	63
ГЛАВА 3. Экспериментально-теоретическое обоснование получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты.....	64
3.1 Теоретические предпосылки получения пористых стеклокерамических материалов.....	64
3.2 Механоактивация шихты и методы ее контроля.....	72
3.3 Влияние состава, механоактивации и термообработки шихты на процессы структурообразования пористой стеклокерамики.....	79
3.4 Выводы по главе 3.....	90
ГЛАВА 4. Состав, структура и свойства пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих, кремнистых пород и добавок.....	92

4.1	Пористая стеклокерамика с равномерной мелкопористой структурой из цеолитсодержащей породы с повышенным содержанием кальцита.....	92
4.2	Пористая стеклокерамика с высокой температурой эксплуатации.....	104
4.2.1	Влияние добавки $Al_2O_3$ на структуру и свойства пористой стеклокерамики .....	104
4.2.2	Влияние алюмосиликатов на структуру и свойства пористой стеклокерамики.....	121
4.2.3	Влияние бокситов на структуру и свойства пористой стеклокерамики.....	128
4.3	Пористая стеклокерамика из цеолитсодержащих пород и добавки $Mg(OH)_2$ .....	134
4.4	Пористая стеклокерамика из опоки, кальцинированной соды и корректирующих добавок.....	145
4.5	Выводы по главе 4.....	152
ГЛАВА 5. Звукопоглощающие свойства, химическая и биологическая стойкость пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих, кремнистых пород и добавок.....		154
5.1	Влияние химического и минералогического состава пористой стеклокерамики на ее химическую стойкость.....	154
5.2	Стойкость пористой стеклокерамики к воздействию плесневых грибов.....	158
5.3	Звукопоглощающие свойства пористой стеклокерамики.....	163
5.4	Выводы по главе 5.....	167
ГЛАВА 6. Внедрение результатов диссертационной работы. Калькуляция стоимости пористой стеклокерамики.....		169
6.1	Внедрение результатов диссертационной работы с использованием лабораторного оборудования.....	169

6.2 Внедрение результатов диссертационной работы с использованием промышленной камерной газовой печи. Калькуляция стоимости пористой стеклокерамики. Сравнение с аналогами.....	171
6.3 Выводы по главе 6.....	173
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	175
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	180
Приложение А. Документы, подтверждающие получение результатов диссертационной работы в рамках НИР.....	200
Приложение Б. Акты внедрения.....	206
Приложение В. Итоги участия в конкурсах.....	212

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования.**

В современном промышленном и гражданском строительстве все большее значение приобретают теплоизоляционные материалы, способные эффективно выполнять свои функции сбережения энергетических ресурсов. В наибольшей степени всему комплексу предъявляемых требований по своим теплофизическим, противопожарным и эксплуатационным свойствам удовлетворяет пеностекло, которое обладает относительно высокой механической прочностью, стойкостью в воде, химических и биологических агрессивных средах, низким коэффициентом теплопроводности, а также является экологически чистым и негорючим.

Технология производства пеностекла в настоящее время представляет собой очень сложный и затратный процесс. На первом этапе производят варку стекла. Затем остывшее стекло размалывают с газообразующими добавками и повторно нагревают с последующим отжигом полученного материала. Все это влечет за собой высокую себестоимость пеностекла – основную причину, по которой данный материал не может конкурировать с традиционными изоляционными материалами, такими как: минеральная вата, пенополистирол и пенополиуретан. Поэтому, использование пеностекла в строительной отрасли могут себе позволить лишь очень крупные компании, а также предприятия военно-промышленного комплекса. В то же время, строительная отрасль и промышленность в целом испытывают острую потребность в долговечных, эффективных и безопасных теплоизоляционных материалах.

Перспективным направлением в промышленности пеностекла является применение более дешевого сырья, снижение энергозатрат при производстве, улучшение физико-механических, теплофизических и других эксплуатационных свойств, расширяющих область применения конечной продукции.

Диссертационная работа выполнена в рамках НИР:

– грант РФФИ № 18-73-00213 «Разработка и внедрение энергоэффективных экологически чистых строительных материалов на основе кремнеземсодержащих

пород и добавок отечественного производства за один нагрев исходного сырья, стойких в условиях агрессивного воздействия химических и биологических сред, повышенных температур и переменной влажности» (руководитель – Родин А.И., исполнитель – Ермаков А.А., 2019–2020 гг.);

– грант РФФИ № 21-79-10422 «Разработка и внедрение энергоэффективных экологически чистых строительных материалов с высокой максимальной температурой эксплуатации, термической и химической стойкостью, полученных на основе кремнистых и карбонатных пород и добавок отечественного производства за один нагрев исходного сырья» (руководитель – Родин А.И., основной исполнитель – Ермаков А.А., 2021–2024 гг.);

– грант Фонда содействия инновациям № 18310ГУ/2023 «Разработка пористых стеклокерамических материалов на основе кремнеземсодержащих пород посредством модифицирования шихты алюмосиликатными составляющими» УМНИК (исполнитель – Ермаков А.А., 2022 г.);

– грант Фонда содействия инновациям № 5260ГС1/101600 «Разработка рецептур и двухстадийной технологии производства пористой стеклокерамики на основе кремнистых пород» Старт-Взлёт (руководитель – Родин А.И., основной исполнитель – Ермаков А.А., 2024–2025 гг.).

Документы, подтверждающие получение результатов диссертационной работы в рамках НИР представлены в Приложении А.

### **Степень разработанности темы.**

Получению пористых стеклокерамических материалов из кремнистых и цеолитсодержащих пород посвящены работы Казанцевой Л.К., Казьминой О.В., Верещагина В.И., Котляра В.Д., Берегового В.А., Маневича В.Е., Иванова К.С., Кетова П.А., Никитина А.И., Жималова А.А., Соколовой С.Н., Fernandes H.R., König J., Hisham N.A.N., Zeng L., Zhu M. и мн. др.

В ходе проведенного литературного обзора установлено, что наиболее применяемой является двухстадийная технология получения стеклокерамики с равномерной пористой структурой из цеолитсодержащих и кремнистых пород. На первом этапе производят варку стекла, а затем остывшее стекло размалывают с газообразующими добавками и повторно нагревают. С целью снижения

себестоимости производства пеностекла и пористой стеклокерамики разработан одностадийный метод, основанный на щелочной активации компонентов шихты. При данном способе цеолитсодержащие и кремнистые породы смешивают с водным раствором NaOH высокой концентрации, гранулируют и обжигают. Данная технология имеет ряд недостатков: быстрый износ оборудования в результате воздействия щелочей, выделение вредных веществ в атмосферу, сложность получения строительных материалов в форме блоков.

### **Цель и задачи исследований.**

Целью исследований является разработка научно-обоснованного технологического решения получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты, отличающихся высокими физико-механическими, теплофизическими, гидрофизическими свойствами, а также относительно низкой себестоимостью производства.

#### **Задачи исследований:**

1. Выполнить анализ отечественной и зарубежной литературы и имеющийся практический опыт в области технологии получения теплоизоляционных строительных материалов на основе пеностекла и пористой стеклокерамики и, с учетом этого, выбрать направление исследований;
2. Изучить особенности влияния вида и продолжительности механической активации на форму и размер частиц шихты, а также на изменение ее фазового состава;
3. Разработать методику для контроля помола шихты, позволяющую получать образцы пористой стеклокерамики с заданными свойствами;
4. Изучить особенности фазовых превращений, происходящих в шихте при нагревании на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород, модифицированной добавками отечественного производства;
5. Установить количественные зависимости в системе состав–технология–структура–свойства для разрабатываемых пористых стеклокерамических материалов от содержания составляющих компонентов шихты, особенностей ее механоактивации и термообработки, позволяющие получить строительные материалы с заданными свойствами;

6. Установить влияние фазового состава пористой стеклокерамики на ее химическую и биологическую стойкость;

7. Определить морозостойкость и звукопоглощающие свойства образцов пористой стеклокерамики;

8. Подобрать составляющие компоненты для получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород с учетом требуемых физико-механических показателей;

9. Разработать технологию получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты, а также оптимизировать составы компонентов шихты по основным физико-механическим, теплофизическим, гидрофизическим показателям, а также себестоимости производства;

10. Разработать рекомендации, апробировать разработанную технологию и составы для получения пористой стеклокерамики с использованием промышленного оборудования;

11. Выполнить расчеты и обосновать технико-экономическую эффективность от производства и применения пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород по разработанной технологии по сравнению с существующими аналогами.

**Объектом исследования** являются пористые стеклокерамические строительные материалы на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород.

**Предметом исследования** являются свойства пористых стеклокерамических строительных материалов, модифицированных различными добавками.

**Научная новизна работы** определяется разработанными новыми подходами в технологии изготовления пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород, позволяющими снизить энергоемкость производства стеклокомпозитов с высокими физико-механическими, теплофизическими, эксплуатационными свойствами, а также относительно низкой себестоимостью производства, заключающейся в сверхтонком совместном помеле цеолитсодержащих и кремнистых пород, плавня (кальцинированная сода, термонатрит) и различных добавок (хлориды, алюмосиликаты,

кальцийсодержащие, магнийсодержащие и другие) с последующим одностадийным обжигом до температуры не более +850 °С.

- Установлены качественно новые закономерности изменения формы частиц шихты, фазового состава и удельной поверхности от вида и продолжительности механической активации: размер кристаллитов кальцита уменьшается до менее 50 нм; удельная поверхность шихты сначала увеличивается, а затем уменьшается; образуются агрегаты сферической формы.

- Раскрыты механизмы действия добавок (хлоридов, алюмосиликатов, кальцийсодержащих, магнийсодержащих и других) на процессы, происходящие при формировании пористой структуры стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород. При температуре  $\approx +400$  °С в шихте начинается силикатообразование. При температурах обжига до  $\approx +680$  °С у бездобавочного состава завершается спекание образцов шихты, а с кальцитом и добавками процесс завершается при температуре на 20 °С меньше. Дальнейшее увеличение температуры обжига приводит к размягчению аморфной фазы и вспениванию шихты.

- Изложены доказательства вспенивающей роли водяного пара, конденсируемого из гидроксильных групп гидрослюд и глинистых минералов, и добавок на температурные интервалы вспенивания и кристаллизации шихты, а также фазовый состав образцов пористой стеклокерамики (из шихты без кальцита и добавок получена аноклазовая пористая стеклокерамика, из пород с кальцитом – волластонитовая и волластонито-комбеитовая стеклокерамики; при введении в состав шихтовой смеси магнийсодержащих добавок кристаллизуется диопсидовая стеклокерамика).

- Изучены основные зависимости в системе состав–технология–структура–свойства пористых стеклокерамических материалов на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород и добавок отечественного производства от содержания его составляющих компонентов, особенностей механической активации шихты и ее термообработки, позволившие выявить ранее неизвестные закономерности исследуемых явлений и получить на их основе строительные материалы нового поколения.

- Получены новые результаты стойкости и долговечности пористых стеклокерамических материалов на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород и добавок отечественного производства в водных растворах кислот и щелочей различной концентрации, в условиях циклически действующих температур и переменной влажности, в стандартных средах мицелиальных грибов, определяющие перспективы диссертационного исследования на практике.

#### **Теоретическая значимость работы.**

- Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения стеклокерамических материалов за счет сверхтонкого совместного помола цеолитсодержащих и кремнистых пород, плавня и различных добавок с последующим одностадийным обжигом.

- Изложены доказательства, вносящие вклад в расширение представлений о процессах, происходящих при формировании структуры стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород, расширяющие границы применимости полученных результатов.

- Раскрыты новые закономерности проявления взаимосвязи состава, структуры и свойств цеолитсодержащих и кремнистых пород с технологическими процессами их активации, влияющие на свойства стеклокерамических материалов.

- Доказаны перспективы использования комплекса добавок в составе стеклокерамических материалов, позволяющих улучшить их структуру и свойства по сравнению с ранее полученными другими авторами прототипами.

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

- Разработана технология получения пористых стеклокерамических материалов нового поколения, базирующаяся на совместном помоле цеолитсодержащих и кремнистых пород, плавня (кальцинированная сода, термонатрит) и различных добавок (хлориды, алюмосиликаты, кальцийсодержащие, магнийсодержащие и другие) с последующим одностадийным обжигом до температуры не более +850 °С, обеспечивающая получение новых результатов.

- Разработаны и предложены оптимальные составы компонентов для получения пористых стеклокерамических материалов на основе

цеолитсодержащих и кремнистых пород и кальцинированной соды с кажущейся плотностью 140–410 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии до 13 МПа, коэффициентом теплопроводности 0,05 (Вт/м·К) и более, с максимальной температурой эксплуатации материала до +920 °С включительно, морозостойкостью не менее 100 циклов.

- Предложен нетрадиционный подход обжига пористых стеклокерамических материалов, позволяющий расширить номенклатуру строительных материалов, а также снизить себестоимость строительства, ремонта и реконструкции объектов промышленного и гражданского назначения.

#### **Методология и методы исследования.**

При проведении исследований использован комплексный подход решения поставленных задач, включающий применение стандартных средств измерений и методов исследований, а также современных физико-химических методов испытаний: термогравиметрии, дифференциальной термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской микротомографии и др., обеспечивающих раскрытие закономерностей получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород и процессов их структурообразования. В работе использовались действующие нормативно-технические документы, применимые к данному объекту исследования.

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

- технологическое решение получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты;
- результаты выявленных процессов, происходящих в шихте при механической активации и последующем нагреве;
- результаты по выявлению закономерностей в системе состав–технология–структура–свойства пористых стеклокерамических материалов на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород и добавок отечественного производства от количественного содержания составляющих компонентов, особенностей механической активации шихты и ее термообработки;

- составы шихты для получения пористых стеклокерамических материалов;
- результаты исследований стойкости пористых стеклокерамических материалов в условиях воздействия химических и биологических агрессивных сред.

### **Степень достоверности и апробация результатов.**

*Достоверность результатов* исследований и выводов по работе обеспечена методически обоснованным комплексом стандартных методик и современных методов исследований с использованием сертифицированного и поверенного оборудования, а также положительными результатами практического внедрения.

*Внедрение результатов исследования.* Осуществлен выпуск опытной партии образцов пористой стеклокерамики в форме блока размерами 510×200×250 мм и в форме плит 510×510×100 мм с кажущейся плотностью не более 280 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии не менее 3,5 МПа на базе ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» (г. Саранск). В 2022–2023 гг. для этих целей было закуплено необходимое оборудование. После отработки на базе ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» всех необходимых технологических режимов и корректировки составов для производства, осуществлен выпуск партии образцов на базе ООО «Ост Клинкер» (Республика Мордовия, Ельниковский район, с. Ельники) с использованием промышленной камерной газовой печи для сушки и обжига керамических изделий «ТГРВ-400.460.235/1100Г» по технологии, описанной в патенте на изобретение № 2836963 (Способ изготовления пористой стеклокерамики / А.А. Ермаков, А.И. Родин – опубл. «24» марта 2025 г. – Бюл. № 9) (см. Приложение Б).

Теоретические положения и результаты научно-исследовательской работы используются в учебном процессе и включены в программу преподавания аспирантам дисциплины «Строительные материалы и изделия» (направление подготовки 08.06.01 Техника и технологии строительства) в раздел: «Строительная керамика» (см. Приложение Б).

*Апробация результатов.* Основные положения диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях:

- Всероссийская с международным участием научная конференция «L ОГАРЁВСКИЕ ЧТЕНИЯ», посвященная 90-летию ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», 6–11 декабря 2021 г. (МГУ им. Н.П. Огарёва, г. Саранск);
- III Международная научно-техническая конференция «International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering» (MPCPE-2022), 26–28 апреля 2022 г. (ВлГУ, г. Владимир);
- Всероссийская научно-практическая конференция «Расширение применения местных сырьевых материалов и отходов предприятий Республики Мордовия, при изготовлении строительных материалов и изделий», 18–19 ноября 2022 г. (МГУ им. Н.П. Огарёва, г. Саранск);
- Двадцать первая международная научно-техническая конференция «Актуальные вопросы архитектуры и строительства», посвященная 60-летию Института архитектуры и строительства Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва, 28 декабря 2022 г. (МГУ им. Н.П. Огарёва, г. Саранск);
- IV международная научно-техническая конференция «International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering» (MPCPE-2023), 27–28 апреля 2023 г. (ВлГУ, г. Владимир);
- XVIII Международная научно-техническая конференция молодых учёных «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов», посвященная памяти профессора В.И. Калашникова, 25–27 октября 2023 г. (ПГУАС, г. Пенза);
- Двадцать вторая международная научно-техническая конференции «Актуальные вопросы архитектуры и строительства», посвященная 105-летию со дня рождения В.А. Карташова, 5–6 марта 2024 г. (МГУ им. Н.П. Огарёва, г. Саранск).

**Публикации.** В ходе проведения исследований по тематике диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 10 научных работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы

основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук; 6 научных работ в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных реферативных базах данных и системах цитирования Scopus, WoS.

Техническая новизна решений подтверждена патентом РФ на изобретение № 2836963 (24.03.2025).

**Конкурсы.** В 2022 г. автор диссертационной работы с разработкой «Разработка пористых стеклокерамических материалов на основе кремнеземсодержащих пород посредством модифицирования шихты алюмосиликатными составляющими» стал победителем программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям (г. Саранск). 26–28 апреля 2022 в рамках конкурса «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года» разработка «Пористая стеклокерамика из кремнистых пород с высокой температурой эксплуатации» объявлена победителем в номинации «Лучший инновационный проект (разработка) в следующей области: – Новые материалы и технологии, химические продукты, эффективная добыча и глубокая переработка полезных ископаемых, углеводородного сырья» (г. Санкт-Петербург) (см. Приложение В).

**Личный вклад автора** заключается в выборе направления исследования, его обосновании, в формировании цели и задач исследований, в планировании и проведении экспериментов, разработке технологии и составов для получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород; в анализе и обосновании полученных результатов исследований, изложенных в диссертационной работе, участии в пробации и внедрении результата работы.

**Состав и структура диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, включающего 159 наименований, трех приложений. Изложена на 214 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков и 18 таблиц. Приложения изложены на 15 страницах.

**Содержание диссертации** соответствует Паспорту научной специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия (технические науки), в частности

пунктам «1. Разработка и развитие теоретических и методологических основ получения строительных материалов неорганической и органической природы с заданным комплексом эксплуатационных свойств, в том числе специальных и экологически чистых», «3. Разработка научно обоснованных способов управления структурообразованием строительных материалов, основанных на регулировании процессов, вынужденно возникающих при совмещении отдельных компонентов, и самопроизвольно протекающих процессов самоорганизации, в том числе методами компьютерного проектирования», «5. Разработка и внедрение способов активации компонентов строительных смесей путем использования физических, химических, механических и биологических методов, способствующих получению строительных материалов с улучшенными показателями структуры и свойств», «6. Научное обоснование и разработка высокопрочных, экологически безопасных, биопозитивных, энергоэффективных, природоподобных строительных материалов, обеспечивающих строительство зданий и сооружений различного назначения, в том числе быстровозводимых и легко трансформируемых» и «9. Разработка составов и совершенствование технологий изготовления эффективных строительных материалов и изделий с использованием местного сырья и отходов промышленности, в том числе повторного использования материалов от разборки зданий и сооружений».

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность доктору технических наук, профессору, академику РААСН Ерофееву В.Т. за ценные советы и рекомендации при подготовке диссертационной работы; кандидату физико-математических наук, доценту Кяшкину В.М. за научные консультации по отдельным разделам диссертационной работы.

## **ГЛАВА 1. Обзор научно-технической литературы в области производства пеностекла и пористой стеклокерамической продукции**

### **1.1 Развитие и актуальное положение индустрии пеностекла**

Пеностекло – материал, обладающий значительной плотностью пор, применяемый в целях теплоизоляции. Его структура сформирована множеством ячеек, где поры равномерно делятся стеклообразными перегородками. С физической точки зрения, пеностекло является гетерогенной системой, сочетающей в себе газообразную и твердую фазы. Важно отметить, что газ может составлять свыше 90 % от всего объема материала [41]. Этот инновационный материал вызывает интерес не только в России, но и за ее пределами.

В середине 1930-х годов И.И. Китайгородским в Советском Союзе и Б. Лонгом во Франции были разработаны технологии производства пеностекла [83].

В 1932 году в ходе Всесоюзной конференции, посвящённой стандартизации и разработке инновационных материалов, которая проходила в столице СССР, выдающийся учёный И.И. Китайгородский впервые представил пеностекло как перспективный строительный материал. В рамках своего доклада, он обозначил фундаментальные принципы метода производства материала данного вида. На Втором международном конгрессе по стеклу, который прошёл в Лондоне в 1936 году, Б. Лонг из французской компании «Сен-Гобен», занимающейся производством стекла, продемонстрировал испытательные экземпляры этого инновационного материала [82].

В период между 1932 и 1939 годами на базе Московского химико-технологического института имени Д.И. Менделеева активно шли научные работы с целью разработки высокоэффективной методики изготовления пеностекла. В этот период осуществлялись эксперименты, нацеленные на получение материала с оптимальными характеристиками. Итогом этих усилий стало создание в мае 1939 года на предприятии «Автостекло» в Константиновке (ныне ДНР) первой в истории

партии пеностекла крупных размеров (475×380×120 мм), которая демонстрировала выдающиеся стабильные физические свойства. Попытки внедрить производство в промышленном масштабе были прерваны из-за обострения мировой политической обстановки и начала Второй мировой войны [82].

В тот же период США интенсивно наращивают выпуск пеностекла, прежде всего, для удовлетворения потребностей своего военно-морского флота. Это стратегическое направление позволяет им сохранять превосходство в разработке и производстве этого материала. В то же время Германия также расширяет производственные мощности по изготовлению пеностекла [82].

Во второй половине 1950-х Советский Союз активно начал процесс восстановления выпуска пеностекла. Эта инициатива была реализована не только в Константиновке, но и на трех других объектах стекольной индустрии: на Ивотском, Кучинском и Гомельском заводах. Задача производства высококачественного пеностекла оставалась нерешенной. Чтобы решить эту проблему, на базе Гомельского завода стекольной промышленности, носящего имя М.В. Ломоносова, был сформирован уникальный научно-технологический коллектив. В рамках этого подхода удалось не только значительно улучшить процесс изготовления пеностекла, но и тщательно задокументировать все этапы процесса Б.К. Демидовичем в своих научных работах [17; 18].

Борис Константинович Демидович внес свой вклад в систематизацию пеностекла, предложив его деление на следующие категории: строительное, обеспечивающее защиту от влажности, предназначенное для декоративных целей (облицовка) и гранулированное [17; 18].

Строительное пеностекло, широко используемое в качестве изоляционного материала в строительстве стен и потолков различных объектов – от жилых зданий до промышленных установок, играет критическую роль в обеспечении эффективной теплоизоляции вблизи устройств, работающих при экстремальных температурах, таких как печи, сушилки, автоклавы, химические реакторы и др. Этот материал выделяется благодаря своей уникальной закрытопористой структуре с ячейками среднего размера, обеспечивая высокую теплоизоляционную

способность. Важной особенностью является его низкая способность к водопоглощению, не превышающая 10 % от его объема, при этом характеристики плотности колеблются между 150–350 кг/м<sup>3</sup>. Пеностекло подходит для использования в широком диапазоне температур, от очень низких (до –50 °С с применением водонепроницаемой защиты), до очень высоких (до +500 °С), позволяя его применение в разнообразных строительных условиях [18].

Влагонепроницаемые пеностекла находят своё применение в качестве эффективного теплоизоляционного материала, крайне необходимого для защиты объектов, функционирующих в условиях интенсивных температурных перепадов и повышенной влажности. Этот материал используется для обеспечения теплоизоляции криогенного оборудования, а также применяется в сфере технической изоляции транспортных средств [18].

Декоративное пеностекло, окрашенное в объеме или лишь на своей поверхности с помощью пигментов, используется как в интерьере, так и для внешней отделки зданий и помещений, предназначенных для общественного пользования или специализированных нужд. Этот материал объединяет в себе эстетическую ценность и практические качества изоляции. Его применяют при создании как наружных, так и внутренних декоративных панно [18].

Гранулированное пеностекло, применяемое для обеспечения эффективной теплоизоляции на поверхностях со сложными геометрическими формами и создания засыпных теплоизоляционных слоев, отличается своей уникальной структурой. Эти устойчивые к механическим воздействиям гранулы также находят свое применение в изготовлении высококачественных строительных легких бетонов и элементов в каркасных конструкциях, обеспечивая легкость спроектированных строительных объектов. Данный материал обладает замкнутой пористой структурой, покрытой оплавленным стеклом, что способствует высокому уровню сцепления с другими материалами. С его помощью достигается значительное уменьшение массы конструкций за счет насыпной плотности, которая варьируется в пределах от 80 до 200 кг/м<sup>3</sup>, при этом материал характеризуется исключительно низким уровнем водопоглощения, не превышающим 5 %. В

дополнение, гранулированное пеностекло демонстрирует исключительную устойчивость к воздействию широкого диапазона температур от  $-180$  до  $+600$  °С [18].

В соответствии с принятой классификацией пеностекло подразделяется на несколько категорий [18]:

а) обладающее тепло- и звукоизоляционными характеристиками – материал используется для изоляции стен, перекрытий, а также крыш в объектах, предназначенных для жилья, общественного пользования и промышленности. Его структура содержит как замкнутые, так и частично открытые поры, обеспечивающие высокую стойкость к нагрузкам при относительно средней плотности, варьирующейся между  $160$  и  $250$  кг/м<sup>3</sup>;

б) изоляционно-монтажное, используемое для обеспечения теплоизоляции в системах холодильного оборудования и системах с умеренными температурными режимами, а также в области промышленного оборудования и системах эффективного отвода тепловой энергии. Данные материалы характеризуются наличием замкнутой пористой структуры и достигают плотности вплоть до  $160$  кг/м<sup>3</sup>, а также показывают высокую эффективность при работе в широком спектре температурных условий от  $-180$  до  $+400$  °С;

в) предназначенное для особых целей – материал без щелочей составе с повышенным содержанием кремния, который является критически важным для производства средств термической и электрической изоляции в разнообразных технических системах. Этот материал выделяется благодаря своей высокой прочности и способности функционировать при повышенных температурах, а также за счет своей способности пропускать радиоволны без искажений. Пеностекло, насыщенное кремнеземом, разрабатывается для использования при температурах до  $1200$  °С;

г) устойчивое к воде, с водопоглощением от  $1,6$  % до  $1,8$  % объема в год.

Среди четырех заводов, функционировавших в эпоху Советского Союза, лишь «Гомельстекло» на территории современной Белоруссии смогло адаптироваться к условиям перестройки, наращивая объемы производства до

40 тысяч кубометров в год. Когда XX век подошел к завершению, европейские страны, в частности Германия, Чехия и Польша, прекратили выпуск пеностекла [82]. На сегодняшний день главенствует американская фирма «Owens Corning», специализирующаяся на выпуске пеностекла под торговой маркой «FOAMGLAS». Ее производственные мощности разбросаны по миру, включая три завода в Европе, расположенных в Бельгии, Чехии и Германии, и два в Северной Америке, находящихся в Фресно, штат Техас, и Седалиа, штат Миссури. Суммарный объем производства на этих пяти заводах превышает миллион кубометров изделий в год.

В Российской Федерации были амбициозные планы по налаживанию крупномасштабного выпуска пеностекла на базе АО «СТЭС-Владимир» во Владимире, где активно разрабатывались продукты под брендом «НЕОПОРМ». К сожалению, в 2019 г. компания столкнулась с финансовыми трудностями, что привело к ее банкротству. Тем не менее, сегодня в России наблюдается положительная динамика в области возобновления производства пеностекла и различных пеноматериалов на ряде других производственных площадок [54]:

1. ЗАО «Пеноситал», расположенное в городе Пермь, занимается выпуском плит из пеностекла, выпускаемых под брендом «Пеноситал».

2. ООО «АйСиЭм Глас-Калуга», аффилированный объект корпорации «Роснано», расположенный в поселке Ворсино Калужской области, занимается выпуском пеностекольного щебня, используя в качестве сырья переработанный стеклобой.

3. Компания «СТЭС-Владимир», расположенная в городе Владимир, специализируется на изготовлении различных видов пеностекла, включая плитное, гранулированное, объемное и фигурное.

4. Организация «ЭТИЗ», расположенная в посёлке Речном Ярославской области, занимается изготовлением материала для звукоизоляции и противопожарной защиты, который создается на базе жидкого стекла.

5. Компания «Гростек», расположенная в Орле, занимается выпуском теплоизолирующих и структурно-теплоизолирующих вспененных изделий под

брендом «Гростек», представленных в форме блоков и плит (из пеностекла и пеностеклокерамики).

6. Группа российских предприятий в сотрудничестве с немецкой фирмой Kramer Schaum Silikate GmbH, базирующаяся в городе Щекино Тульской области, специализируется на производстве гранулированного теплоизоляционного пористого материала под брендом «Vaugran». Этот продукт применяется для создания легкого заполнителя в процессах изготовления пенокерамики, пеностекла, а также разнообразных сухих строительных смесей, используемых для засыпки, оформления фасадов и интерьеров, приготовления бетонных и тампонажных растворов и в производстве полимерных изделий.

7. ООО «Белпеностекло» в Шебекинском районе Белгородской области, находящееся в селе Новая Таволжанка, функционирует в режиме ограниченной эксплуатации, сосредоточиваясь на проведении научных экспериментов и разработок.

8. ООО «Мистраль», расположенное в Московской области, городе Орехово-Зуево, занимается изготовлением пеностеклового щебня, используя в качестве исходного материала переработанный стеклобой.

9. Производственное предприятие «Тисма», располагающееся в городе Норильск Красноярского края, имеет цех, специализирующийся на выпуске легких заполнителей. В рамках этого производственного направления завод производит гранулированную пеностеклокерамику, которая реализуется под брендом «Азерит».

10. В Московской области, в городе Яхроме, расположен завод по изготовлению гранулированного пеностекла принадлежащий компании «Саитакс», специализирующийся на производстве данного изоляционного материала.

11. ООО «ПроектСтройКомплекс», расположенное в Омской области, в населённом пункте Лузино, занимается изготовлением гранулированного пеностекла из переработанного стекла.

12. ООО «Квант» находится в Никольске, Пензенской области, где занимается выпуском пеностеклокерамической продукции, используя в качестве сырья диатомит.

13. ООО «Уральская диатомитовая компания», расположенное в Свердловской области, г. Камышлов, занимается изготовлением гранулированного пеностекла.

14. ООО «Рыбинский завод строительных технологий», расположенное в Ярославской области, городе Рыбинске, занимается выпуском гранулированного пеностекла.

15. В Москве, ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко, НИЦ «Строительство» разработал технологическую линию для выпуска гранулированной пеностеклокерамики «ТЕРМОГРАН», используя аморфные породы, богатые кремнеземом.

16. ООО «Колпинский завод композитных материалов», находящееся в Санкт-Петербурге, в посёлке Колпино, занимается реализацией проекта по строительству производственного участка для изготовления пеностекла.

17. ООО «Инностек», расположенное в Тверской области, селе Каблуково, занимается производством пеностекляного щебня.

В исследовании [50] указаны следующие достоинства пеностекла:

- применение в разнообразных стеновых и кровельных системах, а в районах с вечной мерзлотой служит заменой классическому фундаменту под постройки;
- изоляция для обеспечения теплового контроля в судоходстве и холодильном оборудовании;
- утепление трубопроводов с использованием скорлуп, гравия и гранулированных материалов;
- применимость как основного строительного материала при средних нагрузках на конструкцию;
- использование в ядерной энергетике;
- легкость в механической обработке (режущими инструментами, включая стальные пилы, сверла и прочее);

– возможность объединения теплоизоляции и внешней отделки зданий (пеностеклом с глазурованным покрытием).

В статье, написанной А.А. Кетовым [38], подчёркивается, что производство индивидуальных окрашенных изделий, которые помимо сохранения тепла также обладают усиленной структурной прочностью и подходят для использования в качестве облицовочных материалов, значительно увеличивает их привлекательность на рынке. Автор считает, что преимущественно благодаря уникальным характеристикам и расширению функциональности, эти материалы обладают большим потенциалом для завоевания позиций на рынке стройматериалов, не столько за счет уменьшения производственных затрат и цен для потребителя, сколько за счет сочетания свойств, делающих их более привлекательными для широкого круга применения.

В заключение этого подраздела, следует констатировать, что комплексные экономические и технологические трудности привели к существенному снижению производства высококачественного блочного и гранулированного пеностекла во множестве стран Европы, а также в Российской Федерации, которая лишилась масштабного производства данного продукта. Однако в последнее время наблюдается возрождение и наращивание выпуска пеностекла за счет его выдающихся теплоизоляционных и прочностных параметров, которые делают его лучшим среди других изоляционных материалов.

Перспективным направлением в промышленности пеностекла является применение более дешевого сырья, снижение энергозатрат при производстве, улучшение физико-механических, теплофизических и других эксплуатационных свойств, расширяющих область применения конечной продукции.

## **1.2 Технологии производства пеностекла**

В работе В.А. Китайцева [42] описываются пять ключевых методов для создания ячеистой структуры стекла:

1) порошок метод, где шихта из стеклянного порошка и вещества, выделяющего газ при нагревании, размягчается и вспенивается под воздействием температуры;

2) холодный метод, при котором процесс вспенивания массы осуществляется при низких температурах с добавлением пенообразователя и стабилизирующих веществ;

3) вспенивание стекломассы в стекловаренной печи или аппарате, когда она находится в вязком состоянии, с одновременным выделением газа из мелкоизмельченного вещества-газообразователя;

4) продувание стекольной массы при помощи воздушных потоков или газов;

5) вспенивание разогретого до пластичного состояния стекла под действием вакуума.

Производство пеностекла обычно осуществляется порошковым методом, поскольку этот способ рассматривается как наиболее экономически эффективный в плане потребления энергии при изготовлении [1].

Процесс производства пеностекла начинается со смешивания стекольного порошка с веществами, ускоряющими газообразование при нагревании. После чего следует этап термической обработки, включающий нагрев до температуры, превышающей точку размягчения стекла, что приводит к его спеканию с одновременным заключением внутрь частиц газообразователя. В дальнейшем, при повышении температуры, эти частицы начинают высвобождать газы, образуя в стекляннйй массе многочисленные пузыри и поры. Окончательно формирование структуры пеностекла и удаление напряжений заканчивается этапом отжига [18; 42; 54]. Соотношение и тип применяемых газообразователей значительно определяют геометрию пор и физико-механические свойства конечного материала [83].

Газообразующие добавки подразделяются на: нейтрализационные и окислительно-восстановительные. Нейтрализационные газообразователи обычно представлены карбонатами, которые, подвергаясь термическому воздействию, разлагаются, высвобождая углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ). Этот процесс вызывает

интенсивное газообразование, которое разрушает структуру материала на микроуровне, способствуя формированию сложной сети воздушных каналов внутри стекла. Благодаря этому, пеностекло приобретает отличные свойства по поглощению влаги и шумоизоляции [83].

Для производства теплоизоляционного пеностекла, характеризующегося в основном замкнутыми порами, применяют окислительно-восстановительные газообразователи. В качестве таких используются различные углеродные материалы, включая кокс, антрацит, сажу, графит и карбид кремния. Механизм газообразования у таких веществ заключается в их окислительной реакции с газами, растворенными в расплавленной стекломассе, в первую очередь с кислородом и триоксидом серы [83].

Существует четыре основных способа производства пеностекла порошковым методом [55; 56; 73]:

- одностадийный способ;
- двухстадийный способ;
- способ непрерывного вспенивания ленты пеностекла;
- способ получения гранулированного пеностекла.

Процесс изготовления пеностекла, независимо от выбранного способа, включает общие стадии: измельчение в шаровых мельницах заранее отмеренных порций стекольного сырья и вспенивающих агентов; последующее вспенивание и термическую обработку пеностекольных заготовок [56].

*Одностадийный способ.* Эта технологическая разработка была начата, а затем активно развивалась на территории Советского Союза, а именно в Гомельском стекольном заводе, стартовав в 1953 году [18]. Процессы вспенивания смеси для пеностекла, последующего отжига и охлаждения в рамках данной методики осуществляются обычно в одной специализированной туннельной печи, работающей в режиме непрерывной подачи.

Недостатки одностадийной технологии [18]:

- регулирование установленного теплового режима внутри печи;
- большая инерционность печи;

- неравномерное распределение температуры по сечению канала печи;
- нестабильность положительной температурной разницы между нижней и верхней частями форм;
- отсутствие возможности балансировки гидростатического давления в процессе формирования пены;
- в некоторых ситуациях происходит кристаллизация стекла, что ведет к ухудшению основных характеристик.

*Двухстадийный способ.* При данном способе начальное вспенивание материала выполняется в первой туннельной печи, после чего на завершающем этапе блоки освобождаются от форм и подвергаются отжигу во второй туннельной печи [18; 92].

На первой стадии процесса обжига шихту, состоящую из стекольного порошка и газообразователя, подвергается нагреву в печи до температурного диапазона 790–850 °С. Это температурное воздействие необходимо для формирования пористой структуры в стекломассе, затем следует ее охлаждение до температуры 600–630 °С. Далее, на втором этапе, через отжиг и контролируемое охлаждение, которое достигается с помощью специализированных режимов в конвекционных печах конвейерного типа, завершается производственный цикл изготовления изделий [18; 92]. Отжиг проводится согласно одному из следующих режимов, предусматривающих обеспечение качества продукции [26]:

1) понижение температуры с верхнего уровня температур отжига на 40–100 °С со скоростью 1–9 °С/мин, после чего снижение до нижнего предела температур отжига происходит со скоростью 1,9–3 °С/мин и далее до комнатной температуры с темпом 2,2–7,5 °С/мин;

2) процесс снижения температуры с верхнего уровня отжига до нижнего предела проводится со скоростью 0,66–2,5 °С/мин, включая стадии изотермической выдержки продолжительностью от 30 до 90 минут после каждого понижения на 30–60 °С. Далее следует охлаждение до температур +100...+320 °С со скоростью 1,6–4,8 °С/мин, сопровождающееся изотермическими выдержками на каждом шаге снижения температуры на 50–160 °С на время от 30 до 90 минут;

3) двухстадийное управляемое охлаждение с регулируемой скоростью от 1 до 9 °С/мин, где на первом этапе температура снижается до значений, находящихся на 10–40 °С ниже минимального порога температуры отжига. Перед переходом ко второму этапу охлаждения, температуру пеностекла предварительно повышают на 10–40 °С выше минимального порога температуры отжига со скоростью нагрева в диапазоне от 1 до 10 °С/мин;

4) двухэтапное охлаждение начинается с понижения температуры от температуры вспенивания на 50–200 °С за 15–20 минут, затем следует дальнейшее охлаждение до температуры газовой среды в диапазоне +260...+450 °С в течение 5–15 минут. Отжиг осуществляют до достижения температуры газовой среды, которая на 20–80 °С меньше температуры начала деформации пеностекла;

5) точное контролирование охлаждения до минимальной температуры отжига, за которым следует ускоренное понижение температуры до уровня окружающей среды.

По сравнению с одностадийным процессом, двухстадийный метод производства обладает следующими преимуществами [18; 92]:

- минимальная продолжительность вспенивания;
- оптимизированное управление процессом вспенивания в автономной печи с высокой степенью контроля, охватывая обжиг исходных компонентов и фиксацию структуры вспененных блоков;
- оптимальная загрузка печи путем вертикальной укладки блоков на их тонкий край с минимальными промежутками для максимального использования объема печи;
- оптимальное регулирование процесса отжига в специально разработанной отжигательной печи с контролируемым и однородным рассеиванием тепла от поверхностей материала;
- ограниченное число форм, рециркулируемых в производство после завершения вспенивания, избегая продолжительного этапа отжига с пеностеклом.

В настоящее время двухстадийный метод способен производить пеностекло высшего качества по сравнению с одностадийным методом. Это объясняется тем,

что получаемый материал обладает более равномерной структурой и меньшей плотностью [56].

*Способ непрерывного вспенивания ленты пеностекла* создан под управлением И.И. Китайгородского и Б.И. Борисова [40].

По методу постоянного вспенивания пеностекла различимы две технологии. Первая технология описывается следующими шагами [17]:

- 1) генерация пены путем активации пенообразующего раствора на начальном этапе;
- 2) процесс остывания и переход пеностекла в твердое состояние по мере продвижения конвейерной ленты;
- 3) извлечение пеностекла с поверхности расплавленной массы для последующего размещения его в печи для отжига;
- 4) термическая обработка в печи для стабилизации структуры.

Процесс включает спекание с последующим вспениванием шихты на горизонтальной поверхности расплавленного металла, расположенного в ванне с неокислительной атмосферой [17].

Процесс изготовления пеностекла по второму способу охватывает три фазы [17]:

- 1) процесс формирования стекла путем вытягивания его непосредственно с поверхности жидкого металла;
- 2) последующее перемещение ленты и добавление в нее слоя пенообразующего компонента через проем в своде печи;
- 3) процесс охлаждения и кристаллизации ленты, включающей в себя слой стекломассы и соединенный с ним слой вспененного стекла.

Таким образом, созданный листовой композит содержит пеностеклянный слой толщиной от 20 до 60 мм, который надёжно закреплён на подложке из стекла, не превышающей 8 мм в толщину [17].

К основным недостаткам процесса получения пеностекла методом непрерывного вспенивания ленты относят [17; 18]:

– контроль температурных параметров на отдельных участках ленты в процессе вспенивания;

– недостаток стабилизационной зоны в печи;

– производство тонкослойного пеностекла.

Метод непрерывного вспенивания ленты пеностекла обладает значительным потенциалом. Хотя у этого способа есть определенные минусы, его улучшение должно происходить в направлении конструктивного оформления тепловых установок [55; 56].

*Способ получения гранулированного пеностекла.* Гранулированное пеностекло может производиться тремя разными методами, которые отличаются по уровню влажности исходной смеси и технологии обработки исходных гранул [80]:

1) сухой способ – процесс создания начальных гранул осуществляется использованием сухой пенообразующей композиции;

2) полусухой способ – формирование гранул проводится при содержании влаги в смеси 20–22 %.

3) мокрый способ – для изготовления гранул используется суспензия с содержанием воды 40–45 %.

Мокрый способ гранулирования пеностекла превосходит другие способы благодаря ключевым преимуществам: эффективное ускорение измельчения стекла за счет использования жидких сред; снижение необходимой температуры для начала пенообразования; увеличение диапазона температур, при которых происходит формирование структуры благодаря присутствию гидратной воды; исключение выделения пыли; обеспечение возможности полностью автоматизировать производство за счет простоты и надежности используемого оборудования [80].

Процесс создания гранулированного пеностекла охватывает несколько ключевых этапов:

– производство сырьевых гранул из обработанной смеси с использованием аппарата для гранулирования;

- сушка сформированных гранул и их загрузка во вращающуюся промышленную печь;
- быстрое повышение температуры печи для процесса вспенивания.

В процессе обработки во вращающихся печах, скорость нарастания температуры достигает 20–30 °С/мин, что значительно превышает показатели туннельных печей. Это обусловлено эффективным механизмом изоляции и распределения тепла. Интенсивное вспенивание каждой гранулы обеспечивает высококачественное структурообразование, аналогичное тому, которое достигается в туннельных печах, благодаря точному контролю за объемом обрабатываемых материалов и оптимизации процесса вспенивания, который длится не более десяти минут. Это делает вращающейся печи экономичным выбором благодаря их короткому производственному циклу. В дальнейшем, стабилизация структуры, отжиг и охлаждение пеностекла осуществляется прямо внутри вращающегося барабана, после чего материал отправляется в вертикальные отжиговые силосы. В этих силосах пеностекло постепенно охлаждается до +50 °С в течение 45–60 часов [80].

Ключевой фактор в изготовлении пеностекла – это выбор сырья, влияющего на процесс производства и характеристики финального продукта. Сырьевые материалы варьируются от стеклобоя и стекольных отходов до специально подготовленного стеклогранулята определенного состава. Также используются кремнистые породы вроде диатомита, опоки, трепела и цеолита, и легкоплавкие минералы, богатые щелочами [53; 59; 61; 77].

Обычно для производства используются отходы стекольной промышленности в виде неотсортированного стеклобоя, включающего разнообразный бой тары и окон, характеризующийся неоднородностью в химическом составе. Это требует детальной предварительной обработки, включающей в себя этапы разделения, измельчения и очистки материала для достижения однородности и стабильности свойств конечного продукта – пеностекла. Применение стеклянных отходов позволяет значительно уменьшить

затраты на производство, а также способствует эффективной переработке и минимизации отходов в стекольной отрасли [59; 77].

В отличие от оконного стекла, в состав тарного стекла входит повышенное содержание оксида железа, действующего как эффективный флюс. Это значительно снижает температуру, необходимую для спекания и вспенивания материала. Тарное стекло также относится к так называемым «длинным» стеклам, характеризующимся тем, что незначительные колебания температуры окружающей среды практически не влияют на его вязкость. Именно по этой причине тарное стекло обычно выбирают в качестве предпочтительного компонента для производства высококачественного пеностекла [77].

Для производства качественного пеностекла, температурный режим его размягчения должен быть оптимизирован таким образом, чтобы обеспечивалась невысокая температура размягчения и постепенное уменьшение вязкости с увеличением температуры. Ключевое условие – избегание кристаллизации порошкообразного стекла до того момента, как процесс вспенивания будет завершен. При обработке стекольных отходов, использование температур вспенивания выше 850 °С считается неконструктивным из-за риска кристаллизации при повторном нагревании. Как демонстрируют многочисленные исследования, кристаллизация материала мешает его вспениванию и приводит к образованию пор с перфорациями, что нежелательно для процесса производства пеностекла [61; 77].

Для создания качественного пеностекла используется гранулированное стекло, изготовленное по комплексной технологии, включающей этапы подготовки сырья, смешивания компонентов и плавления в стекловаренной печи. Производственный цикл пеностекла таким методом требует значительных финансовых и энергетических затрат. Экономическую эффективность можно увеличить, используя в качестве материала для гранулята доступные альтернативы обычным компонентам – кальцинированной соде и глинозему. Применимы такие недорогие заменители, как перлит, вулканический пепел, нефелин, андезит, а также продукты переработки, например зола и шлаки от теплоэлектростанций и прочие отходы [12; 53; 77].

В данном подразделе изложены ключевые процессы изготовления пеностекла, выделены преимущества и недостатки различных технологических подходов, обсуждаются разнообразные типы продукции, которые можно получить, а также указывается основное оборудование, используемое в производстве. Главным компонентом для создания пеностекла высокого качества является подготовленный стеклянный гранулят и стеклянные отходы, получаемые при изготовлении различных изделий, которые из-за своего неоднородного состава требуют проведения тщательной предварительной обработки, включающей сортировку, измельчение и очистку. Это, в свою очередь, увеличивает затраты на выпуск готовой продукции.

### **1.3 Отходы промышленности как сырье для производства пеностекла и пористой стеклокерамики**

Эффективное развитие сектора промышленности производства пеностекла и пористой стеклокерамики непосредственно зависит от укрепления и расширения базы по использованию различных минеральных ресурсов. В области использования сырья для изготовления пеностекла было осуществлено множество научных исследований. Важную роль в этих исследованиях играет применение переработанного сырья, в частности, различных видов стекольных отходов: оконного, из стеклянной упаковки, из электронно-лучевых трубок, а также стеклобоя, собранного в процессе разборки устаревших телевизоров и компьютеров [45; 46; 63; 110].

В исследовательской работе [46] представлен анализ процессов создания пеностекла, используя в качестве исходного материала осколки бутылочного, тарного стекла, а также отработанные лампы и их смеси. Авторы демонстрируют, как анализируя изменения в плотности и пористости материалов от исходного к конечному состоянию, можно точно предсказывать, контролировать и проводить кинетический анализ процесса формирования пор в пеностекле.

Изобретение [67] целенаправленно работает над увеличением доходности процессов переработки разнообразных стеклянных отходов и обеспечивает возможность изготовления пеностекла из стекла нестандартного и изменчивого состава, при этом гарантируя высокое качество итоговой продукции. Состав гранулированной смеси для производства пеностекла включает в себя, выраженные в массовых процентах, следующие ингредиенты: жидкое стекло – 5–15; вода – 5–15; пенообразователь, в том числе глицерин, – 1–2; каолин или его аналог каолинит – 1–3; и измельченное стекло (просеянное) составляет основную часть. В роли пенообразователя, содержащего карбонаты, используют  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  или  $\text{SrCO}_3$  до 1 масс. % в комбинации с глицерином. При подготовке смеси активно проводят эксперименты для точного определения соотношения ингредиентов, исходя из максимального и минимально приемлемого значения плотности измельченного стекла, учитывая плотность жидкого стекла, а также фиксируют среднюю плотность конечной смеси после тщательного перемешивания и добавления минимально необходимого объема воды.

Исследователи в работе [7] демонстрируют, что, подвергая термической обработке композит, состоящий из частиц стекла в рамках гидратированной полисиликатной матрицы на основе натрия, можно получить стеклокерамический материал с пористой структурой, который обладает хорошими теплоизоляционными свойствами. Данный метод позволяет отказаться от необходимости использовать высококачественное стекло и заменить его менее качественным сырьем, при этом получаемый конечный продукт оказывается эффективным для использования в качестве основы для самонесущих теплоизоляционных стеновых конструкций.

В.В. Васюков провел анализ процесса деструкции автомобильных стекол при температурном воздействии на них, учитывая их сложный многослойный состав, включающий слои с полимерными защитными веществами на основе частично ацетиализированных поливиниловых спиртов, обработанных пластификаторами. Выявлено, что в ходе пиролиза таких защитных слоев формируется

карбонизированный осадок, способный играть роль источника газообразования при изготовлении пеностекольных материалов [8].

В исследовании [57] была определена оптимальная рецептура для производства блочного пеностекла, главным образом из переработанного стекла, с добавлением до 1,0 % доломитовой муки в качестве порообразующего агента относительно веса сухой добавки и 2,5–3,0 % жидкого стекла для улучшения структуры изделия, от массы переработанного стекла. Такое сочетание ингредиентов позволило создать образцы блочного пеностекла, предназначенного для теплоизоляционных и конструкционных целей, с плотностью в пределах 270–300 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии 2,0–2,1 МПа и водопоглощением не превышающим 3,0 %.

В исследовании, проведенном А.И. Пузановым [70], предлагается использовать для производства пеносиликатного теплоизоляционного материала стеклобой без предварительного его сортирования по сортам. Изложено, что разница в плотности пеностекла, изготовленного из разнообразных сортов стеклобоя, включая оконное, бутылочное (прозрачное, коричневое, зеленое) и стекло от кинескопов, не превышает 5–10 %. Это обосновывает возможность прекратить дорогостоящую процедуру классификации стеклобоя по видам, что в свою очередь позволяет уменьшить энергозатраты на производство примерно на треть.

В исследовании [62] было теоретически доказано и на практике подтверждено, что использование композиций, состоящих из измельченного стекла и механоактивированных вулканических пород, в сочетании с их реакционным спеканием в присутствии гидроксида натрия, позволяет создавать пеностекло с повышенными характеристиками прочности. Кроме того, было установлено, что эти характеристики могут быть дополнительно улучшены за счет предшествующей термической обработки исходной смеси для пенообразования, что способствует повышению конструктивных свойств производимого пеностекла.

В исследовании [13] показано, что применение механохимической активации эффективно для создания смешанных щелочных вяжущих материалов из

стеклянного боя, что открывает перспективы в разработке безобжиговой теплоизоляции с превосходными механическими свойствами.

Множество исследований иностранных ученых направлено на применение в промышленности пеноматериалов, синтезированных из смесей стеклобоя и золы из отходов теплоэлектростанций [109; 159].

В исследовании [109] были созданы пеностекла, где в качестве основного сырья применяются стекольные отходы, полученные из золы после сжигания угля на теплоэлектростанциях, а также добавляются карбонатные добавки (шламы, обогащенные доломитом и кальцием), которые выступают в роли агентов для образования пор. Исследователи оценили, как состав и дозировка данных добавок, так и температура обжига влияют на такие характеристики материала, как пористость, механическая прочность, микроструктурные особенности и наличие кристаллических фаз. Было выявлено, что однородные микроструктуры с крупными порами достигаются при добавлении минимального количества карбонатов (1–2 % по массе) и при использовании сравнительно низких температур обжига (850 °С). Такой подход позволяет получить пеностекло с показателями плотности в пределах 0,36–0,41 г/см<sup>3</sup> и с пределом прочности при сжатии 2,4–2,8 МПа.

В исследовании [159] авторы разработали стеклокерамические вспененные материалы, применяя комбинацию летучих зол и стекольных отходов как главные ингредиенты, добавляя буру и карбонат кальция для выполнения ролей флюсующего агента и агента для выделения газа соответственно. Они выявили, что наилучшие результаты в производстве данных материалов достигаются при температуре в +800 °С с выдержкой в течение 45 минут. Смесь для производства состояла из 40 мас. % золы, 60 мас. % стеклянных отходов, при этом бура составляла 30 мас. %, а карбонат кальция лишь 0,5 мас. %. Материалы, полученные данным методом, отличаются объемной плотностью 0,46 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии свыше 5 МПа, а также обладают коэффициентом теплопроводности приблизительно 0,36 Вт/(м·К).

Множество исследований фокусируются на применении стеклянных отходов, возникающих в результате разборки телевизоров, экранов, а также другой электроники [111; 112; 157].

Ученые из Китая обратились к использованию переработанных очищенных стекол из катодно-лучевых труб и панельных экранов, изъятых в процессе разборки телевизоров, в сочетании с германийсодержащими отходами процессов обогащения, как к основному сырью для создания долговечных пористых стеклокерамических материалов [157]. Для приготовления такой шихты использовались SiC в качестве пенообразователя, бура как флюс и диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) для обеспечения стабильности смеси. Оптимальные характеристики были достигнуты для образцов, подвергшихся вспениванию при  $+880\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут и состоящих из 56,5 % стеклянного порошка, 40,0 % отходов и 1,0 % SiC, и характеризующихся высокими показателями: малой объемной плотностью в  $0,226\text{ г/см}^3$ , пределом прочности при изгибе 3,32 МПа и коэффициентом теплопроводности на уровне  $0,68\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .

Множество научных работ подтверждает эффективность использования вторичных ресурсов, таких как отходы и побочные продукты из сферы строительства и производства строительных материалов, в процессе создания пеностекла [4; 5; 6; 34].

В исследовании [34] демонстрируется способность создать пеностеклокристаллический состав из фритты, которая взаимодействует при температуре в  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Эта фритта производится из гранул строительного песка размером 60 мкм, в которых присутствует приблизительно 70 % двуокиси кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Формируемый из неё материал обладает значительно повышенными характеристиками: он в три раза превышает обычное пеностекло по прочности и на 50 % прочнее керамзита, при этом имея минимальное водопоглощение на уровне всего 0,1 %.

В исследовании [4] оценивается эффективность использования отходов гранита из Микашевичского карьера в Беларуси для создания пористых изоляционных материалов. Стекломассы были созданы путем смешивания 50–70 %

(по массе) этих отходов с кварцевым песком, мелом и содой. Определены пропорции для достижения нужной вязкости при образовании пены при температурах 800 и 830 °С. Полученное пеностекло демонстрирует объемную плотность 180–190 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии 0,72–0,78 МПа и коэффициент теплопроводности 0,091 Вт/(м·К).

В исследовании, проведенном Я.И. Вайсманом и коллегами [5], освещается тема переработки минераловатных теплоизоляционных материалов по завершении их эксплуатационного цикла. Выявлено, что использование отработанной минеральной ваты в качестве компонента при создании смесей для изготовления пеностекла является одной из перспективных направлений для её вторичного применения.

В исследовании [6] обсуждается переработка использованных пеностеклянных и пеностеклокристаллических листов в целях их повторного применения при создании новых плит из стеклокристаллических пористых материалов. По окончании эксплуатационного срока, такие плиты можно трансформировать в пеностеклянный щебень, который, в дальнейшем, служит армирующим компонентом в составе сырья для изготовления новой партии пеностеклокристаллических листов.

В научных работах О.В. Суворовой и Н.К. Манаковой [84; 85] было рассмотрено использование отходов, содержащих кремнезем, и вторичных продуктов, образующихся при обработке апатит-нефелиновых и эвдиалитовых руд, расположенных на территории Мурманской области. Авторы выработали рецептуры и методики создания высококачественных материалов на основе пеностекла, как в виде блоков, так и в форме гранул, обладающих кристаллической структурой.

Летучая зола от теплоэлектростанций и отходы производства алюминия, известные как красный шлам, могут находить вторую жизнь в создании пеностеклокерамических материалов. В исследовании [101] было продемонстрировано использование небольшого количества буры и силикатного клея для повышения текучести исходной массы. Исследовательская группа

внимательно изучила, как изменение дозировки красного шлама, летучей золы, буры и режимов термической обработки влияет на ключевые характеристики готового продукта, такие как пористость, механическая прочность, плотность, способность абсорбировать воду, структуру и наличие кристаллических фаз. Эксперименты показали, что при обжиге при температуре 900 °С в течение двух часов получается пенообразный материал с оптимальным размером пор. Состав: 40–50 % красного шлама, 25–40 % золы, 15–20 % бората натрия и 5 % жидкого стекла. Полученная пеностеклокерамика обладает пористостью 64,14–74,15 %, пределом прочности при изгибе и при сжатии 2,31–8,52 и 4,04–10,63 МПа соответственно, а также плотностью 0,51–0,64 г/см<sup>3</sup> и водопоглощением 2,31–6,02 %.

В исследовании [113] представлена разработка пеностеклокерамических композитов, сформированных из красного шлама и летучей золы в пропорции 40/60 с добавлением карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>) в роли вспенивающего агента. Процесс обработки данных материалов осуществлялся путем их обжига в диапазоне температур от 760 до 840 °С. Полученные изделия демонстрировали объемную плотность, находящуюся в пределах 0,33–0,41 г/см<sup>3</sup>, и обладали значимым диапазоном предела прочности при сжатии 0,33–2,74 МПа.

Множество научных работ посвящено применению отходов металлургии и сгорания топлива для производства пеностекла и пористой стеклокерамики [105; 146; 148].

В исследовании [148] авторы рассматривали процесс производства пеностекла с применением порошковой технологии. В качестве исходных материалов использовались стеклянные отходы и титансодержащий шлак из доменных печей. Для ускорения плавления добавляли буру как флюс, при температуре обжига в 900 °С. Важными компонентами для формирования и стабилизации пористой структуры служили карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>) и фосфат натрия (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O), выступающие в ролях газогенерирующего агента и стабилизатора пены соответственно. Исследовательская группа анализировала, как влияет количество флюса на такие характеристики пеностекла, как пористость,

водопоглощение, предел прочности при сжатии, структуру и наличие кристаллических фаз. Было обнаружено, что оптимальные свойства пеностекла достигаются при добавлении 10 мас. % раствора буры, что способствовало формированию продукта с наиболее оптимальными характеристиками.

В исследовании [105] были разработаны стеклокерамические пенообразные материалы, используя в качестве сырья доменный шлак и вторичное сырьё в виде битого стекла. Активацию кристаллизации и образование кристаллических структур в таких материалах обеспечили добавками оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) и фторида кальция ( $\text{CaF}_2$ ). В роли веществ, способствующих образованию и стабилизации пенной структуры, а также снижению температуры плавления смеси, применяли карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), фосфат натрия ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) и буру ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) соответственно. Показано, что композиты, содержащие 50 % доменного шлака по массе, демонстрируют оптимальные характеристики, в частности обладают низкой объемной плотностью в  $0,79 \text{ г/см}^3$ , небольшим водопоглощением – 2,71 %, и высокой прочностью при изгибе, достигающей 14,34 МПа.

В исследовании [146] разработаны стеклокерамические пеноматериалы с использованием шлака 50–70 %, который является побочным продуктом плазменной обработки бытовых отходов. Для создания пористой структуры и облегчения процесса спекания соответственно применили карбонат кальция и буру. Проведен анализ влияния температурного режима спекания на ключевые характеристики материала, включая его плотность, прочностные свойства и структурные изменения на микроуровне. Выявлено, что превосходные показатели прочности к плотности (с пределом прочности при сжатии свыше 2,5 МПа и плотностью менее  $0,3 \text{ г/см}^3$ ) достигаются у образцов, содержащих 70 % шлака и спеченных при температуре  $920 \text{ }^\circ\text{C}$ , за счет формирования микрокристаллических структур.

Е.А. Яценко вместе с коллегами, проводя исследования в области синтеза пеностекла, доказали как на теоретическом, так и на практическом уровне, что использование золошлаковых отходов электростанций в качестве альтернативы

стеклольному бою в составе для производства пеностекла, в сочетании с различными пенообразователями – органическими, как глицерин, и неорганическими, включая жидкое стекло, а также углеродсодержащие и карбонатные добавки, является эффективным и обоснованным подходом [15; 93; 95].

В исследовании, выполненном Н.А. Кузнецовой и О.В. Казьминой [35], представлены результаты, демонстрирующие эффективность применения золошлаковых отходов для производства высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе пеностекла. Авторами разработана инновационная технология и определены идеальные дозировки компонентов стекловаренной шихты, включающие золошлаки от Томских ГРЭС. Эксперименты показали, что новый материал обладает улучшенными прочностными свойствами в сравнении с классическим пеностеклом, изготовленным из вторичного сырья – стеклобоя.

Изобретение [65] целенаправленно занимается расширением ресурсной базы и снижением затрат на производство пеностеклокристаллических материалов. Смесь, применяемая для создания стеклогранулата, включает в себя следующие вещества в процентном соотношении от массы: породу, богатую кремнеземом – от 25 до 50 %; кальцинированную соду – 25 %; отходы золошлака – от 25 до 50 %. Состав этих золошлаковых отходов представляет собой: не меньше 55 %  $\text{SiO}_2$ , до 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и до 15 %  $\text{CaO}$ , при этом отходы имеют удельную площадь поверхности минимум  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Как исходник кремнезема используют породу с долей  $\text{SiO}_2$  не ниже 83 мас. % и гранулами размером 0,1 мм.

В исследовании [86] освещается инновационное направление в области создания вспененных стекловидных теплоизоляторов с использованием отходов процессов переработки фосфатной руды, позволяющее на низкотемпературном уровне синтезировать теплоизоляционные материалы. Предложенная методика синтеза способствует формированию вспененного продукта со стабильными высокими свойствами и техническими характеристиками без необходимости применения высокоэнергетических процессов. Процесс вспенивания проходит при температуре в интервале 250–300 °С.

Очевидно, что для сокращения издержек на производство в индустрии пеностекла многообещающим подходом выступает применение в качестве первичных материалов промышленных отходов, таких как металлургические шлаки (включая продукты черной и цветной металлургии), отходы обработки бокситов, известные как красный шлам, и зола, формируемая в результате сжигания топлива. Этой стратегии уделяется значительное внимание в рамках академических и прикладных научных работ.

#### **1.4 Цеолитсодержащие и кремнистые породы как сырье для производства пеностекла и пористой стеклокерамики**

В промышленном производстве пеностекла и пористых стеклокерамических материалов важным направлением в развитии является применение цеолитсодержащих и высококремнистых аморфных пород в качестве исходных составляющих. Россия обладает обширными запасами таких пород, преимущественно осадочных – включая трепелы, опоки, диатомиты и т. д. [52; 53].

В настоящее время цеолитсодержащие и кремнистые породы используются как сырье для получения различного рода керамики, а также находят широкое применение в производстве цементных строительных композитов [77], сухих строительных смесей [45], искусственных пористых заполнителей [48].

Диатомит служит основой для изготовления пенодиатомитовых кирпичей – высокоэффективного теплоизоляционного строительного материала. Этот материал эффективно используется для обеспечения теплоизоляции зданий и промышленного оборудования, способен выдерживать температуры изолированных поверхностей до 900 °С. Он классифицируется как негорючий материал, что делает его идеальным выбором для противопожарной защиты металлических конструкций, железобетонных и деревянных элементов в различных сферах, включая гражданское строительство. Одним из ведущих

отечественных производителей продукции на диатомитовой основе является компания «ВУЛКАНИТ».

Большой вклад в получение пенодиатомитового кирпича внес Е.А. Никифоров [64; 66]. Евгений Александрович автор более 10 патентов в области разработки составов и способов получения строительных материалов на основе диатомита.

Стеновая керамика на основе кремнистых опал-кристобалитовых пород – опок получена В.Д. Котляром [43]. По этому направлению получено 14 патентов на изобретения, опубликовано более 150 научных работ. В области создания стеновой керамики на базе этих уникальных пород и их разновидностей, таких как опоки, были разработаны фундаментальные принципы и технологические подходы. Эти подходы выделяются применением методов, направленных на снижение расхода ресурсов и энергии, а также улучшение качества и эксплуатационных характеристик керамических изделий. Применение этих новаторских технологий было воплощено на практике в Новочеркасске на производственном предприятии ООО «Тандем-ВП», специализирующемся на производстве кирпича. Завод использует в качестве основного сырья карбонатные опоки из Нагольновского месторождения, демонстрируя эффективность разработанных подходов.

Получением газокерамических материалов на основе трепеловидно-кремнистых разновидностей природных опок также занимается В.А. Береговой и его ученики. Они разработали инновационные методы для применения природных силицитов в производстве пористой строительной керамики [2; 68]. Уникальная структура такого сырья, богатая аморфным двуоксидом кремния и обладающая высокой микропористостью, обеспечивает протекание процессов вибровспучивания шликерных масс, их отвердевания и последующего обжига. Авторы оптимизировали составы газокерамики, достигнув плотности материала более  $450 \text{ кг/м}^3$ , предела прочности при сжатии свыше 1,3 МПа, а также коэффициента теплопроводности  $0,09 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  и более.

Из трепела изготавливают кирпич типа Т-600 и пенотрепельные блоки, используя методы, похожие на те, что применяются при создании изделий из

диатомита. Однако, несмотря на их уникальные свойства, эти материалы не нашли широкого применения на рынке, что обусловлено их относительно низкой прочностью и склонностью к высокому водопоглощению.

В научной и технической сферах особо развито направление применения кремнеземистых горных пород в производстве лёгких материалов, таких как пеностекло.

Исследование, проведенное П.А. Кетовым [39], затрагивает взаимодействие аморфного диоксида кремния, представленного в форме трепела, с водными растворами гидроксида натрия, приводя к силикатообразованию. В результате исследования были определены специфические условия, под которыми происходит формирование вязущих композиций и шихты, предназначенной для создания ячеистых структур. В ходе термической обработки сформированных образцов, их обработка теплом вызывает выделение газа, что, в свою очередь, на стадии высокой вязкости стекломассы, позволяет получать пеностекло со стабильными свойствами.

На предприятии «Баскей Керамик» (Челябинск, Россия) налажено производство гранулированных пеноматериалов по одностадийной технологии из трепелов Потанинского месторождения без их предварительной переплавки в стекло. Выпуск теплоизоляционной продукции основан на синтезе гидратированных полимерных силикатов натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) в щелочных составах на основе кремнистых пород с последующей термической обработкой полуфабриката и получением конечного продукта – пористых гранул ячеистого строения. В зависимости от режима обработки трепела «Баскей Керамик» выпускает гранулированный теплоизоляционный материал с различной насыпной плотности от 180 до 400 кг/м<sup>3</sup>. В настоящее время также разработаны технологии производства штучных теплоизоляционных изделий – блоков, плит и панелей [58].

Б.Е. Жакипбаевым с соавторами показана возможность применения опоки Кынтракского месторождения для получения теплоизоляционного пеностекла по технологии, исключаяющей процесс варки стекла. Определены оптимальные температура спекания, дисперсность порошка и массовое содержание добавки

гидроксида натрия, обеспечивающие образование из опоки в процессе термообработки аморфного вспененного материала [22].

Л.К. Казанцевой с соавторами [32] представлены результаты лабораторно-технологической оптимизации составов и термических режимов получения гранулированного и блочного пеностекла из опоковой породы Шиповского месторождения (Республика Казахстан, Южный Урал). В лабораторных условиях были разработаны оптимальные составы и способы подготовки гранул для изготовления гранулированного и блочного пеностекла из опокового сырья при концентрации гидроксида натрия в составах (на сухую часть шихты) 17–22 мас. %. При максимальной концентрации NaOH получены гранулированные пеностекла с насыпной плотностью  $80 \text{ кг/м}^3$  и блочное пеностекло с плотностью  $120 \text{ кг/м}^3$ . При одной и той же концентрации гидроксида натрия в шихте – 17 мас. % (в зависимости от особенностей подготовки гранулята) было получено гранулированное пеностекло с насыпной плотностью в диапазоне от 135 до  $200 \text{ кг/м}^3$ . Последующие полупромышленные испытания показали, что гранулированное пеностекло из данного сырья можно получать в промышленном масштабе с использованием отечественного оборудования.

В исследовании [23] представлен состав для производства легкоплавкого пеностекла с уменьшенной температурой начала пенообразования, предполагающий использование в качестве основы аморфных кремниевых пород, таких как опоки, а также кальцинированной соды и буры в пропорции 1:0,3:0,35. Авторы также описывают методику изготовления блоков пеностекла по данной технологии.

В научных публикациях [24; 115] авторства К.С. Иванова и его коллег представлены ключевые технологии, используемые для создания прототипа производства гранулированного пеностекла, изготовленного на базе диатомита. Описанный гранулированный материал на основе пеностекла фракции 5–10 мм обладает следующими характеристиками: плотностью в насыпном состоянии –  $350 \text{ кг/м}^3$ ; пределом прочности при сжатии – 1,9 МПа; объемным водопоглощением

– 2,8 %; коэффициентом размягчения – 0,98 и коэффициентом теплопроводности – 0,11 Вт/(м·К).

Исследования В.Е. Маневича и Р.К. Субботина вместе с другими исследователями, изложенные в публикациях [49; 51], освещают аспекты производства пеностекла на базе диатомита: методы сокращения затрат на сырье для шихты, ключевые аспекты формирования пенообразующих составов, влияние размера пор и выбора оборудования для помола на плотность готового пеностекла, а также процесс создания стекольного гранулята, используемого в производственном цикле пеностекла.

В.И. Верещагиным и С.Н. Соколовой описан гранулированный пеностеклокристаллический теплоизоляционный материал из цеолитсодержащих пород Сахатинского месторождения с добавкой 15–25 % кальцинированной соды. Смесь указанного состава фриттовалась при температуре 700 °С, затем фритту смешивали с добавкой антрацита, гранулировали и обжигали при 850 °С. Наилучшие характеристики имел материал с 20 % кальцинированной соды: насыпная плотность – 460 кг/м<sup>3</sup>; средняя плотность гранул – 900 кг/м<sup>3</sup>; водопоглощение – 3,8 %; прочность – 6,4 МПа. Установлено, что увеличение тонкости помола фриттованной шихты до размера частиц – 0,08 мм приводит к снижению насыпной плотности гранулированного пеноцеолита [9].

В исследовании Л.К. Казанцевой детально анализируются процессы термоактивированного образования пор в составе цеолит-щелочных смесей. Выявлено, что взаимодействие свободного гидроксида натрия (NaOH) с углекислым газом из воздуха приводит к формированию гидратированного карбоната натрия  $\text{Na}_3[\text{CO}_3][\text{HCO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Этот же химический процесс происходит и для NaOH, заключенного во внутрикристаллические пространства цеолитов. Образование карбоната натрия в таких микропорах вызывает выделение углекислого газа, что способствует формированию новых пор в материале. Благодаря этому механизму порообразования достигается значительное уменьшение плотности получаемого пеностекла, снижая ее до значений 100–150 кг/м<sup>3</sup> [29].

В другом исследовании, проведенном Л.К. Казанцевой и ее коллегами [33], анализируется процесс формирования пор в пористых материалах, содержащих цеолиты и опоку, когда они взаимодействуют с щелочными растворами. Они выявили, что в условиях низких температур газ, способствующий образованию пор, в системах опока + NaOH и цеолитсодержащие породы + NaOH, генерируется за счет пара, выделяющегося в ходе удаления воды из гидратированных силикатов натрия. Исследователи также отмечают, что при более высоких температурах в смеси цеолитсодержащей породы с NaOH вторым источником пара являются аморфные силикатные поверхности, полученные в результате дегидратации цеолитных компонентов.

В исследовании [30] изучен процесс создания пеностекла на основе бедных цеолитсодержащих пород. Достигается повышение эффективности процесса вспенивания благодаря механоактивации тонко измельченной минеральной массы, либо путем добавления опокового материала в щелочные цеолитсодержащие составы. В результате макро- и микропористое строение пенообразного материала, произведенного из стандартно измельченной минеральной основы при помощи стержневой мельницы, отличается от аналога, полученного из механоактивированной породы.

В исследовании [31] исследуется методика нейтрализации щелочно-кремниевой реакции (ASR) в пеностекле через процесс его рекристаллизации. Определено, что в результате превращения аморфной структуры пеностекла в кристаллическую преобладают такие кристаллические фазы, как девитрит ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ), октаэдрическая фаза ( $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ ), а также кристобалит и тридимит – модификации диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ . Полученный стеклокерамический пеноматериал демонстрирует уменьшенную активность в ASR-реакциях. Этот материал можно использовать в строительстве: плитный пеностеклокерамический формат можно крепить с помощью клея и обрабатывать цементно-песчаной штукатуркой, в то время как гранулированный аналог может служить эффективным легким наполнителем для бетонных смесей, не подвергаясь разрушению.

Авторы, включая Л.К. Казанцеву, представили инновационный строительный материал «Сибирфом» [28], созданный из цеолитизированных пород. Этот материал, формируемый блочным способом без фазы плавления породы и создания стеклогранулята, выделяется благодаря своей уникальной закрытой пористой структуре. Он устойчив к огню, не поглощает воду, экологически безопасен, легко принимает любую форму и обладает выразительными декоративными свойствами. Важным преимуществом является применение доступных и обильных в России цеолитсодержащих пород, которое исключает необходимость в дорогостоящем процессе изготовления стеклогранулята. Это обеспечивает значительное снижение энергетических затрат на производство и, как следствие, сокращение себестоимости готовой продукции.

В исследовании А.Д. Орлова представлен анализ основных методик производства гранулированного пеностекла, сфокусированный на сравнении технологий [60]. В критерии для оценки оптимальности процессов производства пеностекла выделены общие издержки, связанные с использованием щелочей в сырьевых компонентах, а также общий объем энергии, требующейся для процессов вспенивания и последующей сушки материала. Орлов разработал усовершенствованный метод одностадийного производства гранулированного пеностекла, который включает в себя подготовку исходных гранул или шихты за счет смешивания измельченного кремнеземистого компонента с натрийсодержащим раствором на основе силикатов и других натриевых солей, растворимых в воде.

В.А. Лотовым показана возможность применения алюмосиликатных пород и материалов для варки стекла, которое можно использовать при производстве пеностекла. В качестве сырья использованы глины, суглинки, глинистые сланцы, граниты, цеолитовые породы, а также техногенное сырье – горельники и кислые золы ТЭЦ. При приготовлении стекольной шихты проводилась корректировка смеси алюмосиликатной породы и кальцинированной соды добавками кварцевого песка, доломита или известняка. Шихты имели следующий состав, %: алюмосиликатная порода – 62–64; сода – 20–22, кварцевый песок – 7–10; известняк

или доломит – 7–8. Шихту спекали при температуре 970 °С, затем резко охлаждали и измельчали совместно с 3–4 % кокс и 1 % нитрата натрия или калия. Полученную шихту загружали в формы, обжигали при +800 °С в течение 60–70 мин, после вспенивания шихты форму помещали в печь при +650 °С для стабилизации и последующего охлаждения. Пеностекло на основе алюмосиликатных пород характеризовалось пределом прочности при сжатии 1,0–1,4 МПа, плотностью 180–200 кг/м<sup>3</sup>, коэффициентом теплопроводности 0,058–0,065 Вт/(м·К) и водопоглощением 3–5 % [47].

Компания «Керапен», занимающаяся разработкой строительных материалов на основе пенокерамики, изобрели новый строительный пористый материал ячеистой структуры в форме блоков, разработанный по энерго- и ресурсосберегающей технологии вспенивания при обжиге [66]. Полученные эффективные стеклокристаллические материалы на основе дешевого местного природного сырья и промышленных отходов (глины, базальты, стеклобой, шлаки и т.д.), имеют низкую плотность (150–500 кг/м<sup>3</sup>), высокую приведенную прочность, низкую теплопроводность, высокую морозо- и водостойкость, низкое водопоглощение. Создана опытно-промышленная технология и выпущены первые партии изделий.

Основываясь на представленной информации, можно утверждать, что породы, богатые цеолитами и кремнеземом, являются подходящим исходным материалом для создания пеностекла и пористой стеклокерамики. Типичный процесс изготовления таких материалов включает дробление породы до порошкообразного состояния, их смешивание с концентрированным щелочным раствором, формирование гранул, за чем следует их обжиг во вращающейся печи. Этот же метод применим и для изготовления изделий блочного типа, которые характеризуются повышенной плотностью. При производстве материалов для теплоизоляции в строительстве, основанных на цеолитовых туфах, предпочтение отдается использованию туфов с умеренным и низким уровнем цеолитизации (содержание цеолита менее 50 %).

В заключении данного подраздела следует подчеркнуть, что текущие глобальные вызовы – экологические, экономические и прочие – стимулируют поиск и создание новейших изоляционных стройматериалов. В идеале, это должны быть аналоги пеностекла и пористой стеклокерамики, но с превосходящими их свойствами в отношении физико-механических характеристик, производственной эффективности, экологичности и экономии затрат. По нашим наблюдениям, наибольший потенциал в этом направлении демонстрирует применение цеолитсодержащих и кремнистых пород в качестве основного сырья.

### **1.5 Выводы по главе 1**

1. Приводится литературный обзор исследований отечественных и зарубежных авторов в области промышленности пеностекла и пористой стеклокерамики.

2. Из-за ряда экономических и политических проблем Российская Федерация не является лидером производства качественного блочного пеностекла. Фактическим монополистом производства пеностекла в мире является американская фирма «Owens Corning». По своим уникальным эксплуатационным характеристикам пеностекло превосходит другие изоляционные материалы, из-за чего в настоящее время данному материалу уделяется особое внимание как за рубежом, так и в нашей стране.

3. Показано, что наиболее целесообразным с точки зрения энергозатрат на производство пеностекла является порошок метод. Рассмотрены технологические схемы производства пеностекла порошок методом, выделены их основные преимущества и недостатки. Установлено, что двухстадийным способом может быть произведено более качественное пеностекло, характеризующееся более однородной структурой и малым объемным весом, чем одностадийным способом.

4. Основным сырьем для получения качественного пеностекла являются отходы стекольного производства, имеющие неоднородный химический состав и требующие специальной подготовки (разделение, дробление, очистка), или гранулят из специально сваренного стекла, подготовка которого еще более дорогостоящий и энергозатратный процесс. Для успешного развития промышленности пеностекла требуется расширение минерально-сырьевой базы. Большое количество научных исследований направлено на разработку составов и технологии получения пеностеклокристаллических материалов из отходов различных производств: шлаки черной и цветной металлургии, красный шлам, зола-уноса, отходы производства строительных материалов и др.

5. Особое внимание уделяется получению пеностеклокристаллических материалов из кремнистых пород осадочного происхождения (диатомит, трепел, опока), крупнейшей сырьевой базой которых является Российская Федерация. Чаще всего, для получения стеклокерамических материалов, кремнистые породы активируют водными растворами NaOH высокой концентрации, гранулируют, а затем обжигают.

6. На основании проведенного анализа определено направление исследований и перспективность применения в качестве основного сырья для получения блочной пористой стеклокерамики цеолитсодержащих и кремнистых пород.

## **ГЛАВА 2. Цель и задачи исследований. Применяемые материалы и методы исследований**

### **2.1 Цель и задачи исследований**

Целью исследований является разработка научно-обоснованного технологического решения получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты, отличающихся высокими физико-механическими, теплофизическими, гидрофизическими свойствами, а также относительно низкой себестоимостью производства.

Задачи исследований:

1. Выполнить анализ отечественной и зарубежной литературы и имеющийся практический опыт в области технологии получения теплоизоляционных строительных материалов на основе пеностекла и пористой стеклокерамики и, с учетом этого, выбрать направление исследований;
2. Изучить особенности влияния вида и продолжительности механической активации на форму и размер частиц шихты, а также на изменение ее фазового состава;
3. Разработать методику для контроля помола шихты, позволяющую получать образцы пористой стеклокерамики с заданными свойствами;
4. Изучить особенности фазовых превращений, происходящих в шихте при нагревании на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород, модифицированной добавками отечественного производства;
5. Установить количественные зависимости в системе состав–технология–структура–свойства для разрабатываемых пористых стеклокерамических материалов от содержания составляющих компонентов шихты, особенностей ее механоактивации и термообработки, позволяющие получить строительные материалы с заданными свойствами;

6. Установить влияние фазового состава пористой стеклокерамики на ее химическую и биологическую стойкость;
7. Определить морозостойкость и звукопоглощающие свойства образцов пористой стеклокерамики;
8. Подобрать составляющие компоненты для получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород с учетом требуемых физико-механических показателей;
9. Разработать технологию получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты, а также оптимизировать составы компонентов шихты по основным физико-механическим, теплофизическим, гидрофизическим показателям, а также себестоимости производства;
10. Разработать рекомендации, апробировать разработанную технологию и составы для получения пористой стеклокерамики с использованием промышленного оборудования;
11. Выполнить расчеты и обосновать технико-экономическую эффективность от производства и применения пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород по разработанной технологии по сравнению с существующими аналогами.

## **2.2 Применяемые материалы**

### **Цеолитсодержащие, кремнистые и другие горные породы.**

Для разработки технологии получения образцов пористой стеклокерамики были использованы ЦСП и кремнистые породы пяти месторождений Республики Мордовия: три вида цеолитсодержащих пород (Енгальчевское проявление), один вид диатомита (Атемарское месторождение) и один вид опоки (Кулясовское месторождение) влажностью  $\leq 1$  %. В качестве горных пород – модификаторов



Результаты количественного рентгенофазового анализа горных пород (минералогический состав пород) приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Минералогический состав пород

Порода	Минералогический состав, %											
	Кварц	Кальцит	Гейландит	Мусковит	ОКТ	Каолинит	Смектит/гидрослода	Гибсит	Гематит	Гетит	Анаказ	Аморфная фаза
ЦСП 1	29,1	0	18,6	1,7	7,2	0	43,4	0	0	0	0	0
ЦСП 2	15,5	10,5	20,4	1,7	23,9	0	28,0	0	0	0	0	0
ЦСП 3	8,5	21,3	19,6	1,3	20,3	0	29,0	0	0	0	0	0
Диатомит	10,9	0	0	1,1	0	0	14,0	0	0	0	0	74,0
Опока	5,9	0	0	0,6	78,1	0	15,9	0	0	0	0	0
Каолин	0	0	0	4,5	0	95,5	0	0	0	0	0	0
Бентонит 1	18,8	0	0	0	0	2,4	78,3	0	0	0	0	0
Бентонит 2	23,7	0	0	0	0	0	76,3	0	0	0	0	0
Боксит 1	0	0	0	0	0	7,0	0	53,5	34,0	2,2	3,3	0
Боксит 2	0	0	0	0	0	8,1	0	74,5	4,5	10,5	2,4	0
Мел	5,6	94,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

По результатам химического и минералогического анализа, ЦСП месторождений Республики Мордовия могут быть рекомендованы для получения пористой стеклокерамики. Из-за отличия химического и минералогического состава ЦСП, возможна корректировка состава добавками и диатомитом.

#### **Плавни.**

Сода кальцинированная техническая марки Б по ГОСТ 5100–85. Химическая формула –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Массовая доля основного вещества  $\geq 99\%$ .

Моногидрат карбоната натрия (термонатрит). Химическая формула –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Массовая доля основного вещества  $\geq 99\%$ .

**Добавки.**

Оксид алюминия чистый по ТУ 6–09–426–75. Химическая формула –  $Al_2O_3$ . Массовая доля основного вещества  $\geq 97\%$ .

Гидроксид магния (брусит). Химическая формула –  $Mg(OH)_2$ . Массовая доля основного вещества  $\geq 97\%$ .

Карбонат магния (магнезит). Химическая формула –  $MgCO_3$ . Массовая доля основного вещества  $\geq 97\%$ .

Хлориды и их кристаллогидраты. Химическая формула –  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2$ . Массовая доля основного вещества  $\geq 97\%$ .

### 2.3 Методы исследований

**Применяемая технология получения пористой стеклокерамики.**

Шихту для изготовления образцов пористой стеклокерамики получали совместным помолом (механохимическая активация) цеолитсодержащих и кремнистых пород, плавня ( $Na_2CO_3$  или  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ) и добавок в мельницах различного принципа действия – шаровой планетарной мельнице Retsch PM 400 (Германия) и вибрационной мельнице MB-20 (Россия), с разной перегрузкой внутри камеры мельницы (до 20G) и временем помола (от 5 до 120 минут).

Образцы пористой стеклокерамики получали обжигом шихты в металлических формах в муфельной печи. Формы предварительно обрабатывали каолиновой обмазкой. Режим обжига шихты был принят следующий: нагрев до температуры  $+640 \dots +670$  °C со скоростью –  $4,5\text{--}6$  °C/мин, выдержка при заданной температуре в течение 1 часа, нагрев до температуры, равной  $+825 \dots +850$  °C, со скоростью –  $4,5\text{--}6$  °C/мин, выдержка при максимальной температуре в течение 30 минут. После остывания формы с полученным материалом вместе с печью до  $40$  °C, она разбиралась, а образцы извлекались для дальнейших испытаний. Схема эксперимента представлена на рисунке 2.1.

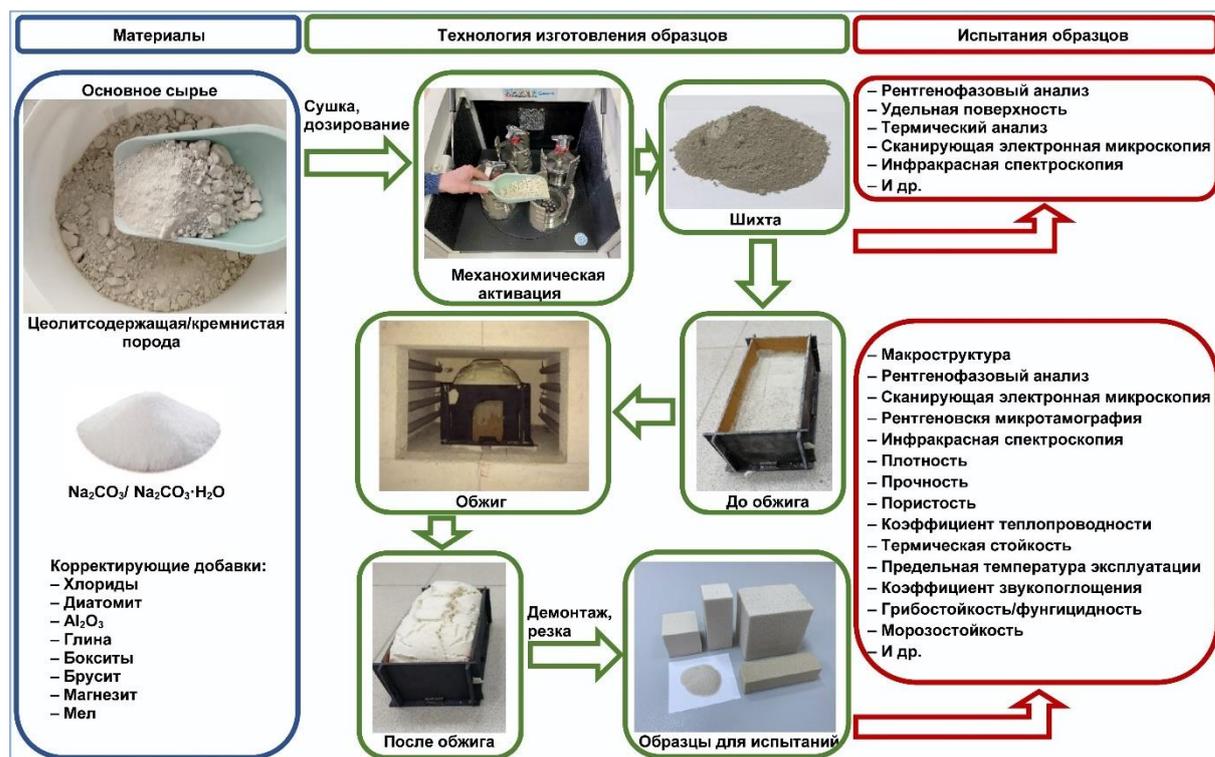


Рисунок 2.1 – Схема эксперимента

### Физико-механические методы исследований.

*Метод определения тонкости помола шихты по остатку на сите.* Исследования проводились в соответствии с ГОСТ 30744–2001.

*Метод определения удельной поверхности шихты.* Удельная поверхность шихты определялась методом газопроницаемости с помощью прибора ПСХ-2. За окончательный результат принималось среднеарифметическое значение результатов испытания трех образцов каждого состава.

*Метод определения кажущейся плотности.* Исследования проводились в соответствии с ГОСТ EN 1602–2011 на высушенных образцах кубической формы с размером грани  $(90 \pm 5)$  мм. За окончательный результат принимали среднеарифметическое значение результатов испытания пяти образцов каждого состава.

*Метод определения прочностных характеристик.* Исследования проводились в соответствии с ГОСТ Р 58527–2019 (предел прочности при изгибе), ГОСТ EN 826–2011 (предел прочности при сжатии).

Для определения предела прочности при изгибе использовали сухие образцы в форме прямоугольных призм с размерами граней  $120 \times 30 \times 30$  мм. Образец помещали горизонтально на две цилиндрические опоры с расстоянием между ними  $(100 \pm 1)$  мм. Сверху устанавливали цилиндрический стержень по всей ширине образца на равном расстоянии от опор, через который передавали нагрузку. Диаметр опор и стержня был равен  $(6 \pm 0,1)$  мм. За максимальное разрушающее усилие принимали значение, при котором образец разрушился. По стандартной формуле определяли прочность при изгибе. За окончательный результат принимали среднеарифметическое значение результатов испытания трех образцов каждого состава.

Предел прочности при сжатии определяли на сухих кубических образцах с размером грани  $(50 \pm 5)$  мм. За максимальное разрушающее усилие при определении предела прочности при сжатии принималось значение, при котором образец разрушался или сжимался на 10 % от первоначального значения высоты. По стандартной формуле рассчитывали предел прочности при сжатии. За окончательный результат принимал среднеарифметическое значение результатов испытания пяти образцов каждого состава.

*Метод определения морозостойкости.* Исследования проводились в соответствии с ГОСТ 31359–2007 и ГОСТ 25485–2019.

*Метод определения пористости (открытой, закрытой и общей).* Пористость определяли на кубических образцах с размером грани  $(50 \pm 5)$  мм. Сначала определяли объем ( $V$ , см<sup>3</sup>), массу ( $m_0$ , г) и истинную плотность ( $\rho_0$ , г/см<sup>3</sup>) сухих образцов. Затем их помещали в емкость для вакуумирования. Емкость заполняли водой. Уровень воды в емкости был выше образцов минимум на 20 мм. С помощью ареометра определяли плотность воды ( $\rho_w$ , г/см<sup>3</sup>). Из емкости откачивали воздух. Остаточное давление в рабочей камере – 2000 Па. Образцы выдерживали в вакуумной установке минимум два часа. Максимальное время выдерживания определяли по стабилизации массы образцов. После водонасыщения определяли массу образцов на воздухе ( $m_1$ , г).

Кажущуюся плотность ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{m_0}{V}. \quad (2.1)$$

Общую пористость ( $P_t$ , %) вычисляли по формуле:

$$P_t = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \cdot 100. \quad (2.2)$$

Открытую пористость ( $P_o$ , %) вычисляли по формуле:

$$P_o = \frac{m_1 - m_0}{V \cdot \rho_w} \cdot 100. \quad (2.3)$$

Закрытую пористость ( $P_c$ , %) вычисляли по формуле:

$$P_c = P_t - P_o. \quad (2.4)$$

За окончательный результат принимали среднеарифметическое значение результатов испытания трех образцов каждого состава.

### **Теплофизические методы исследований.**

*Определение коэффициента теплопроводности зондовым методом.*

Исследования проводились в соответствии с ГОСТ 30256–94 с использованием прибора МИТ-1 (Россия). Испытания выполняли на сухих образцах кубической формы с гранью  $(90 \pm 5)$  мм. В центре грани образца просверливали отверстие диаметром 6 мм и глубиной от 50 до 60 мм. В отверстие погружали зонд и снимали показания с прибора. За окончательный результат принимали среднеарифметическое значение результатов испытания трех образцов каждого состава.

*Метод определения термической стойкости.* Термическую стойкость материалов определяли в соответствии с ГОСТ 25535–2013 (метод Б) на образцах кубической формы с длиной грани  $(50 \pm 5)$  мм. Контролировали появление на образцах трещин, сколов или их полное разрушение при резком охлаждении. В начале эксперимента образцы высушивали, а затем помещали на два часа в термостат с температурой  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . После выдерживания при заданной температуре образцы менее чем за 10 секунд извлекали из термостата и погружали в емкость с водой (температура воды равна  $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ). В воде образцы выдерживали в течение  $(65 \pm 5)$  секунд. Разрушенные образцы снимали с испытания, а с оставшимися повторяли эксперимент с повышением температуры термостата на  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Эксперимент повторяли до момента появления на всех образцах трещин или до их разрушения. Термическую стойкость каждого образца рассчитывали по формуле:

$$\Delta T = T_T - T_w - 10, \quad (2.5)$$

где  $T_T$  – температура термостата, при которой выдерживали образец, °С;

$T_w$  – температура охлаждающей жидкости в резервуаре, °С;

10 – разность температур термостата между последующим и предыдущим испытаниями, °С.

Испытывали по четыре образца каждого состава, а за конечный результат принимали среднеарифметическое значение их результатов

*Метод определения предельной температуры эксплуатации.* Предельная температура эксплуатации образцов определялась в соответствии с ГОСТ 5402.2–2000. Для испытаний подготавливались по три образца каждого состава в форме прямоугольного параллелепипеда (90×30×30 мм), выпиленные из трех разных изделий. На две грани с размерами 30×30 мм наносились засечки для контроля вертикального размера образца. Установленные в печь образцы нагревали со скоростью 7,5 °С/мин до температуры, на 50 °С меньше заданной, а затем со скоростью 1,7 °С/мин до температуры испытания с выдержкой при ней в течение двух часов. Остывшие образцы измеряли и фиксировали изменение их вертикального размера. Эксперимент повторяли с повышением температуры муфельной печи на 10 °С для тех образцов, чьи размеры изменились менее чем на 1 % от первоначальных. За максимальную температуру эксплуатации образца принимали температуру, при которой его остаточные размеры после испытания изменялись не более 1 %. За конечный результат принимали среднеарифметическое значение результатов испытания трех образцов каждого состава.

*Температурные интервалы спекания и вспенивания шихты* на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород, соды кальцинированной и корректирующих добавок определяли по следующей методике. На первом этапе из шихты массой 1,5 г под давлением 1 МПа прессовали образцы в форме цилиндра ( $r=(6\pm 0,05)$  мм). Затем их вертикально помещали в муфельную печь и нагревали со скоростью 5 °С/мин до заданной температуры. При заданной температуре образцы выдерживали в течении 10 мин. После их остывания вместе с печью до

температуры не более 40 °С, сканировали их поверхность и определяли среднюю плотность. Эксперимент повторяли для каждого нового образца с увеличением заданной температуры на 20 °С. В ходе эксперимента испытывали не менее трех образцов для каждого состава в каждой температурной точке.

#### **Физико-химические методы исследований.**

*Метод термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).* Изучение фазовых превращений, происходящих в шихте при нагревании, проводились с помощью прибора TGA/DSC1 (Швейцария). Помимо информации об изменении массы образца (ТГ), термогравиметрический анализатор в автоматическом режиме предоставляет информацию о тепловых процессах, идущих в образце, – сигнал дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Шихту в количестве (20±0,1) мг засыпали в алундовый тигель (объем тигля 70 или 150 мкл) и уплотняли постукиванием тигля о стол. Образец помещали в прибор и нагревали от +30 °С до +850 °С со скоростью 10 °С/мин. Прибор фиксировал изменение массы и температуры образца. Обработку полученных экспериментальных данных выполняли с использованием программного обеспечения STARe (Mettler-Toledo, Швейцария).

*Метод рентгенофазового анализа.* Рентгенофазовый анализ образцов необожженной и обожженной шихты проводили с помощью дифрактометра ARL X'tra (Швейцария) и Empyrean PANalytical (Нидерланды) с использованием полупроводникового детектора PIXcel3D. Образцы пористой стеклокерамики измельчали до фракции менее 90 мкм. Съемку дифрактограмм проводили в режиме линейного сканирования в CuK $\alpha$  излучении в интервале углов  $2\theta = 4\text{--}80^\circ$ . Скорость съемки – 0,0131 °/минуту, время интеграции – 150 с. Качественный фазовый состав образцов определяли методом Ханавальта с использованием открытой базы данных по кристаллографии и базы данных ICDD PDF-2.

*Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцов.* СЭМ проводилась с использованием прибора Quanta 200 i 3D (США) в режиме низкого вакуума ( $10^{-3}$  Па) с ускоряющим напряжением 20 kV и рабочим расстоянием 15 мм.

*Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии.* ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02. Для приготовления таблеток использовали 3 мг образца и 200 мг монокристаллического KBr, смесь тщательно растирали в агатовой ступке, а затем прессовали таблетки. Регистрация спектральных кривых поглощения образцом проводилась в диапазоне от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$ .

*Метод рентгеновской микротомографии (MicroCT).* MicroCT выполняли с помощью прибора SkyScan 1172 (Бельгия). Образцы размером  $(15 \pm 1)$  мм подвергали рентгеновскому излучению при 67 кВ и 110 мкА. Угол поворота опорной стойки  $360^\circ$ , шаг поворота  $0,6^\circ$ . Изображения регистрировали с разрешением 6,9 мкм. Обработку изображений выполняли с использованием программного обеспечения CTvox (Skyscan, Бельгия).

*Метод определения химической стойкости.* Химическую стойкость материалов определяли в соответствии с ГОСТ 10134.1–2017 (методу Б, водостойкость), ГОСТ 10134.2–2017 (кислотостойкость), ГОСТ 10134.3–2017 (щелочестойкость) по потере массы порошкообразных образцов после кипячения в дистиллированной воде, водном растворе 6N HCl, смеси равных объемов 1N растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и NaOH. Пористые стеклокерамические материалы измельчали до фракции 0,315–0,630 мм. Высушенную пробу массой  $(5 \pm 0,0005)$  г помещали в колбу и заливали  $(100 \pm 0,5)$   $\text{см}^3$  реагента. Колбу соединяли с обратным холодильником и кипятили в течение 3 ч. После кипячения из колбы выливали агрессивную жидкость. Пробу промывали дистиллированной водой. Промытую пробу выливали на воронку с бумажным беззольным фильтром. Фильтр с пробой помещали в кварцевый тигель и прокаливали (1 час) в муфельной печи при температуре  $(800 \pm 10)$   $^\circ\text{C}$ . Тигель с пробой охлаждали в печи до  $150$   $^\circ\text{C}$ , затем в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  до комнатной температуры и взвешивали. За окончательный результат принимали среднеарифметическое значение результатов испытания двух образцов каждого состава.

*Метод определения коэффициента звукопоглощения (КЗП).* КЗП образцов определения импедансным методом по ГОСТ 16297–80 при установившихся акустических процессах. Исследование выполнено с помощью прибора фирмы

Spectronics, модель ACUPRO Version 4 (США) на образцах длиной 46,3 мм и 91,3 мм. Длина трубы – 900 мм, внутренний диаметр – 35 мм. На первом этапе определяли величину сопротивления продуваемости. Затем рассчитывали постоянную распространения волнового процесса в пористом материале и его характеристическое сопротивление.

### **Биологические методы исследований.**

*Метод определения стойкости к воздействию плесневых грибов.* Грибостойкость полученных образцов пористой стеклокерамики, а также наличие у них фунгицидных свойств установлено на образцах размером 10×10×30 мм в соответствии с ГОСТ 9.049–91 методами 1 и 3.

Видовой состав доминирующих микроорганизмов на поверхности образцов установлен после 14 суток выдерживания в чашке Петри по ГОСТ 9.049–91 (Метод 3).

### **Математические методы исследований.**

Для получения достоверных данных проводилась статистическая обработка результатов экспериментов по известным формулам. Среднеарифметическое значение отдельных наблюдений  $\bar{X}$ , находили по формуле:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i, \quad (2.6)$$

где  $X_i$  – результат опытных данных;

$n$  – количество опытных данных.

Среднеквадратическое отклонение  $\bar{S}$ , находили по формуле:

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}. \quad (2.7)$$

Среднеквадратическую ошибку среднего арифметического значения  $S_X$ , вычисляли по формуле:

$$S_X = \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}} t_{\alpha, l}, \quad (2.8)$$

где  $t$  – коэффициент, зависящий от принятого уровня надежности и числа испытанных образцов.

Коэффициент вариации  $V$ , %, определяли по формуле:

$$V = \frac{\bar{s}}{\bar{X}} 100\%. \quad (2.9)$$

Показатель точности  $E$ , %, определяли по формуле:

$$E = \frac{\bar{s}_X}{\bar{X}} 100\%. \quad (2.10)$$

Статистические характеристики проверялись на значимость по формуле:

$$P \left( X - t\alpha, n - 1 \frac{\bar{s}}{\sqrt{n}} < Q < \bar{X} + t, \alpha, n - 1 \frac{\bar{s}}{\sqrt{n}} \right) = \alpha, \quad (2.11)$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента, берется из таблицы по заданным  $n$  и  $P$ ;

$\alpha$  – параметр, подлежащий определению с надежностью 0,95.

Значения параметров, не входящих в доверительный интервал, отбрасывались, как содержащие ошибку. Необходимое количество образцов для испытаний при условии обеспечения надежности 0,95 было найдено по формуле:

$$n = 0,16V^2. \quad (2.12)$$

Коэффициент корреляции между параметрами  $\lambda_{XY}$ , определяли по формуле:

$$\lambda_{XY} = \frac{\sum_1^m X_i Y_i - m \bar{X} \bar{Y}}{(m-1) \sqrt{\frac{1}{m-1} (\sum X_i^2 - m \bar{X}^2)} \sqrt{\frac{1}{m-1} (\sum Y_i^2 - m \bar{Y}^2)}}, \quad (2.13)$$

где  $X$  и  $Y$  – средние значения,

$X_i$  и  $Y_i$  – значения выборок,

$m$  – количество опытов.

## 2.4 Выводы по главе 2

1. Сформулированы цель и задачи исследований.
2. Приведен перечень компонентов, используемых при получении пористой стеклокерамики на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород.
3. Приведен перечень современных физико-механических, теплофизических, физико-химических и биологических методов, использованных при исследовании структуры и свойств материалов.

### **ГЛАВА 3. Экспериментально-теоретическое обоснование получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты**

#### **3.1 Теоретические предпосылки получения пористых стеклокерамических материалов**

Результаты, частично представленные в данном разделе и разделе 3.2, были опубликованы в статье «The formation mechanism of the porous structure of glass ceramics from siliceous rock» («Механизм формирования пористой структуры стеклокерамики из кремнистой породы») [108].

Как уже было отмечено в ранних разделах диссертационной работы, наиболее целесообразным с точки зрения энергозатрат на производство пеностекольных материалов является порошковый метод.

Суть метода заключается в спекании смеси порошков стекла и специальных добавок, способствующих образованию газовой фазы при нагреве, и последующем отжиге изделий для снятия внутренних напряжений. При термообработке смеси происходит появление пеномассы. Когда температура нагреваемой смеси превышает температуру размягчения, начинается спекание частиц стекла, при этом частицы порообразователя оказываются блокированными размягченным стеклом. При достижении определенной температуры они начинают выделять газы, вспенивающие стекломассу. Во всех местах спекшегося тела, где были блокированы частицы порообразователя, благодаря выделению газов, появляются поры [18; 41; 42]. На форму пор и свойства полученного пеностекла во многом влияют концентрация и вид использовавшегося газообразователя [92]. В качестве газообразующих добавок используют различные карбонаты [109; 150], оксид марганца совместно с углеродом [126; 129] и мн. др. Выбор газообразующей добавки зависит от того, при какой температуре шихта начнет размягчаться.

Известна двухстадийная технология получения стеклокерамики с равномерной пористой структурой из природных горных пород. На первом этапе производят варку стекла, а затем остывшее стекло размалывают с газообразующими добавками и повторно нагревают. Такая технология нашла широкое применение при производстве пеностекла. Данный материал, как и пористая стеклокерамика, обладает целым рядом уникальных свойств. Однако, за счет двухстадийного процесса производства себестоимость таких материалов очень высокая [81].

Снижение себестоимости производства пеностекла, а также разработка составов и технологии получения пористых стеклокерамических материалов из горных пород за один нагрев сырья важная задача современного материаловедения. Одно из решений данной задачи – это получение пористой стеклокерамики методом щелочной активации компонентов [25; 122; 153]. При данном способе цеолитсодержащие и кремнистые породы смешивают с водным раствором NaOH высокой концентрации, гранулируют и обжигают. В результате получили пористый стеклокерамический материал в форме гранул за один нагрев шихты без использования дополнительных вспенивающих компонентов. В литературе подробно описан механизм, по которому происходит вспенивание материала. При нагревании в шихте дегидратируют минералы цеолитовой группы и закупоривают в микропорах поверхностные гидроксильные группы [122; 123]. При дальнейшем увеличении температуры нагрева шихта размягчается, а гидроксильные группы конденсируются с выделением водяного пара, который формирует пористую структуру материала. Однако, при производстве пористой стеклокерамики по данной технологии быстро изнашивается оборудование в результате воздействия щелочей, а также выделяются вредные вещества в атмосферу [136]. Кроме того, по данной технологии сложно получить строительные материалы в форме блоков, из-за чего она не нашла широкого применения.

Нами предложен способ получения пористой стеклокерамики за один нагрев шихты из кремнистых и цеолитсодержащих пород методом порошкового вспенивания. Предварительно высушенную цеолитсодержащую или кремнистую

породу с содержанием цеолита не более 35 % размалывают совместно с кальцинированной содой или термонатритом и корректирующими добавками. Полученную шихту засыпают в формы или на конвейерную ленту и обжигают. В результате получили стеклокерамические материалы с равномерной мелкопористой структурой, которые по многим свойствам превосходят пеностекло.

Согласно проведенным теоретическим исследованиям в данном направлении, можно выделить четыре основные условия для получения пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты.

1. Низкотемпературный синтез аморфной фазы, который, согласно литературным данным, возможен при увеличении в составе шихты щелочных и щелочноземельных компонентов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и др.); увеличении в составе шихты компонентов, содержащих структурно связанную воду; наличии в составе шихты достаточного количества глинозема; увеличении активности компонентов шихты (сверхтонкий помол) [37; 69]. Используемые в работе горные породы, а также добавки по химическому и минералогическому составу соответствуют данному условию.

2. Наличие в составе шихты компонентов, не вступающих в реакцию при низкотемпературном синтезе аморфной фазы, которые диссоциируют с выделение воды или углекислого газа при температурах выше температуры размягчения шихты [37; 69]. Данное условие также выполняется при использовании в качестве основного сырья цеолитсодержащих и кремнистых пород. Согласно данным химического и минералогического состава (таблицы 2.1 и 2.2) в составе используемых пород присутствуют цеолиты, кальцит, глинистые минералы смектитовой группы, а также дополнительно в шихту вводится  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которые могут выступать в качестве газообразователей.

3. Способность аморфной фазы, образовавшейся после низкотемпературного синтеза, к уменьшению вязкости до  $\leq 10^7$  Па·с при последующем нагреве [16; 37; 69]. Данное условие также теоретически выполнимо, т.к. проектируемая шихта для ПСК близка по химическому составу известным стеклам.

4. Повышенная склонность образовавшейся аморфной фазы к кристаллизации. Согласно литературным данным данное условие в большей степени зависит от химического состава аморфной фазы и размера частиц шихты [90]. Чем меньше размер шихты, тем более высокая склонность к кристаллизации [16; 37]

Для выполнения всех вышеперечисленных условий с целью получения пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты необходимо лишь определить количественное содержание компонентов в ней и произвести необходимую механоактивацию. Ниже представлены результаты научных исследований по установлению влияния продолжительности и режимов механоактивации на свойства шихты.

Шихту для изготовления образцов пористой стеклокерамики получали совместным помолом цеолитсодержащей породы и плавня ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Количество плавня принималось равным 18,5 % от массы шихты в пересчете на основное вещество –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Размол осуществлялся в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 при частоте вращения размольных стаканов равной 250 оборотов в минуту.

Испытанные составы представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Составы шихты и продолжительность помола

№ состава	Состав шихты, %			Продолжительность помола, мин
	ЦСП 2	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
C1	81,5	18,5	0	10
C2				30
C3				60
C4				90
C5				120
C6	79	0	21	10
C7				30
C8				60
C9				90
C10				120

Известно, что морфологические и размерные характеристики шихты для получения пористых стеклокерамических материалов существенно влияют на качество готовых изделий. С уменьшением размера частиц шихты макроструктура материала становится однородной, уменьшается плотность, увеличивается прочность и т.д. [107; 154; 155]. В рамках данных исследований установлено изменение формы и размеров частиц образцов шихты (цеолитсодержащая порода + плавень) от продолжительности помола методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микроструктурные изменения в образцах шихты после механической активации представлены на рисунке 3.1.

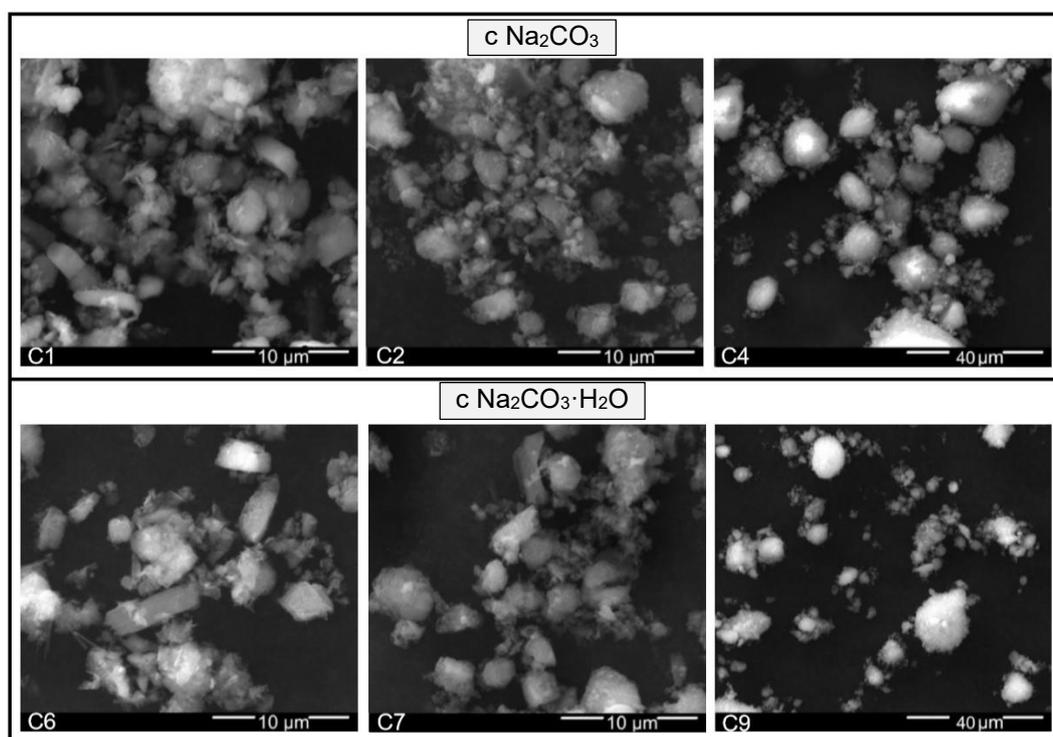


Рисунок 3.1 – Микроструктурные изменения образцов шихты

СЭМ-снимки микроструктуры порошковых образцов шихты (рисунок 3.1) наглядно демонстрируют влияние продолжительности механоактивации на изменение формы и размеров частиц исходных компонентов, а также вновь образованных агрегатов. Все частицы шихты после 10 мин механоактивации (С1, С6) имеют размер не более 10 мкм независимо от вида плавня в составе. Форма большинства частиц осколочная, агрегация практически отсутствует.

После 30 мин механической активации шихты, содержащей в качестве плавня соду кальцинированную (С2), размер частиц по сравнению с образцом С1 (10 мин механоактивации) уменьшился. В составе преобладают частицы осколочной формы размером менее 3 мкм, а также отдельные агрегаты сферической формы размером менее 5 мкм. Форма частиц образца С7 (плавень – термонатрит) представлена осколочными и рыхлыми полидисперсными агрегатами размером не более 5 мкм. Размер частиц в сравнении с образцом С6 (10 мин механоактивации) уменьшился незначительно.

С увеличением продолжительности механоактивации образцов шихты до 90 мин отмечена существенная разница в размерах образовавшихся агрегатов. Для образца С4 (плавень – сода кальцинированная) основная часть агрегатов сферической формы имеет размер 10–15 мкм. Для образца С9 (плавень – термонатрит) все частицы в виде полидисперсных агрегатов сферической формы не более 15 мкм.

Из литературы известно, что при интенсивном измельчении в частицах твердого тела накапливаются структурные дефекты, происходят фазовые превращения, а также аморфизация минералов кристаллической структуры [107; 118; 119; 154; 155]. Влияние продолжительности механической активации на структурные изменения в шихте для пеностеклокерамики изучено методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

ИК-спектры образцов шихты после механоактивации в течение 10 и 90 минут представлены на рисунке 3.2.

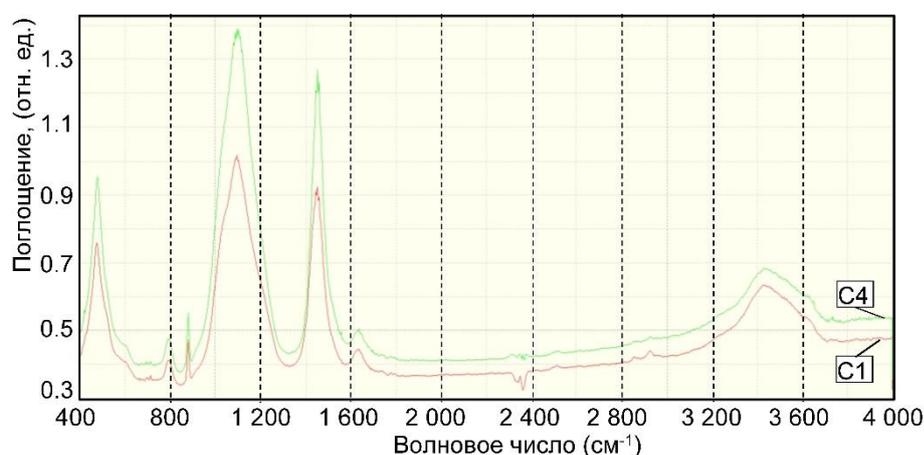


Рисунок 3.2 – ИК-спектры образцов шихты

О наличии в испытанных образцах силикатов с различными структурными типами можно судить по следующим полосам поглощения на ИК-спектрах (рисунок 3.2). Интенсивные полосы поглощения с максимумами  $\approx 1100 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 470 \text{ см}^{-1}$  принадлежат соответственно валентным и деформационным колебаниям связей Si–O–Si групп. На ИК-спектре образца С1 четко видна полоса поглощения с пиком  $\approx 1050 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей Si–O–Si(Al), а также полоса  $\approx 1200 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии целого набора структур с углами Si–O–Si  $\approx 180^\circ$ . Согласно [89], полоса поглощения  $\approx 1200 \text{ см}^{-1}$  появляется при разломе кварца, а уменьшение ее интенсивности на ИК-спектре образца после механической активации в течение 90 мин (образец С4) вероятно является следствием аморфизации минерала  $\beta\text{-SiO}_2$ .

О наличии в испытанных образцах алюмосиликатов можно судить по изменениям интенсивности полос поглощения  $\approx 795 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связей Si–O–Si(Al)), а также полос  $\approx 520 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 620 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания связей Si–O–Al). Существенных изменений в интенсивности полос поглощения или частоте колебаний не обнаружено.

Не обнаружено существенных изменений в частоте колебаний и интенсивности полос поглощения  $\approx 1460 \text{ см}^{-1}$ , а также  $\approx 880 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 710 \text{ см}^{-1}$ , относящихся соответственно к валентным и деформационным колебаниям в карбонатах.

Согласно данным рисунка 3.2, основные изменения на ИК-спектрах образцов шихты после механической активации относятся к полосам поглощения гидроксильных групп и молекул воды.

Полоса поглощения  $\approx 1680 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям молекул воды. Широкий пик в области  $3200\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$  демонстрирует наложение полос валентных колебаний гидроксильных групп и адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Интенсивность полос поглощения молекул воды на спектре образца С4 немного меньше, что возможно, является следствием произошедших гидратационных процессов в образце шихты после механической активации в течение 90 мин. Данное заключение подтверждается увеличением интенсивности

полосы поглощения в области  $980\text{--}880\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания Si–O–H), а также  $\approx 3740\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания поверхностных OH-групп в Si–O–H). Увеличение интенсивности полосы  $\approx 3650\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о росте количества ассоциированных OH-групп в Si–O–H.

При анализе ИК-спектров не учитывались полосы поглощения углекислого газа в области  $2300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ , являющиеся неизбежным следствием погрешности эксперимента ( $\text{CO}_2$  из воздуха).

РФА образцов шихты после механической активации представлен на рисунке 3.3.

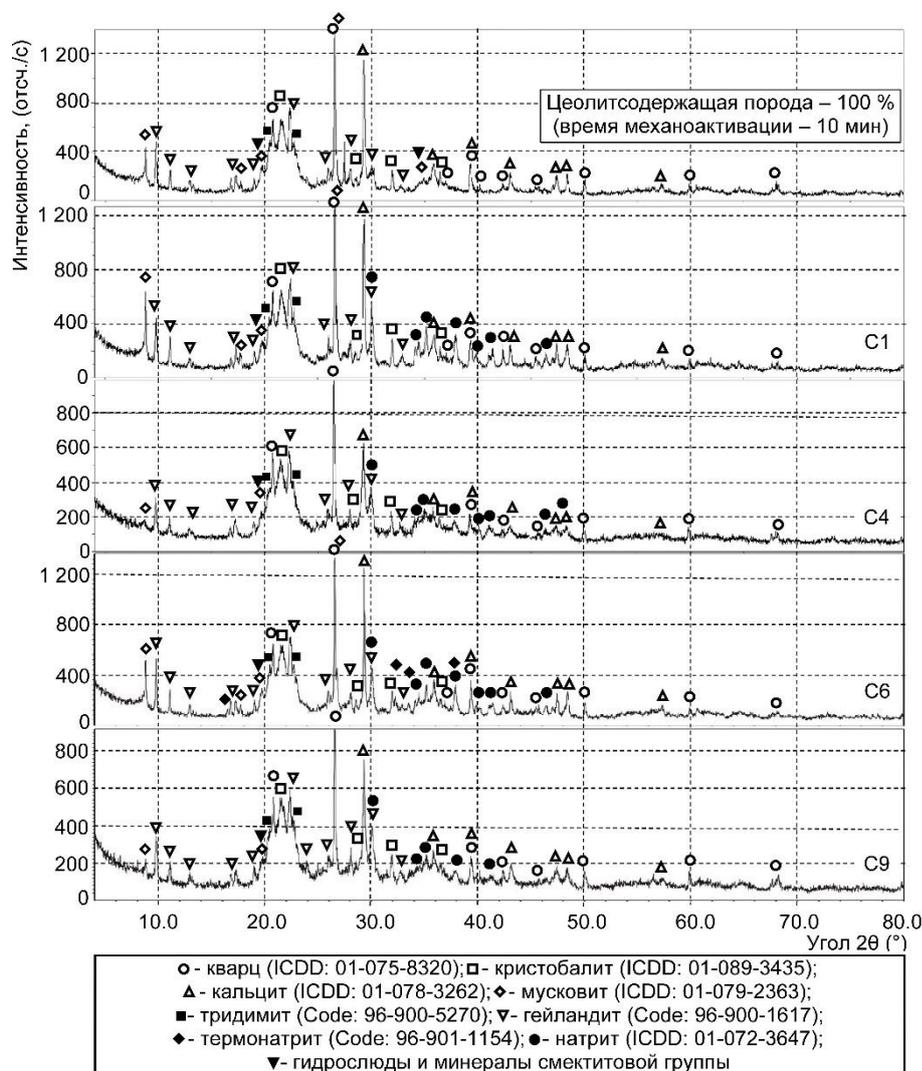


Рисунок 3.3 – РФА образцов шихты

Согласно данным рисунка 3.3, основные изменения в фазовом составе шихты после механической активации следующие. С увеличением времени механической

активации шихты значительно уменьшается количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Содержание последнего в составе шихты после 90 мин активации не зафиксировано (С9). С увеличением времени механоактивации шихты происходит уменьшение интенсивности и уширение пиков, соответствующих отдельным минералам: кальцит, мусковит, кварц, кристобалит. Подобные эффекты, как правило, наблюдаются при рентгенофазовом исследовании кристаллитов нанометрического уровня.

В результате проведенного исследования установлено, что механическая активация существенно влияет на форму и размер частиц шихты. Образуются агрегаты сферической формы, размер которых увеличивается от времени активации.

### 3.2 Механоактивация шихты и методы ее контроля

Данный раздел диссертационной работы посвящен разработке методик контроля помола шихты. С целью подбора наиболее рациональных методик проведены следующие испытания. Шихта для получения пористой стеклокерамики размалывалась в мельницах различного принципа действия – шаровой планетарной мельнице Retsch PM 400 (Германия) и вибрационной мельнице МВ-20 (Россия), с разной перегрузкой внутри камеры мельницы и временем помола (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Состав шихты и режимы помола

№ образца	Мельница	Перегрузки внутри камеры	Время помола, мин	Состав шихты, %
1	2	3	4	5
С1	PM 400	10G	30	Цеолитсодержащий трепел – 71,5 Диатомит – 10 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – 18,2 KCl – 0,3 Влажность всех компонентов <2 %.
С2			60	
С3			90	
С4		15G	20	
С5			40	

Окончание таблицы 3.2				
1	2	3	4	5
C6	PM 400	15G	60	Цеолитсодержащий трепел – 71,5 Диатомит – 10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 18,2 KCl – 0,3 Влажность всех компонентов <2 %.
C7		20G	5	
C8			15	
C9			25	
C10	MB-20	<10G	30	
C11			60	
C12			90	

Влияние вида и продолжительности помола шихты на ее свойства определяли:

- методом газопроницаемости;
- методом рентгеновской дифрактометрии;
- методом термического анализа (ТА);
- методом ускоренного вспенивания.

**Метод газопроницаемости.** Наиболее распространенным способом контроля помола сыпучих материалов безусловно является метод определения их удельной поверхности. Удельную поверхность шихты определяли с помощью прибора ПСХ-2. За окончательный результат принимали среднеарифметическое значение результатов испытания трех проб каждого образца. На рисунке 3.4 представлены результаты определения влияния вида и продолжительности механоактивации на изменение удельной поверхности образцов шихты.

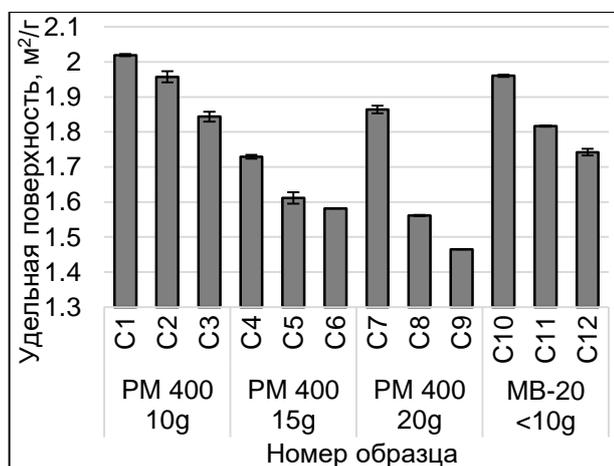


Рисунок 3.4 – Удельная поверхность образцов шихты

Согласно полученным данным (рисунок 3.4), удельная поверхность образцов шихты уменьшается практически в линейной зависимости при увеличении времени механоактивации и зависит от вида мельницы и перегрузок внутри ее камеры. Так, для мельницы РМ 400, удельная поверхность образцов шихты уменьшается с  $2,02 \text{ м}^2/\text{г}$  (С1) до  $1,46 \text{ м}^2/\text{г}$  (С9) с увеличением перегрузок с 10G до 20G при меньшем времени помола. При помоле шихты в мельницей МВ-20 удельная поверхность уменьшается с  $1,96 \text{ м}^2/\text{г}$  (30 мин) до  $1,74 \text{ м}^2/\text{г}$  (90 мин). Согласно проведенным нами ранее исследованиям, уменьшение удельной поверхности образцов шихты связано с агрегацией более размолотых мелких частиц шихты в более крупные, что не позволяет использовать метод газопроницаемости для контроля тонкости помола.

**Метод рентгеновской дифрактометрии.** Данный метод часто используется для определения размеров наночастиц поликристаллических материалов по ширине дифракционных пиков. Дифрактограммы образцов шихты после помола получены с помощью дифрактометра Empyrean PANalytical PIXcel3D (Нидерланды) в  $\text{CuK}\alpha$  излучении со скоростью съемки  $0,0131 \text{ }^\circ/\text{минуту}$  с интеграцией в каждой точке 150 с. Качественный фазовый состав шихты определяли с использованием открытой базы данных по кристаллографии методом Ханавальта. В ходе эксперимента удалось установить качественные и количественные зависимости изменения размеров только кристаллитов кальцита в плоскостях (H, K, L): (104), (113), (018). Интенсивности линий кристаллитов других фаз перекрываются друг другом, что затрудняет использование данного метода для определения их размеров.

На рисунке 3.5 представлены дифрактограммы образцов шихты (С7, С8, С9) с обозначением исследуемых линий (H, K, L) кальцита.

Согласно данным рисунка 3.5, основные изменения в фазовом составе шихты после механической активации следующие. С увеличением времени механоактивации шихты происходит уменьшение интенсивности и уширение пиков, соответствующих отдельным минералам: кальцит, мусковит, кварц, кристобалит. Пики, соответствующие кальцинированной соде, практически отсутствуют. Подобные эффекты как правило наблюдаются при рентгенофазовом

исследовании кристаллитов нанометрического уровня. Как уже отмечено выше линии (H, K, L) кальцита (104), (113), (018) практически не перекрыты линиями других минералов, что делает возможным определение размеров частиц кальцита методом рентгеновской дифрактометрии.

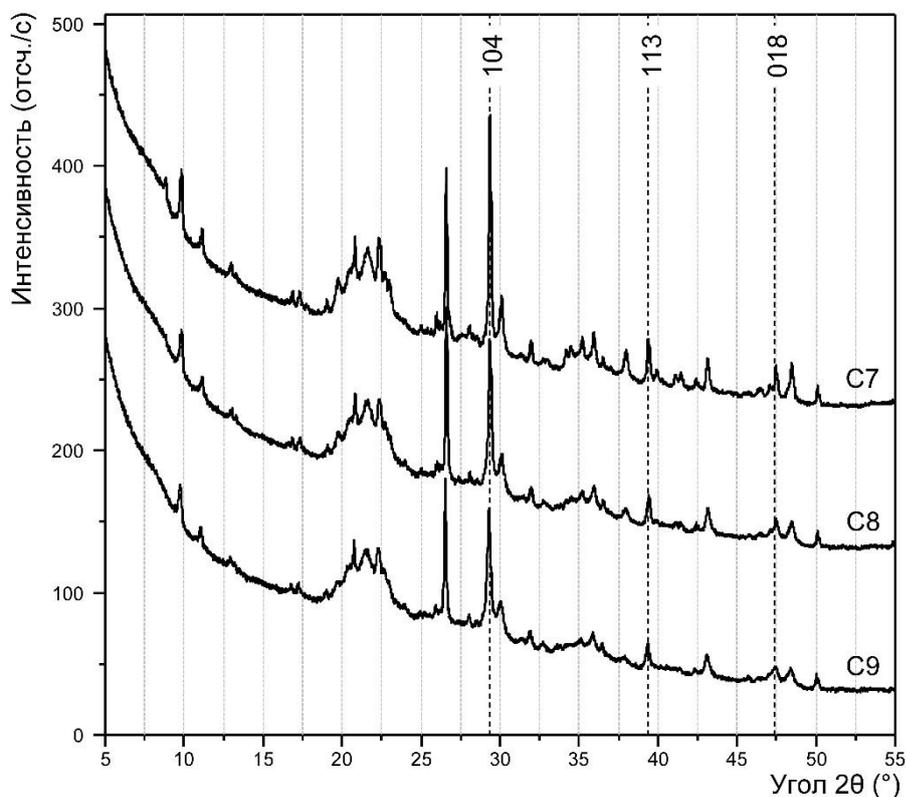


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы образцов шихты (PM 400 20G)

На рисунке 3.6 представлено схематичное обозначение элементарной ячейки кальцита с обозначением исследуемых плоскостей.

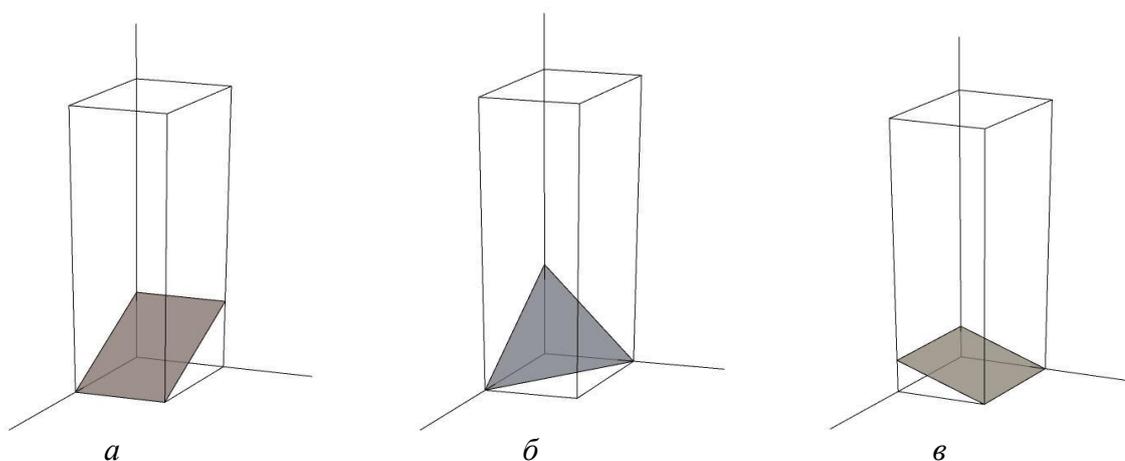


Рисунок 3.6 – Схематичное обозначение элементарной ячейки кальцита с обозначением плоскостей (H, K, L): *a* – (104), *б* – (113), *в* – (018)

На рисунке 3.7 представлены результаты определения размеров кристаллитов минерала кальцита в соответствующих плоскостях (Н, К, L) в зависимости от вида и продолжительности помола шихты.

Согласно полученным данным (рисунок 3.7), установлено, что кристаллиты кальцита всех исследованных составов шихты менее 100 нм. Наиболее интенсивное уменьшение размеров кристаллитов отмечено при помоле шихты в планетарной мельнице при перегрузках 15G и более. При таких перегрузках удалось получить шихту с размером кристаллита кальцита в плоскости (Н, К, L): (104) – 30 нм после 20 минут помола при 20G и после 50 минут помола при 15G; (113) – 40 нм после 20 минут помола при 20G и после 40 минут помола при 15G; (018) – 20 нм после 20 минут помола при 20G и после 35 минут помола при 15G. После помола шихты в вибрационной мельнице и планетарной мельнице при перегрузках 10G размеры кристаллитов кальцита уменьшаются менее интенсивно и практически в линейной зависимости от времени помола. Согласно полученным результатам, можно утверждать, что метод рентгеновской дифрактометрии может быть использован для контроля помола шихты с кальцитом в составе.

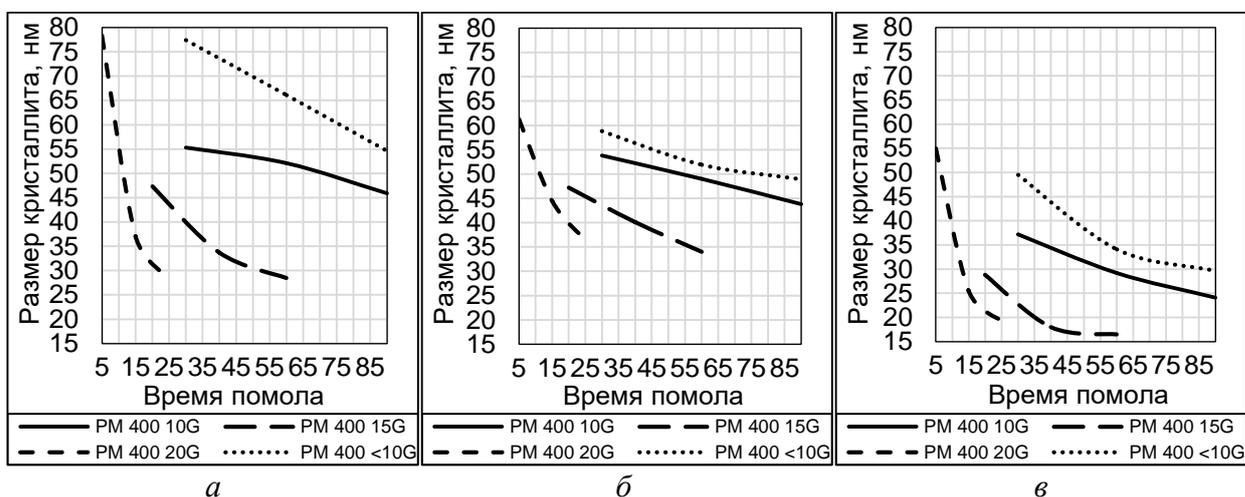


Рисунок 3.7 – Размеры кристаллитов минерала кальцита в соответствующих плоскостях (Н, К, L): а – (104), б – (113), в – (018)

**Метод термического анализа (ТА).** Для наглядной демонстрации влияния вида и продолжительности помола на фазовые превращения в шихте при нагревании на рисунке 3.8 представлены данные термического анализа

(дифференциально-термического анализа – ДТА; дифференциальной термогравиметрии – ДТГ) образцов шихты, полученных на мельнице РМ 400 при перегрузках 20G и времени помола – 5, 15 и 25 минут соответственно. Термограммы образцов шихты получены с использованием прибора TGA/DSC1 (Швейцария). Пробы шихты каждого образца массой  $(10 \pm 0,1)$  мг засыпали в алундовый тигель, помещали в камеру прибора и нагревали до  $+850$  °C со скоростью  $10$  °C/мин. В процессе нагрева фиксировалось изменение массы и температуры образца. Используя программное обеспечение STARe (Mettler-Toledo, Швейцария), выполняли обработку экспериментальных данных.

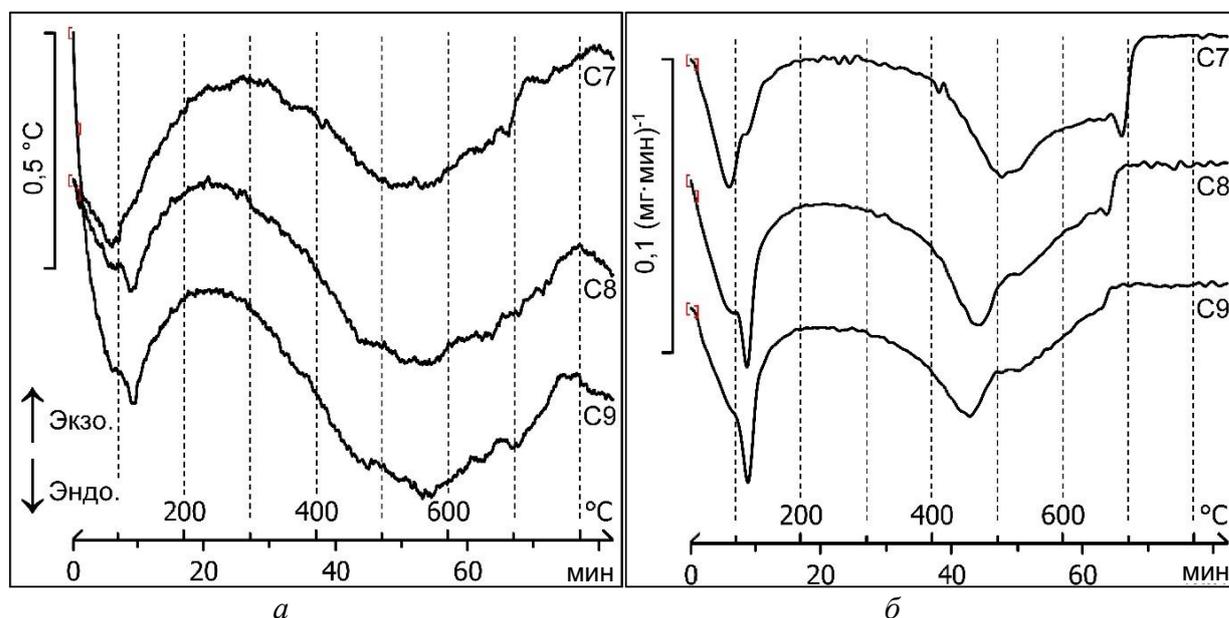


Рисунок 3.8 – ДТА (а) и ДТГ (б) кривые образцов шихты

Согласно данным рисунка 3.8, продолжительность помола оказывает значительное влияние на фазовые изменения в шихте в процессе нагревания.

Первый пик на ДТА кривых и потеря массы на ДТГ кривых в интервале температур от  $25$  до  $\approx 95$  °C соответствует испарению несвязанной воды, постепенно исчезающий с увеличением времени помола с  $5$  до  $25$  минут. В то же время на ДТА и ДТГ кривых появляется новый пик сильной интенсивности с максимумом  $\approx 120$  °C, соответствующих разложению образовавшегося после помола шихты минерала вешайдерита. Данный эффект также может быть связан с потерей воды из образовавшихся гидросиликатов натрия. Следующий сильный

эндотермический эффект и значительная потеря массы образцов в интервале температур от +250 °С до +550 °С является следствием реакции декарбонизации кальцинированной соды и дегидратация некоторых глинистых минералов из состава шихты. Пик эффекта смещается в сторону меньших температур более чем на 50 °С с увеличением времени механической активации шихты с 5 до 25 минут соответственно. Эндоэффект и потеря массы в интервале температур от +550 °С до +720 °С связаны с декарбонизацией кальцита и дегидратацией оставшихся глинистых минералов. Эндотермический эффект с пиком  $\approx +720$  °С для состава С7 (5 минут механоактивации) указывает на декарбонизацию непрореагировавшего  $\text{CaCO}_3$ , количество которого уменьшается, а пик смещается на  $\approx 50$  °С в сторону меньших температур, после механоактивации в течение  $\geq 15$  минут. Продолжительность механической активации шихты влияет также на процессы вспенивания. Подтверждением этому является сначала уменьшение температуры образцов (их размягчение), а затем ее рост (вспенивание) без потери массы на ДТГ кривых в интервале температур от  $\approx +700$  °С до  $> +800$  °С. По интенсивности увеличения температуры образцов можно судить о повышении скорости их вспенивания от увеличения времени помола до 25 минут. Данный метод также позволяет определить точные температурные интервалы вспенивания шихты, что очень важно при получении готовой продукции.

**Метод ускоренного вспенивания.** Данный метод, разработанный нами, основан на фактическом тестировании шихты после помола на вспенивание. Из каждого вида шихты были изготовлены образцы в форме цилиндра, диаметром 12 мм, массой 1,5 г. Полученные образцы вертикально устанавливали в муфельной печи и нагревали со скоростью 6 °С/мин до температуры +800 °С, с выдержкой при заданной температуре в течение 10 минут. После остывания образцов вместе с печью до комнатной температуры их вынимали для дальнейших испытаний: исследование макроструктуры и средней (кажущейся) плотности.

Макроструктура поверхности и средняя (кажущаяся) плотность образцов пористой стеклокерамики (ПСК) на основе шихты после помола в мельницах

различного принципа действия, с разной перегрузкой и продолжительностью представлены на рисунке 3.9.

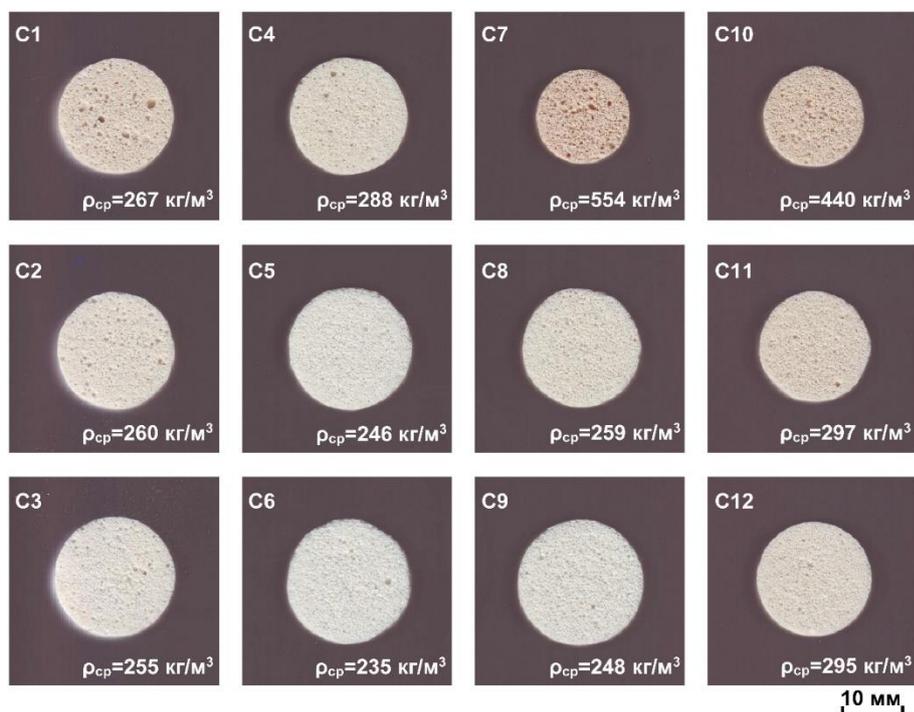


Рисунок 3.9 – Макроструктура и средняя (кажущаяся) плотность образцов ПСК

Анализируя данные рисунка 3.9, можно сделать вывод, что продолжительность помола, вид мельницы и перегрузки в них в значительной степени влияют на макроструктуру и среднюю (кажущуюся) плотность образцов. Плотность образцов уменьшается практически в линейной зависимости от продолжительности помола. Данным методом с большей наглядностью можно контролировать продолжительность помола шихты для пористой стеклокерамики в мельницах различного типа действия.

### 3.3 Влияние состава, механоактивации и термообработки шихты на процессы структурообразования пористой стеклокерамики

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Processes of foaming and formation of the structure of porous glass ceramics from

siliceous rocks» («Процессы вспенивания и формирования структуры пористой стеклокерамики из кремнистых пород») [143].

В пункте 3.1 данной главы описаны механизмы, которые происходят в шихте при помоле, а также при ее нагревании. Однако представленные механизмы и зависимости получены с использованием цеолитсодержащей породы одного химического и минералогического состава. Известно, что горные породы, в том числе цеолитсодержащие и кремнистые породы, имеют разный химический и минералогический состав (таблица 2.1 и 2.2). Полученные из разного сырья образцы пористой стеклокерамики имеют разную структуру и фазовый состав. Влияние состава шихты для пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород на процессы, происходящие при ее нагревании в литературе изучено недостаточно. В данном разделе диссертационной работы установлено влияние химического и минералогического состава шихты из цеолитсодержащих, кремнистых пород и корректирующих добавок на процессы вспенивания и кристаллизации образцов пористой стеклокерамики при нагревании.

Было исследовано шесть состав шихты для получения пористой стеклокерамики. Составы приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Составы шихты

№ состава	Состав шихты, %								
	ЦСП 1	ЦСП 2	ЦСП 3	Диатомит	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KCl
C1	81,5	0	0	0	18,2	0	0	0	0,3
C2	0	81,5	0	0		0	0	0	
C3	0	0	81,5	0		0	0	0	
C4	0	0	63,5	15		3	0	0	
C5	0	0	62,1	15		0	4,4	0	
C6	0	0	60,5	15		3	0	3	

Компоненты высушивали до влажности не более 1 %, дозировали и совместно размалывали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 в течение 30 минут при перегрузках внутри стаканов мельницы 20G.

Температурные интервалы вспенивания шихты для пористой стеклокерамики определяли на образцах цилиндрах диаметром  $(12 \pm 0,1)$  мм по методике, приведенной в главе 2.

Процессы, происходящие в шихте при нагревании, определены методами термического анализа (ДТА и ДТГ) и рентгенофазового анализа (РФА). Полученные термограммы образцов шихты приведены на рисунке 3.10.

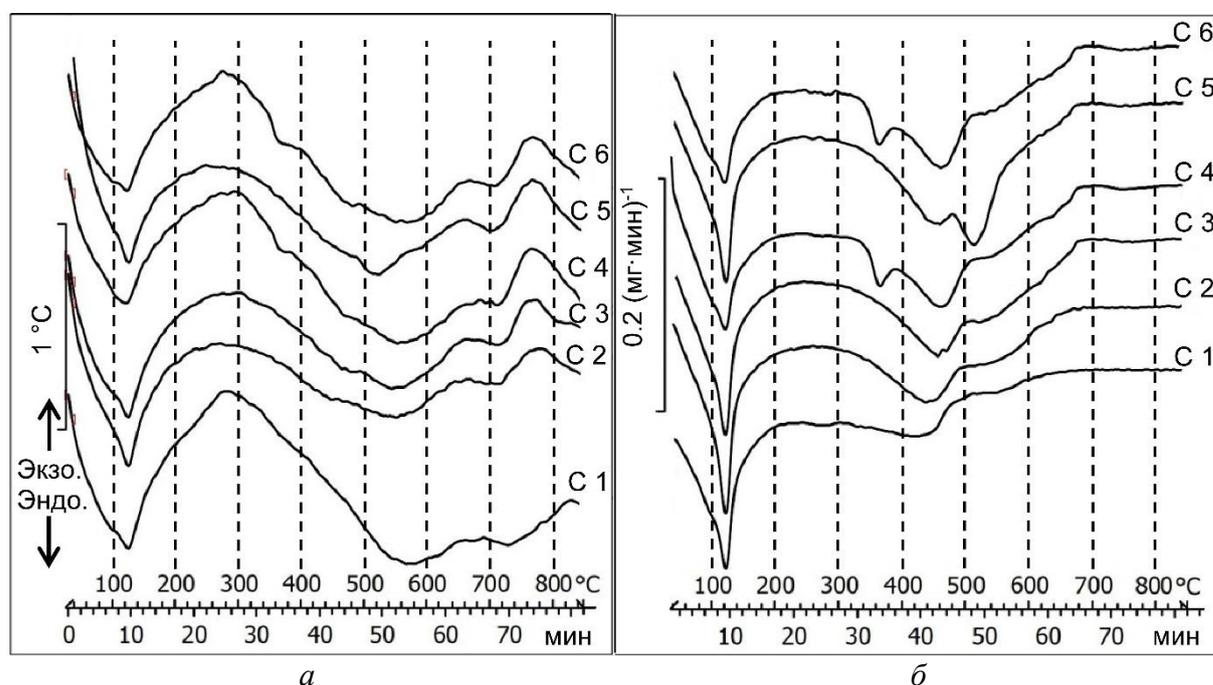


Рисунок 3.10 – ДТА (а) и ДТГ (б) кривые образцов шихты

В результате механохимической активации шихты из цеолитсодержащих и кремнистых пород, кальцинированной соды и добавок в ней образуется новый минерал вешайдерит  $(\text{Na}_5[\text{CO}_3](\text{HCO}_3)_3)$ . О наличии данного минерала во всех исследованных образцах шихты свидетельствует эндотермический эффект и потеря массы образцами с максимумом при температуре  $\approx 120$  °С. Данный вывод подтверждается результатами РФА шихты до и после ее обжига при температуре 200 °С (рисунок 3.11).

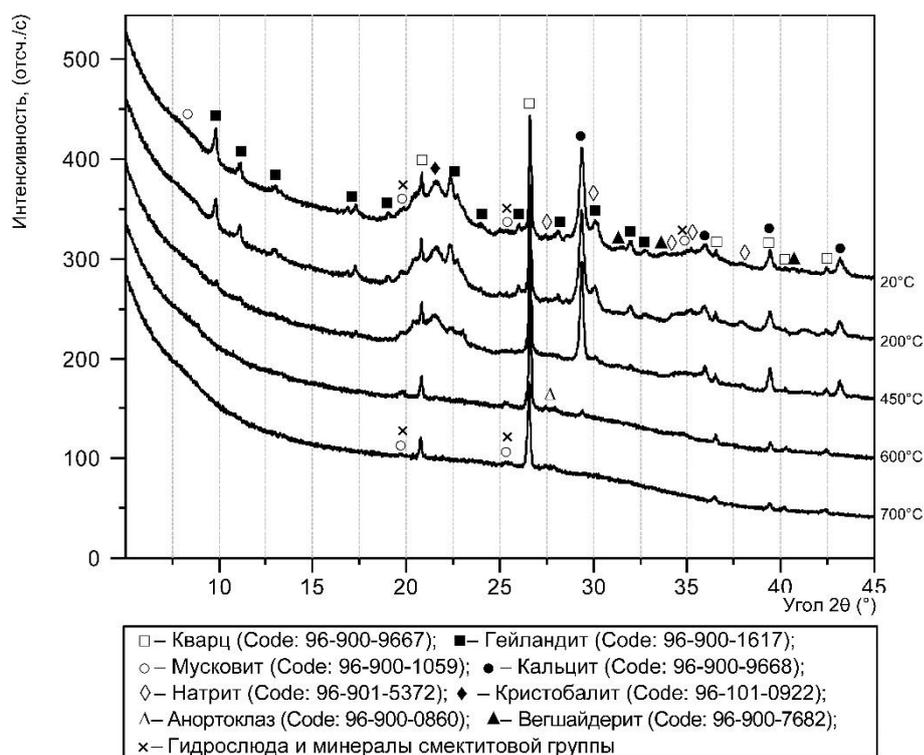


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы образца шихты С3 после обжига при разной температуре

Согласно данным рисунка 3.11, на рентгенограмме образца шихты (С3) до обжига видны линии характерные для минерала вегшайдерита  $[\text{Na}_5[\text{CO}_3](\text{HCO}_3)_3]$ , Code: 96-900-7682], а после их обжига при температуре 200 °С линии исчезли. Аналогичные данные получены по результатам РФА всех исследованных образцов шихты (рентгенограммы не приведены). Согласно литературным источникам в шихте для стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород в данном интервале температур возможно также разложение гидросиликатов натрия [121; 122]. В результате проведенного исследования данное заключение не нашло подтверждения.

В результате проведенного исследования (рисунки 3.10 и 3.11) установлены температурные интервалы разложения минералов шихты. Эндотермическая реакция разложения натрита началась при температуре  $\approx 300$  °С и завершилась до 500 °С. Декарбонизация кальцита, наоборот, интенсивно началась при температуре  $>500$  °С, а завершилась при 670 °С. Об этом свидетельствует постепенное уменьшение на рентгенограммах линий характерных для натрита  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ , Code: 96-901-5372] и кальцита  $[\text{CaCO}_3]$ , Code: 96-900-9668]. Эндотермический эффект и потеря массы у образцов шихты С4 и С6 в интервале температур от 350 °С до 370 °С

связан с дегидратацией  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$  в образце С5 декарбонизировал в интервале температур от 460 °С до 560 °С.

Дегидратация минерала гейландита (эндоэффект) во всех образцах шихты завершилась при температуре  $\approx 500$  °С, что подтверждается результатами РФА. На рентгенограмме образцов шихты после обжига при температуре 450 °С линии характерные для минерала гейландита  $[\text{Na}_{1,30}\text{K}_{0,12}\text{Ca}_{3,70}(\text{Si}_{27,11}\text{Al}_{8,89})\text{O}_{72,76}24\text{H}_2\text{O}]$ , Code: 96-900-1617] практически отсутствуют. Эндотермическая реакция разложения мусковита во всех образцах шихты началась при температуре до 450 °С и продолжалась до  $>700$  °С. На рентгенограмме образцов шихты после обжига при температуре 700 °С сохранились линии характерные для гидрослюд и глинистых минералов смектитовой группы слабой интенсивности.

Окончательные выводы о возможном источнике порообразования при получении пористых стеклокерамических материалов (свободные ОН-группы на поверхности силиката [121; 122; 123] или углекислый газ в структуре силикатов [118; 119]) сделаны нами по результатам ИК-спектроскопии (рисунок 3.12).

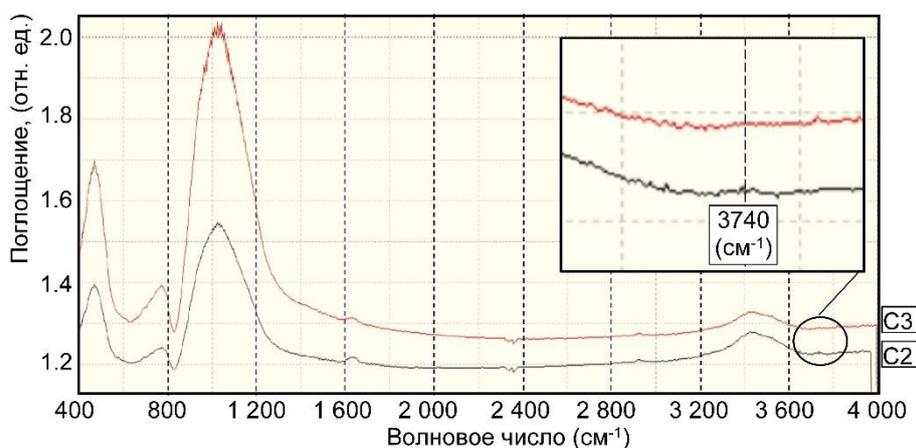


Рисунок 3.12 – ИК-спектры образцов шихты, обожженных при температуре 670 °С

Из анализа ИК-спектров (рисунок 3.12) образцов шихты после обжига при температуре +670 °С следует, что порообразование стеклокерамических материалов на основе используемой цеолитсодержащей породы происходит в результате выделения водяного пара, образующегося при конденсации ОН-групп. Подтверждением сказанному является полоса поглощения очень малой

интенсивности  $\approx 3740 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичный характер порообразования стеклокерамического материала описан в работах [121; 122; 123].

Предположение о возможном процессе порообразования стеклокерамических материалов в результате выделения углекислого газа из структуры силикатов [118; 119] не нашло подтверждения. На ИК-спектрах образцов шихты после обжига при температуре  $+670 \text{ }^\circ\text{C}$  отсутствуют полосы поглощения в области  $1550\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$  характерные валентным колебаниям карбонатных групп (образцы С2, С3).

При анализе ИК-спектров не учитывались полосы поглощения углекислого газа ( $2300\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$ ), а также молекул воды ( $\approx 1680 \text{ см}^{-1}$ ,  $3200\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ ), являющиеся неизбежным следствием погрешности эксперимента ( $\text{CO}_2$  из воздуха,  $\text{H}_2\text{O}$  в KBr).

Согласно литературным источникам, при обжиге шихты для стеклокерамики из цеолитсодержащих пород до температуры  $\approx 670 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит ее уплотнение с закупоркой в микропорах поверхностных гидроксильных групп ( $\text{Si-O-H}$ ). При дальнейшем увеличении температуры шихта начинает размягчаться, а гидроксильные группы конденсируются в водяной пар и вспенивают ее [121; 122]. Начало размягчения всех исследованных нами образцов из шихты с кальцитом в составе началось при температуре  $\approx 660 \text{ }^\circ\text{C}$  (С2–С6), а без кальцита  $\approx 680 \text{ }^\circ\text{C}$  (С1). На ДТА кривых зафиксировали начало эндотермического эффекта без потери массы у образцов (рисунок 3.10). Данный эндоэффект связан с увеличением теплоемкости аморфного материала в результате его размягчения. При температуре начала размягчения шихты начинается процесс ее вспенивания. Вспенивающим компонентом вероятнее всего является водяной пар, конденсируемый из гидроксильных групп гидрослюды и глинистых минералов смектитовой группы. Как отмечено выше, после обжига шихты при температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  на рентгенограмме (рисунок 3.11) сохранились линии данного минерала. В результате вспенивания шихта увеличивается в объеме, а теплопроводность образца уменьшается. Следовательно, уменьшается его коэффициент теплоусвоения. На термограммах ДТА кривые направлены вверх. По максимумам тепловых эффектов можно определить температуру завершения процесса вспенивания. Дальнейшее

увеличение температуры обжига образцов шихты привело к стабилизации теплового потока. ДТА кривые направлены вниз.

При увеличении в составе шихты количества кальцита интенсивность вспенивания увеличивается, а температура завершения процесса уменьшается. Согласно данным рисунка 3.10, образцы шихты без кальцита в составе (С1) продолжают медленно вспениваться до температуры  $\approx 825$  °С. Вспенивание образцов шихты (С3–С6) из породы с максимальным количеством кальцита (ЦСП 3, кальцита 21,3 %) завершилось при температуре  $\approx 750$  °С. Установить влияние корректирующих добавок ( $Mg(OH)_2$ ,  $MgCO_3$ ,  $Al_2O_3$ ) в составе шихты на интенсивность и температурные интервалы ее вспенивания методами термического и рентгенофазового анализа не удалось.

Наглядное подтверждение влияния химического и минералогического состава шихты на процессы спекания и температурные интервалы ее вспенивания приведены ниже. Исследование выполнено на цилиндрических образцах диаметром  $(12 \pm 1)$  мм по методике, описанной выше. На рисунке 3.13 представлено фото цилиндрических образцов до и после обжига.

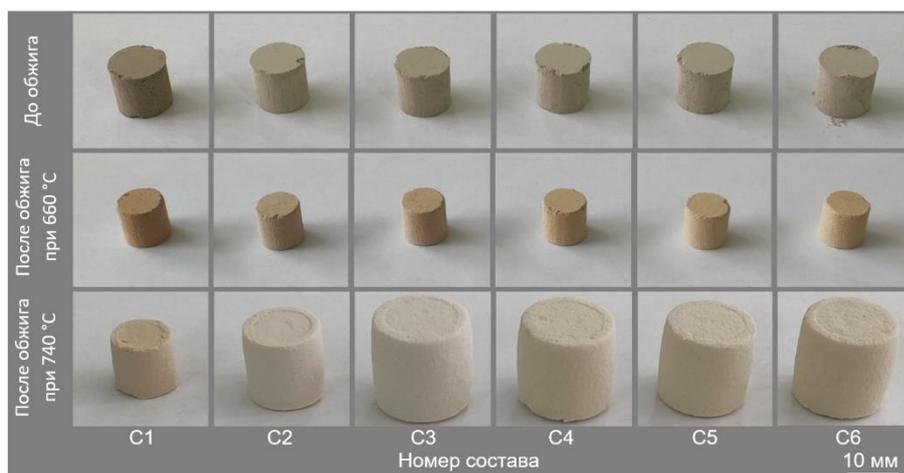


Рисунок 3.13 – Фото образцов до и после обжига

Видно, что шихта из цеолитсодержащих, кремнистых пород, кальцинированной соды и корректирующих добавок после обжига при температуре  $+660$  °С спеклась. Объем цилиндрических образцов уменьшился почти в три раза. Цвет образцов изменился со светло-серого на светло-коричневый. На фото после

обжига шихты при температуре  $+740\text{ }^{\circ}\text{C}$  показаны уже вспененные цилиндрические образцы. Объем образцов увеличился в разной степени в зависимости от состава. Зависимости изменения кажущейся плотности образцов шихты от температуры обжига представлены на рисунке 3.14. Результаты исследований представлены в температурном интервале от  $+620\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+840\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

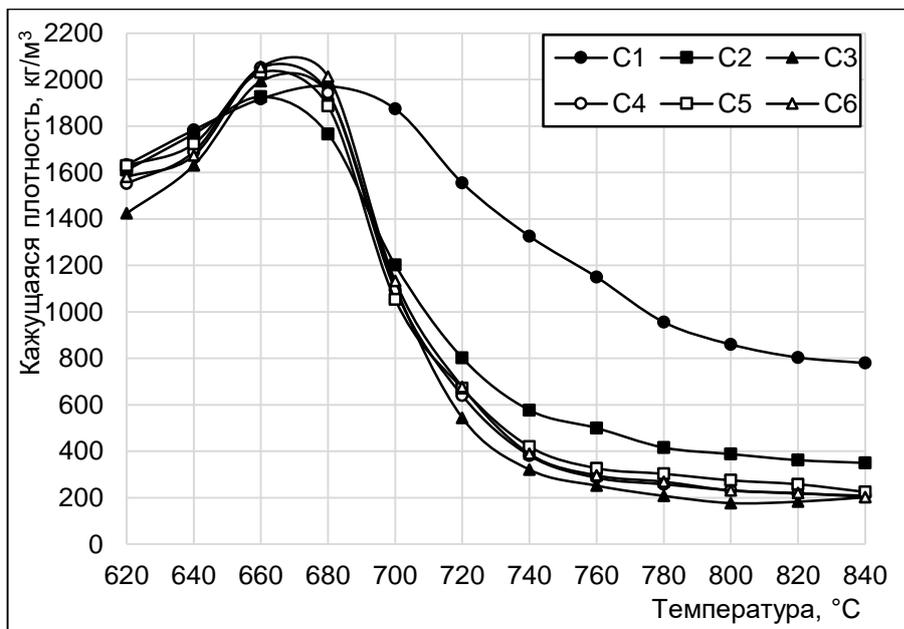


Рисунок 3.14 – Изменение кажущейся плотности образцов от температуры обжига

Согласно данным рисунка 3.14 установлено, что при увеличении температуры обжига цилиндрических образцов шихты с кальцитом в составе с  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$  (C2–C6) и без кальцита до  $680\text{ }^{\circ}\text{C}$  (C1), увеличилась их кажущаяся плотность в среднем с  $1570\text{ кг/м}^3$  до  $2000\text{ кг/м}^3$ . Дальнейшее увеличение температуры обжига до  $760\text{ }^{\circ}\text{C}$  привело к резкому снижению кажущейся плотности образцов шихты с повышенным содержанием кальцита (C3–C6) до  $\approx 300\text{ кг/м}^3$ . При увеличении температуры обжига образца без кальцита в составе (C1) до  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$  его кажущаяся плотность медленно уменьшается до  $\approx 800\text{ кг/м}^3$ . Полученные результаты согласуются с данными термического и рентгенофазового анализа образцов шихты. Вспенивание образцов шихты с кальцитом в составе начинается при температуре  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Процесс протекает интенсивно и завершается при температуре  $\approx 760\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образцы шихты без кальцита в составе вспениваются медленно в интервале температур  $680\text{--}820\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Используемые в работе добавки в

составе шихты ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leq 3 \%$ ,  $\text{MgCO}_3 \leq 4,4 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3 \%$ ) не оказывают существенного влияния на процессы вспенивания при ее нагревании.

Влияние химического и минералогического состава шихты на температурные интервалы кристаллизации образцов пористой стеклокерамики представлены на рисунке 3.15.

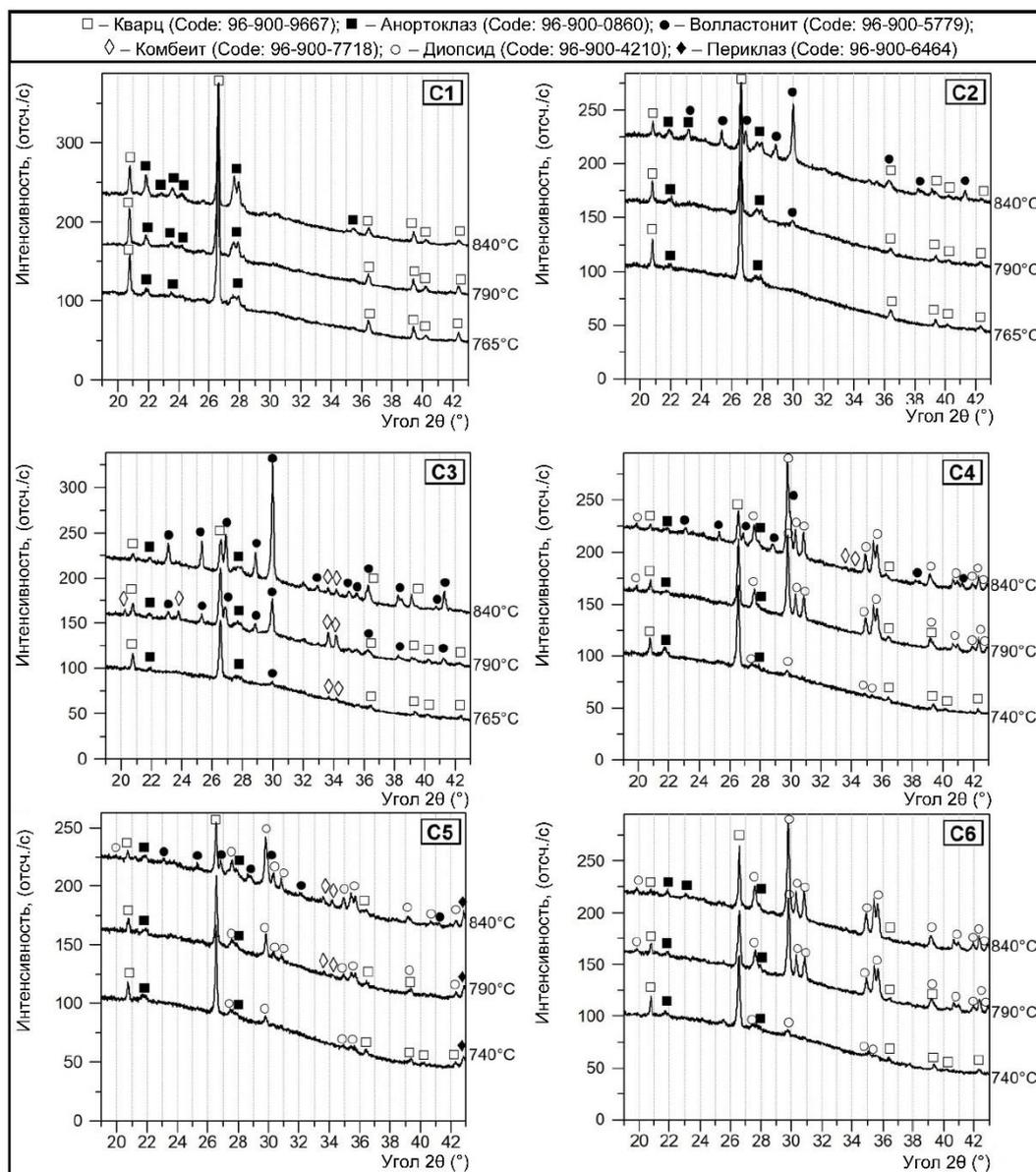


Рисунок 3.15 – РФА образцов шихты после обжига при разной температуре

Согласно полученным данным, все обожжённые образцы шихты состоят из аморфной и кристаллической фазы. Наличие аморфной фазы характеризуется немонотонным изменением фона на всех рентгенограммах в интервале углов до  $37^\circ$  ( $2\theta$ ). Количество аморфной фазы незначительно уменьшилось с увеличением

температуры обжига шихты. Влияние химического и минералогического состава шихты на изменение аморфной фазы стеклокерамики не установлено.

Кристаллическая фаза образцов стеклокерамики из ЦСП 1 (без кальцита и корректирующих добавок) состоит из кварца [ $\text{SiO}_2$ , Code: 96-900-9667] и анортоклаза [ $(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ , Code: 96-900-0860] (рисунок 3.15, С1). Наличие в стеклокерамике С1 кварца обусловлено его присутствием в породе. Анортоклаз, согласно данным рисунка 3.15, начинает кристаллизоваться в стеклокерамике при температуре  $\approx 600$  °С. Количество данного минерала увеличилось практически в линейной зависимости с увеличением температуры обжига образцов до 840 °С.

При обжиге пористой стеклокерамики С2 из ЦСП 2 (12,8 % кальцита) при температуре  $\approx +790$  °С в ней дополнительно начинает образовываться фаза волластонита [ $\text{CaSiO}_3$ , Code: 96-900-5779]. Температура начала кристаллизации волластонита уменьшилась до +765 °С при увеличении в составе шихты количества кальцита (С3). Параллельно с волластонитом, также при температуре +765 °С начинает кристаллизоваться комбеит [ $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ , Code: 96-900-7718]. На рентгенограмме образца С3 после обжига при температуре +840 °С интенсивности линий комбеита уменьшились, а волластонита резко увеличились. Это свидетельствует о процессе перекристаллизации в материале. Подтверждением этому также является экзотермический эффект на ДТА кривой образца С3 (рисунок 3.10) с максимумом при температуре 830–840 °С.

При введении в состав шихты магнийсодержащих добавок ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgCO}_3$ ) процесс кристаллизации стеклокерамики отличается от бездобавочных составов (С4–С6). Вместо волластонита в материале при температуре +740 °С начинает образовываться диопсид [ $\text{Mg}_{0,56}\text{Ca}_{0,44}\text{SiO}_3$ , Code: 96-900-4210]. Процесс кристаллизации данного минерала в образцах с добавкой  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (С4 и С6) практически полностью завершился при температуре 790 °С, а в образцах с добавкой  $\text{MgCO}_3$  – при 840 °С. В образцах стеклокерамики из шихты с добавкой  $\text{MgCO}_3$  параллельно с диопсидом кристаллизуется периклаз [ $\text{MgO}$ , Code: 96-900-6464]. При увеличении температуры обжига образцов С4 и С5 до +840 °С на рентгенограммах (рисунок 3.15, С4 и С5) интенсивности линий диопсида не

изменились и дополнительно появились линии волластонита и комбеита небольшой интенсивности. Данный эффект не наблюдали при одновременном введении в состав шихты с магнийсодержащими добавками  $Al_2O_3$  (С6). Согласно полученным данным, можно сделать вывод, что в диопсидовой стеклокерамике из цеолитсодержащих и кремнистых пород перекристаллизация диопсида в волластонит не происходит. Волластонит и комбеит образуется в результате кристаллизации аморфной фазы. Предотвратить данный эффект можно введением в состав шихты добавки  $Al_2O_3$ .

Согласно представленным выше данным, процессы, происходящие в шихте при нагревании, схематично можно представить в следующем виде (рисунок 3.16).



Рисунок 3.16 – Процессы, происходящие в шихте при нагревании

Представленные на рисунке 3.16 процессы, последовательно протекающие в шихте из цеолитсодержащих, кремнистых пород и различных добавок, позволяют получать пористые стеклокерамические материалы с разным фазовым составом, структурой и свойствами.

### 3.4 Выводы по главе 3

1. Представлены теоретические предпосылки получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты. Основные условия для это: низкотемпературный синтез аморфной фазы; наличие в составе шихты компонентов не вступающих в реакцию при низкотемпературном синтезе аморфной фазы, которые диссоциируют с выделением воды или углекислого газа при температурах выше температуры размягчения шихты; способность аморфной фазы, образовавшейся после низкотемпературного синтеза, к уменьшению вязкости до  $\leq 10^7$  Па·с при последующем нагреве; повышенная склонность образовавшейся аморфной фазы к кристаллизации.

2. Механическая активация цеолитсодержащей и кремнистой породы совместно с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или ее кристаллогидратами существенно влияет на изменение удельной поверхности, форму и размер частиц шихты, а также ее фазовый состав. Удельная поверхность шихты при механической активации сначала увеличивается, а затем уменьшается. Образуются агрегаты сферической формы. Размер агрегатов увеличивается от времени активации.

3. Разработана методика для контроля помола шихты, позволяющая получать образцы пористой стеклокерамики с заданными свойствами. Контролировать продолжительность механоактивации шихты возможно несколькими методами: газопроницаемости, рентгеновской дифракции, термическим и разработанным методом ускоренного вспенивания. При использовании метода газопроницаемости важно добиться значительного снижения удельной поверхности, значение которой определяется экспериментально для каждой шихты отдельно. При использовании

метода рентгеновской дифракции важно добиться уменьшения размера кристаллита кальцита в плоскостях (H, K, L): (104), (113), (018) менее 50 нм. Используя термический метод, целесообразно проводить механоактивацию шихты до практически полного исчезновения на кривых ДТГ и ДТА пика в области температур +650...+700 °С, соответствующего декарбонизации кальцита, а также по интенсивности увеличения пика на ДТА кривой без потери массы образцами в интервале температур от  $\approx +700$  °С до  $> +800$  °С, соответствующего вспениванию шихты. Наиболее наглядным является разработанный метод ускоренного вспенивания, позволяющий уже по вспененным образцам визуально определить продолжительность механоактивации шихты.

4. Установлены процессы, происходящие в шихте при нагревании после ее механоактивации. Силикатообразование в шихте начинается при температуре около 400 °С, потеря массы образца практически полностью прекращается при 670 °С. Спекание образцов шихты без кальцита в составе завершается при температуре обжига до  $\approx +680$  °С, а с кальцитом и добавками до  $\approx +660$  °С. С увеличением температуры обжига шихты до спекания увеличивается количество аморфной фазы в образце. Дальнейшее увеличение температуры обжига приводит к размягчению аморфной фазы и вспениванию шихты. Вспенивающим компонентом вероятнее всего является водяной пар, конденсируемый из гидроксильных групп гидрослюды и глинистых минералов смектитовой группы. Образцы шихты без кальцита и корректирующих добавок в составе вспениваются медленно в интервале температур +680...+820 °С. Вспенивание образцов шихты с кальцитом начинается при температуре  $\approx +660$  °С. Процесс протекает интенсивно и завершается при температуре  $\approx +760$  °С. Используемые в работе добавки в составе шихты ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leq 3$  %,  $\text{MgCO}_3 \leq 4,4$  %,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3$  %) не оказывают существенного влияния на процессы вспенивания при ее нагревании.

## **ГЛАВА 4. Состав, структура и свойства пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих, кремнистых пород и добавок**

### **4.1 Пористая стеклокерамика с равномерной мелкопористой структурой из цеолитсодержащей породы с повышенным содержанием кальцита**

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Effect of chlorides content on the structure and properties of porous glass ceramics obtained from siliceous rock» («Влияние содержания хлоридов на получение, структуру и свойства пористой стеклокерамики из кремнистой породы») [141].

Исходя из данных химического (таблица 2.1) и минералогического (таблица 2.2) составов, а также согласно [122; 128], цеолитсодержащие и кремнистые породы имеют различный химический и минералогический состав. При повышенном содержании кальцита в породе макроструктура стеклокерамики неравномерна. Согласно результатам термического анализа (рисунок 3.10), это связано с наложением эффектов начала плавления шихты и декарбонизации кальцита. В шихте еще мало расплава, а уже идет сильное газообразование. Частично снизить температуру декарбонизации кальцита удалось в результате увеличения времени активации шихты. Вероятно, получить мелкопористую макроструктуру стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород с кальцитом в составе возможно введением в шихту в качестве добавки аморфного  $\text{SiO}_2$ . В составе уменьшится количество кальцита, а оставшийся  $\text{CaCO}_3$  декарбонизирует при более низкой температуре.

В литературе имеются данные об уменьшении температуры и ускорении процесса разложения карбонатных пород с различными примесями в составе. Например, хлориды ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и др.) в небольшом количестве в составе доломита ускоряют процесс декарбонизации  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  [106; 149]. Совместный отжиг  $\text{MgCO}_3$  и небольшого количества  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  резко ускорял декарбонизацию [104; 138; 139]. Совместный обжиг брусита, доломита, серпентита

и небольшого количества хлоридов (NaCl, KCl и т. д.) также снижал их температуру разложения [102; 149].

Влияние нитратов, хлоридов и некоторых других солей на температуру разложения карбонатных минералов в литературе описывается по-разному. Одни авторы утверждают, что при нагревании соли плавятся, а MgO (CaO) растворяется в расплаве и быстрее декарбонизирует [156]. Другие исследователи утверждают, что расплавленные соли щелочей действуют, в первую очередь, как диффузионная среда для CO<sub>2</sub>. Расплав препятствует образованию однокомпонентного карбоната, непроницаемого для карбонат-ионов, что способствует интенсивному образованию CO<sub>2</sub> [114].

Данные об использовании хлоридов в качестве модификаторов шихты для пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород в литературе отсутствуют. Следовательно, цель исследования – установить влияние хлоридов (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>) в составе механохимически активированной шихты (цеолитсодержащая порода + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) на структуру и свойства пористых стеклокерамических материалов.

Цеолитсодержащую породу, кальцинированную соду и добавки размалывали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 в течение 35 мин (перегрузки внутри барабана мельницы – 20G). Полученную шихту засыпали в металлические формы и обжигали в муфельной печи (формы предварительно обмазывали глиной). Программа обжига: нагрев до температуры +670 °C со скоростью – 6 °C/мин, выдержка при температуре +670 °C – один час, нагрев до температуры +850 °C со скоростью – 4 °C/мин, выдержка при температуре +850 °C – 30 минут; остывание до комнатной температуры вместе с печью. Формы с полученным материалом извлекали из печи и разбирали. Полученную пористую стеклокерамику распиливали на образцы необходимых размеров и испытывали.

Составы шихты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Составы шихты

№ состава	Состав шихты, %					
	ЦСП 2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>
C1	81,6	18,4	0	0	0	0
C2		18,308	0,092	0	0	0
C3		18,216	0,184	0	0	0
C4		18,032	0,368	0	0	0
C5		18,308	0	0,092	0	0
C6		18,216	0	0,184	0	0
C7		18,032	0	0,368	0	0
C8		18,308	0	0	0,092	0
C9		18,216	0	0	0,184	0
C10		18,032	0	0	0,368	0
C11		18,308	0	0	0	0,092
C12		18,216	0	0	0	0,184
C13		18,032	0	0	0	0,368

Влияние хлоридов на фазовые превращения в шихте при нагревании установлено методами термического анализа (ТА). Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) шихты представлены на рисунке 4.1.

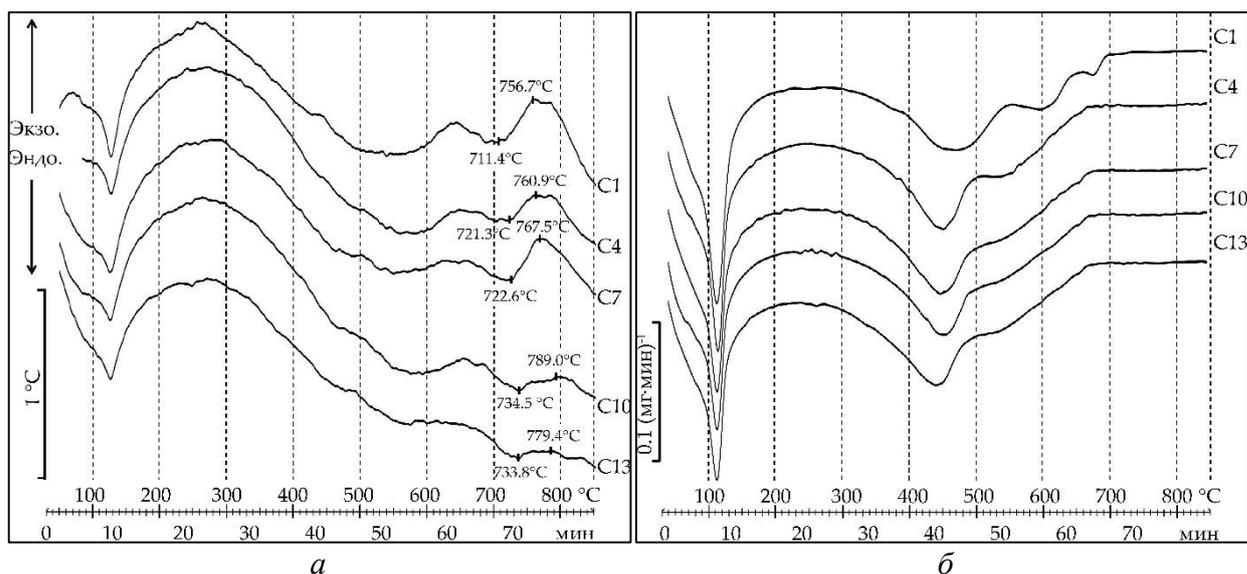


Рисунок 4.1 – ДТА (а) и ДТГ (б) для образцов шихты с хлоридами

Согласно данным рисунка 4.1, в шихте из цеолитсодержащей породы с хлоридами при нагревании происходят следующие процессы. Первый интенсивный эндотермический эффект и значительная потеря массы образца зафиксирован при температуре  $\approx 120$  °С, соответствующие разложению образовавшегося после помола шихты минерала вегшайдерита. Согласно литературным источникам, данный эффект также может быть связан с потерей воды из образовавшихся гидросиликатов натрия [121]. На всех ДТА и ДТГ кривых видно, что максимум эндотермического эффекта и скорость потери массы образцов практически не изменились от вида и количества добавки в шихте. При нагревании шихты больше +300 °С начинается реакция образования силикатов натрия [121; 122]. Реакция сопровождается эндотермическим эффектом и значительной потерей массы образцами. На ДТГ кривой С1 масса образца интенсивно уменьшается до температуры  $\approx +550$  °С. Следующий эндоэффект и потеря массы всех образцов до температуры  $\approx +650$  °С связаны с наложением эффектов разложения отдельных минералов цеолитсодержащей породы: кальцита, мусковита и гейландита. Данное заключение подтверждается результатами других исследований [121; 122]. Многие авторы считают, что в данном температурном интервале в шихте из цеолитсодержащих (кремнистых) пород происходит закупорка в микропорах поверхностных гидроксильных групп (Si–O–H), которые во время плавления шихты образуют водяной пар и вспенивают ее [121; 122]. Незначительный эндотермический эффект и потеря массы образца С1 с пиком при температуре  $\approx +680$  °С связаны с декарбонизацией не вступившего в реакцию CaCO<sub>3</sub>. Начало эндотермического эффекта плавления шихты происходит при температуре  $\approx +680$  °С. Температура начала кристаллизации образца шихты С1 (начало экзотермического эффекта)  $\approx +710$  °С. Кристаллизация характеризуется интенсивным экзотермическим эффектом с пиком при температуре  $\approx +760$  °С.

Согласно данным рисунка 4.1, хлориды (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>) оказывают влияние на фазовые превращения шихты при температуре >300 °С. При увеличении количества этих добавок до 0,368 % от массы шихты интенсивная потеря массы образцов прекращается при температуре  $\approx 500$  °С. Это на 50 °С меньше в сравнении с образцом без добавки. С введением в состав шихты хлоридов

уменьшается интенсивность эндотермического эффекта и потеря массы, связанные с разложением кальцита, мусковита и гейландита. Эндотермический эффект с пиком при  $\approx 680$  °С смещается в область более низких температур ( $\approx 665$  °С) и практически незаметен. Вид и количество используемых хлоридов не оказывают влияния на начало плавления шихты. С увеличением в составе шихты количества хлоридов до 0,368 % начало кристаллизации смещается на  $\approx 10$ – $20$  °С в область более высоких температур. Экзотермические эффекты кристаллизации также смещены в область более высоких температур и менее интенсивны по сравнению с образцами без добавок.

Результаты термического анализа образцов шихты подтвердили положительное влияние хлоридов на снижение температуры разложения карбонатных минералов. Кроме того, выявлено влияние хлоридов на кристаллизацию шихты.

На рисунке 4.2 представлены результаты РФА образцов обожженной стеклокерамики. Испытаниям подверглись образцы контрольного состава (С1) и модифицированные хлоридами (NaCl, KCl,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2$ ) (образцы С4, С7, С10, С13). Для наглядности рентгенограммы представлены в интервале углов  $2\theta = 5$ – $45^\circ$ .

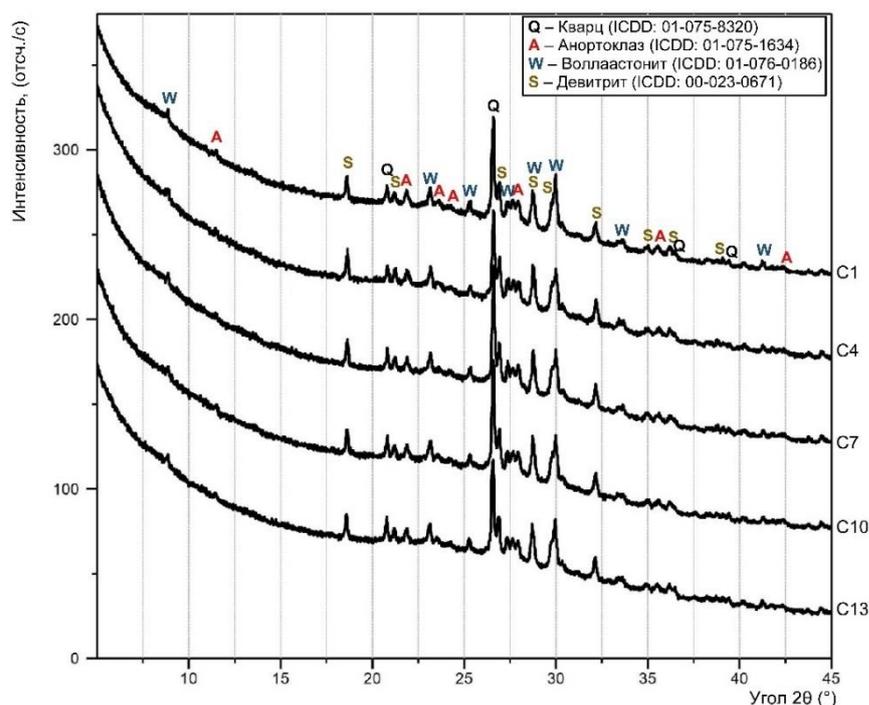


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы образцов пористой стеклокерамики с хлоридами

По результатам РФА образцов установлен качественный фазовый состав стеклокерамических материалов. Все образцы пористой стеклокерамики состоят из кристаллической и аморфной фаз. О наличии в образцах аморфной фазы на всех рентгенограммах свидетельствует немонотонное изменение фона (галло) в интервале углов от  $17$  до  $37^\circ$  ( $2\theta$ ). Изменение аморфного галло в зависимости от вида и количества в составе материала хлоридов не установлено. Кристаллическая фаза контрольного образца (C1) и модифицированных хлоридами образцов (C4, C7, C10, C13) состоит из кварца [ $\text{SiO}_2$ , ICDD: 01-075-8320], волластонита [ $\text{CaSiO}_3$ , ICDD: 01-076-0186], девитрита [ $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , ICDD: 00-023-0671] и анортотлаза [ $(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,14})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ , ICDD: 01-075-1634]. При модификации шихты хлоридами ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$  в количестве до  $0,386\%$  от общей массы) количество волластонита в стеклокерамике уменьшилось, а девитрита увеличилось. Данное заключение подтверждается изменением интенсивности соответствующих линий на рентгенограммах (C4, C7, C10, C13). Эффект более заметен на рентгенограммах C4 и C7 (образцы с  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  в составе). Новые кристаллические фазы в модифицированных образцах не определены.

С целью наглядного подтверждения влияния хлоридов в составе шихты на изменение макроструктуры образцов пористых стеклокерамических материалов выполнено фотографирование поверхности образцов. На рисунке 4.3 представлены сканы поверхности образцов пористой стеклокерамики контрольного состава (C1) и образцов с  $\text{NaCl}$  (C2–C4).

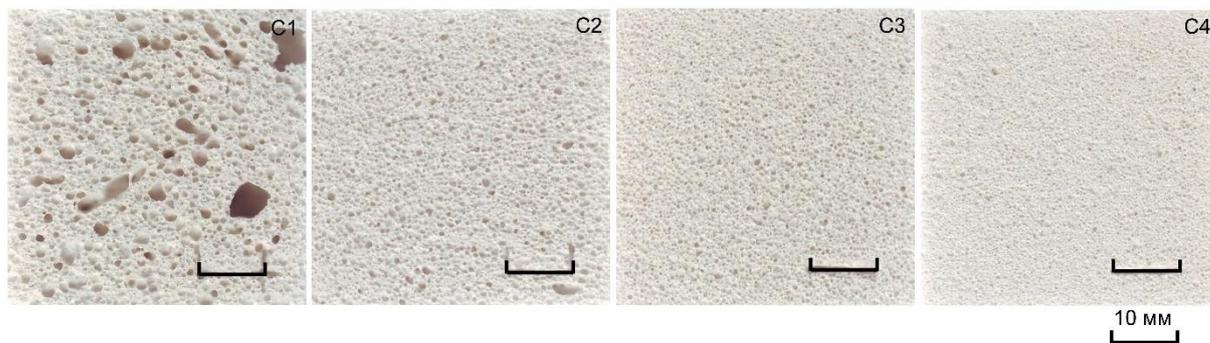


Рисунок 4.3 – Влияние хлоридов на макроструктуру образцов

Согласно данным рисунка 4.3, образец контрольного состава имеет неравномерную макроструктуру по всей площади поверхности. На фото С1 видны пустоты диаметром до 7 мм и каналы длиной  $\approx 10$  мм в одной плоскости сечения. Образцы стеклокерамических материалов из шихты с NaCl в количестве 0,092–0,386 % имеют равномерную мелкопористую структуру (С2–С4). Размер пор уменьшается с  $\approx 1$  мм до  $\approx 0,5$  мм с увеличением в составе шихты NaCl с 0,092 % до 0,386 %. Зависимость макроструктуры образцов пористых стеклокерамических материалов из шихты с KCl,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2$  аналогична образцам из шихты с NaCl.

Влияние NaCl в составе шихты на микроструктуру образцов пористой стеклокерамики представлено на рисунке 4.4. Результаты получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Испытаниям подвергли образец контрольного состава (С1) и образцы из шихты с 0,092 % и 0,386 % NaCl (С2, С4). Добавки KCl,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2$  в составе шихты оказывают аналогичное влияние на микроструктуру пористой стеклокерамики, как NaCl.

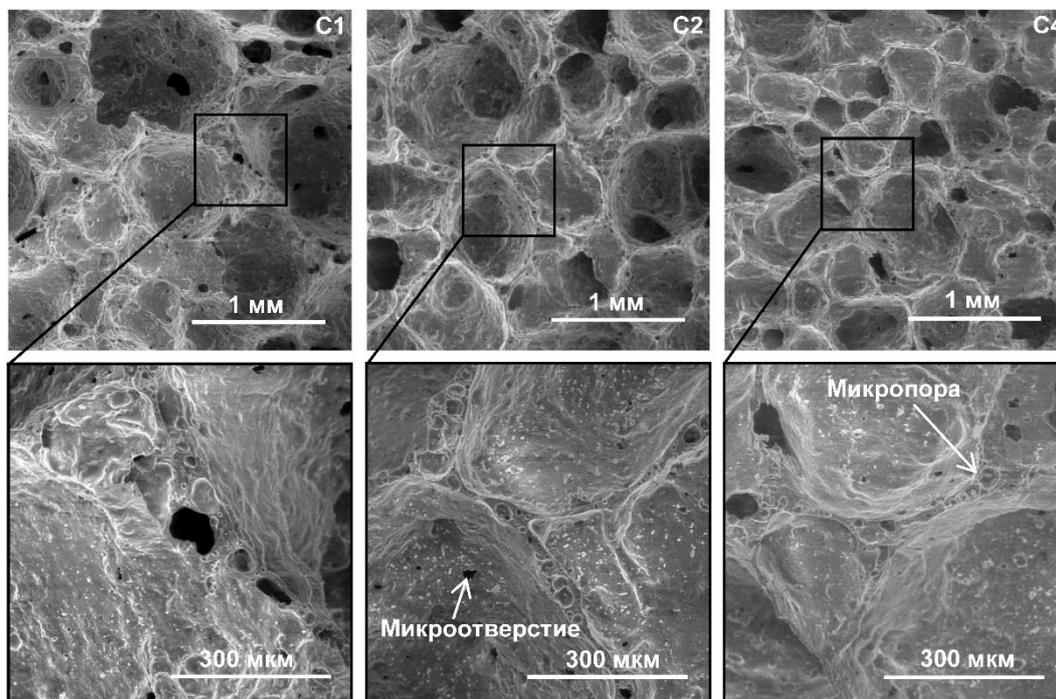


Рисунок 4.4 – СЭМ образцов с NaCl

Согласно данным рисунка 4.4, большинство пор в контрольном образце (С1, без добавок) имеют форму шара. Поры имеют разный диаметр (до 1 мм и более).

Поверхность стенок пор неровная. На СЭМ образца С1 видны сквозные отверстия диаметром до 0,3 мм, которые соединяют соседние поры друг с другом. В стенках пор много замкнутых и открытых микроскопических пор  $<50$  мкм. На СЭМ образца С2 видны поры диаметром  $\leq 1$  мм. Некоторые поры соединены друг с другом широкими каналами. Стенки пор состоят из замкнутых микропор. При большем увеличении в стенках пор видны микроскопические отверстия диаметром  $\leq 20$  мкм. Образец С2 получен из шихты с NaCl в количестве 0,092 %. При увеличении в составе шихты количества NaCl до 0,386 % (СЭМ образца С4) в стеклокерамике много пор диаметром  $<0,5$  мм. Некоторые поры соединены друг с другом отверстиями диаметром  $<0,3$  мм. При большем увеличении в стенках пор не видно отверстий микроскопических размеров. Максимальный диаметр микропор меньше 20 мкм.

Согласно проведенным исследованиям, можно утверждать, что хлориды в составе шихты в небольших количествах оказывают существенное влияние на изменение микроструктуры пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород. С увеличением в составе шихты количества NaCl до 0,386 %, уменьшается размер пор и диаметр сквозных отверстий. Из литературы известно, что открытые поры в стеклокерамике являются следствием интенсивной кристаллизации образцов [127]. Результаты ДТА (рисунок 4.1) это подтверждают. Начало кристаллизации в образцах с хлоридами смещается на 10–20 °С в область больших температур, а ее интенсивность значительно меньше.

На рисунке 4.5 представлены графики зависимости изменения кажущейся плотности и пористости образцов стеклокерамических материалов от вида и количества добавок (NaCl, KCl,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2$ ) в составе шихты.

Согласно данным рисунка 4.5 (а), кажущаяся плотность образцов увеличилась с  $\approx 220$  кг/м<sup>3</sup> (С1) до 245–250 кг/м<sup>3</sup> при введении в состав шихты NaCl, KCl,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2$  в количестве 0,092 % (С2, С5, С8, С11). Согласно данным рисунков 4.3 и 4.4, незначительное увеличение кажущейся плотности образцов способствовало получению материала с равномерной мелкопористой структурой. При увеличении в составе шихты всех указанных хлоридов до 0,386 %, кажущаяся

плотность образцов увеличилась практически линейно до 257–267 кг/м<sup>3</sup> (в зависимости от вида добавки). Установлен схожий характер влияния на кажущуюся плотность стеклокерамики всех использованных в работе хлоридов.

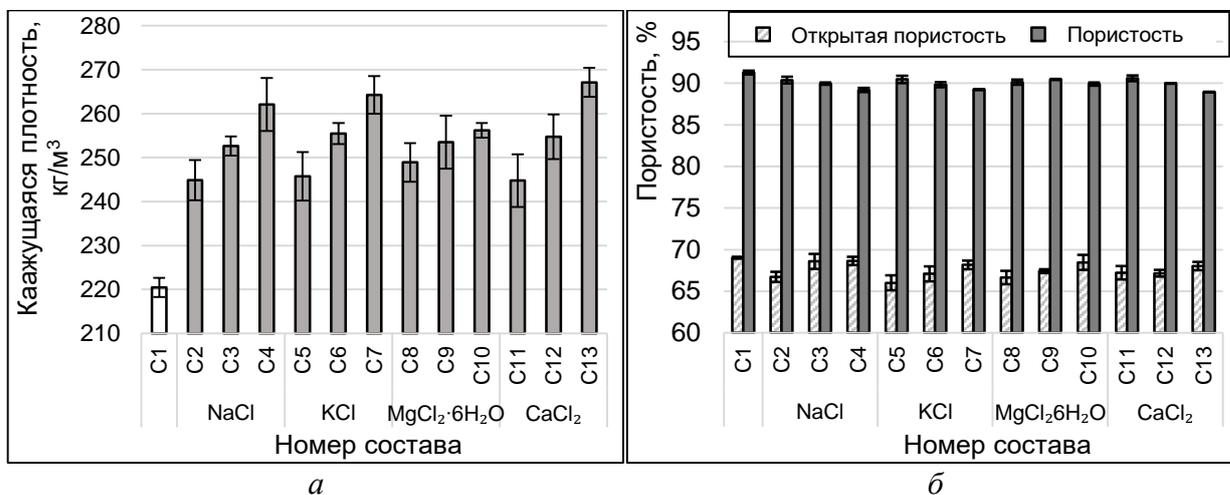


Рисунок 4.5 – Кажущаяся плотность (а) и пористость (б) образцов

Согласно полученным результатам (рисунок 4.5 (б)), общая пористость образцов стеклокерамических материалов незначительно уменьшается с увеличением в составе шихты хлоридов. У контрольных образцов данный показатель составил 91,3 %. Наименьшее значение общей пористости у образцов из шихты с 0,386 %  $\text{CaCl}_2$  ( $\approx 89\%$ ). Независимо от вида добавки 66–69 % объема всех образцов занимают открытые поры. Влияние всех использованных в работе хлоридов на открытую пористость стеклокерамики аналогичное. При небольшом количестве добавки в составе шихты (0,092 %) количество открытых пор в образцах уменьшилось. Согласно данным СЭМ (рисунок 4.4), хлориды в небольших количествах в составе шихты способствовали уменьшению диаметра сквозных отверстий в материале. С увеличением количества добавок до 0,386 % (от массы шихты) открытая пористость образцов увеличилась, но не превысила значение контрольного состава. Эффект может быть связан с появлением внутри образца системы каналов, соединяющих соседние поры. На СЭМ образца С4 некоторые поры соединены друг с другом отверстиями диаметром до 0,3 мм.

Влияние NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> в составе шихты на прочностные характеристики образцов пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород представлено на рисунке 4.6.

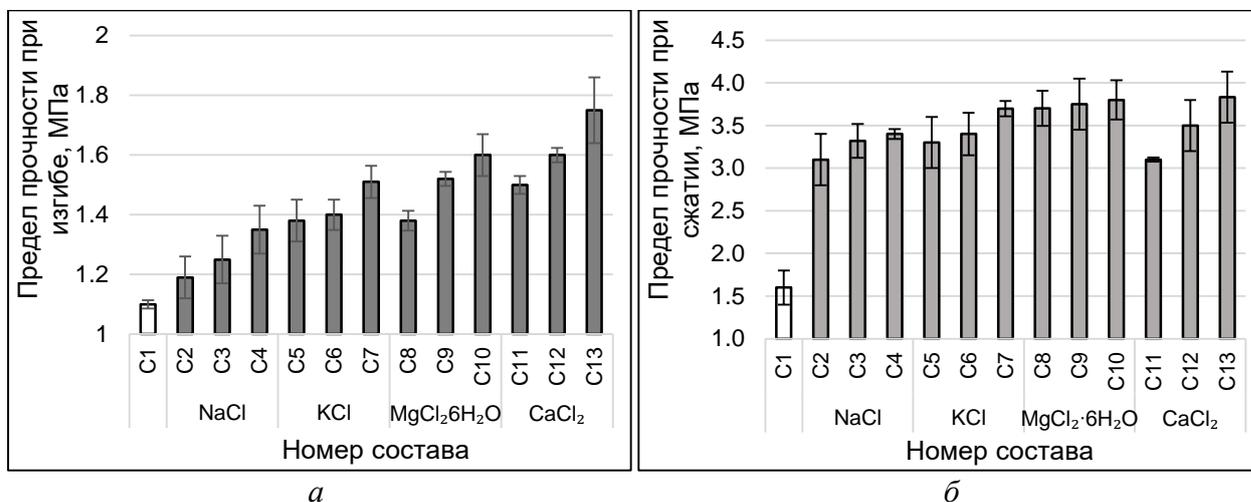


Рисунок 4.6 – Предел прочности при изгибе (а) и при сжатии (б) образцов

Согласно проведенным исследованиям, предел прочности при изгибе образцов пористых стеклокерамических материалов линейно связан с их кажущейся плотностью. При увеличении в составе шихты NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> до 0,386 % увеличилась кажущаяся плотность образцов и, как следствие, их предел прочности при изгибе. Данный показатель также зависит от вида добавки. Например, у образцов (C2) из шихты с 0,092 % NaCl средний предел прочности при изгибе 1,2 МПа. У образцов (C11) из шихты с таким же количеством CaCl<sub>2</sub> данный показатель на 25 % больше (1,5 МПа). Кажущиеся плотности образцов C2 и C11 практически равны ( $\approx 245$  кг/м<sup>3</sup>). При увеличении в составе шихты количества NaCl и CaCl<sub>2</sub> до 0,386 % предел прочности при изгибе образцов пористой стеклокерамики (C4 и C13) увеличился соответственно до 1,35 и 1,75 МПа. Образцы C13 почти на 30 % прочнее образцов C4 при незначительной разнице в кажущейся плотности. Предел прочности при изгибе образцов из шихты с равным количеством хлорида увеличился от вида добавки в следующей последовательности NaCl→KCl→MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O→CaCl<sub>2</sub>. Эффект можно объяснить изменением фазового состава образцов. Согласно данным РФА (рисунок 4.2) в образце стеклокерамики из шихты с NaCl наименьшее количество волластонита, а

из шихты с  $\text{CaCl}_2$  – наибольшее. Изменение предела прочности при изгибе стеклокерамических материалов с разным количеством волластонита в образцах исследовано в работе [97].

Предел прочности при сжатии образцов пористых стеклокерамических материалов из шихты с хлоридами также линейно увеличивается с увеличением их кажущейся плотности. Наибольшее значение показателя у образцов C10 и C13 ( $\approx 3,8$  МПа). Кажущаяся плотность образцов находится в пределах 256–267  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Образцы контрольного состава (C1) имеют наименьший предел прочности при сжатии  $\approx 2,2$  МПа и кажущуюся плотность  $\approx 220$   $\text{кг}/\text{м}^3$ . Как и для предела прочности при изгибе сохраняется взаимосвязь увеличения предела прочности при сжатии образцов пористой стеклокерамики из шихты с равным количеством хлорида от вида добавки ( $\text{NaCl} \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2$ ).

Результаты определения коэффициента теплопроводности образцов пористых стеклокерамических материалов представлены на рисунке 4.7. Результаты показаны во взаимосвязи с кажущейся плотностью образцов.

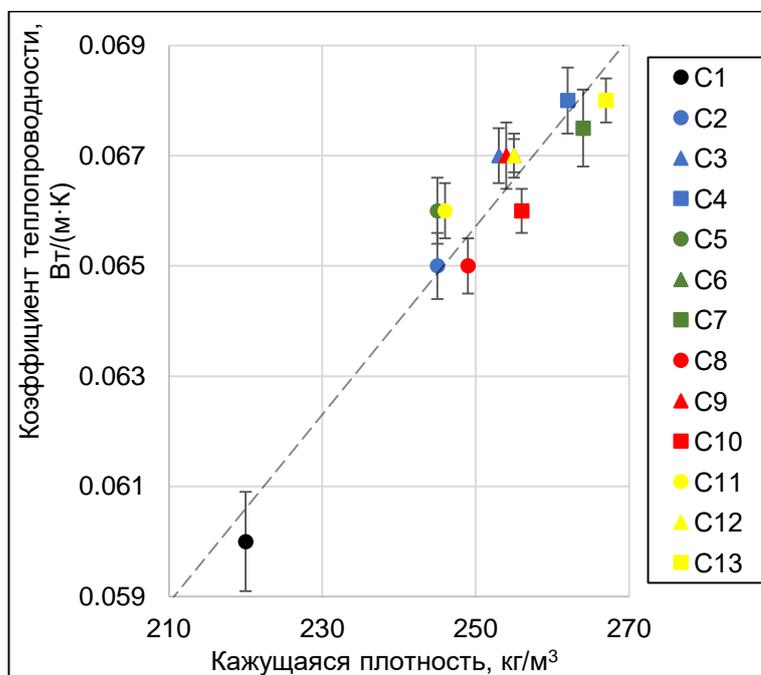


Рисунок 4.7 – Коэффициент теплопроводности образцов

Согласно данным рисунка 4.7, установлена линейная зависимость изменения коэффициента теплопроводности образцов от их кажущейся плотности. Согласно

экспериментальным данным, наименьший коэффициент теплопроводности равный в среднем  $0,06 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  у контрольных образцов (С1). Кажущаяся плотность образцов  $220 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Согласно данным рисунка 4.3, макроструктура образца С1 неравномерная. Рекомендовать такой материал в качестве теплоизоляции нельзя. Минимальный коэффициент теплопроводности пористой стеклокерамики с равномерной мелкопористой структурой у образцов из шихты с хлоридами в количестве  $0,092 \%$ . Он равен в среднем  $0,065\text{--}0,066 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  при кажущейся плотности образцов от  $245$  до  $249 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Наибольшее значение коэффициента теплопроводности  $\approx 0,068 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  у образцов из шихты с максимальным количеством хлоридов ( $0,386 \%$ ). Кажущаяся плотность данных образцов от  $262$  до  $267 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

С целью расширения области применения пористых стеклокерамических материалов определена их термическая стойкость. Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке 4.8.

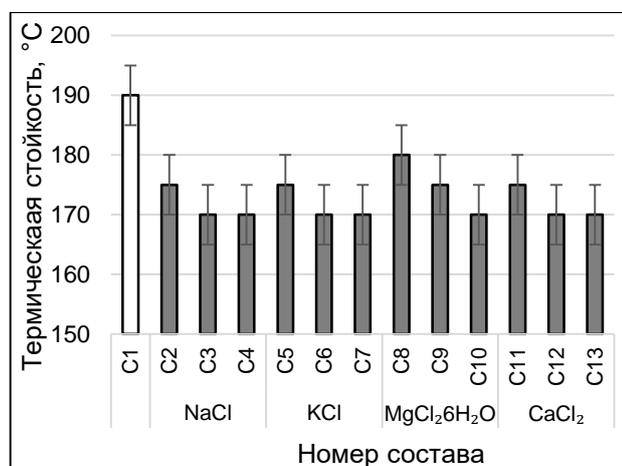


Рисунок 4.8 – Термическая стойкость

Согласно полученным экспериментальным данным (рисунок 4.8), термическая стойкость образцов пористых стеклокерамических материалов уменьшилась с увеличением в составе шихты количества хлоридов до  $0,184 \%$  и более. Наименьшие показатели термической стойкости в среднем равные  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  у образцов С3, С4, С6, С7, С10, С12, С13. Наибольшая термическая стойкость у контрольных образцов  $\approx 190 \text{ }^\circ\text{C}$ . Установить влияние фазового состава материала на

термическую стойкость образцов не удалось. Уменьшение термической стойкости образцов при увеличении в шихте количества хлорида вероятно связано с упорядочиванием структуры материала. Согласно данным рисунков 4.3 и 4.4 образец С1 состоит из больших макропор диаметром до 7 мм и сквозных отверстий до 0,3 мм. При увеличении в образцах добавки диаметр пор уменьшился ( $<1$  мм), а отверстия практически не видны на СЭМ. Вероятно, внутри материала с равномерной мелкопористой структурой дольше сохранялась первоначальная температура. Между поверхностью образца и его серединой образовался большой температурный градиент. Как следствие, снизилась термическая стойкость образцов. Взаимосвязь термической стойкости и пористости стеклокерамики подробно описана в литературе [127].

Хлориды в составе шихты в количестве до 0,386 % практически не повлияли на предельную температуру эксплуатации образцов. Разработанные пористые стеклокерамические материалы можно эксплуатировать при температуре до  $+860$  °С включительно.

В результате решен вопрос получения пористой стеклокерамики из цеолитсодержащей породы с повышенным содержанием кальцита. Для получения образцов с равномерной мелкопористой структурой в шихту необходимо добавлять небольшое количество ( $\leq 0,386$  %) хлорида ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ).

## **4.2 Пористая стеклокерамика с высокой температурой эксплуатации**

### **4.2.1 Влияние добавки $\text{Al}_2\text{O}_3$ на структуру и свойства пористой стеклокерамики**

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Porous glass ceramics from siliceous rocks with high operating temperature» («Пористая стеклокерамика из кремнистых пород с высокой температурой эксплуатации») [142].

Максимальная рабочая температура пеностекла редко превышает +600 °С [109]. Из литературы [120; 124] известно, что стойкость пористых стеклокерамических материалов к длительному воздействию высоких температур увеличивается с увеличением в их составе количества  $Al_2O_3$ . Представленные результаты получены при испытании образцов стеклокерамических материалов, которые изготовлены из отходов производства или искусственно созданного стекла. Технология получения пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород отличается. Имеются отличия в химическом и фазовом составе материалов. С увеличением в составе шихты из цеолитсодержащих (кремнистых) пород аморфного  $SiO_2$  предельная температура эксплуатации пористой стеклокерамики уменьшается. Негативно влияют на данный показатель  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  и  $Fe_2O_3$  [116; 130; 132; 158]. Результаты научных исследований по определению влияния  $CaO$ ,  $MgO$  и  $Al_2O_3$  на предельную температуру эксплуатации пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород в литературе отсутствуют.

Увеличение предельной температуры эксплуатации расширит область применения и сделает возможным использование разрабатываемого материала в качестве теплоизоляции промышленного оборудования: плавильных печей, котельного оборудования и т.п., что положительно скажется на конкурентоспособности материала. Следовательно, цель исследования – из цеолитсодержащих пород за одну стадию нагрева шихты получить пористые стеклокерамические материалы с температурой эксплуатации более 900 °С.

Шихту для пористых стеклокерамических материалов получали совместным размолотом (механоактивация) цеолитсодержащих пород, соды кальцинированной и  $Al_2O_3$ . Сырье размалывали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 в течение 35 мин (перегрузки внутри барабана мельницы – 20G). Полученную шихту обжигали в муфельной печи в металлических формах. Формы предварительно обмазывали глиной. Режим обжига шихты: нагрев до температуры +670 °С со скоростью – 6 °С/мин, выдержка при температуре +670 °С в течение одного часа, нагрев до температуры +850 °С со скоростью – 4 °С/мин, выдержка при

температуре +850 °С в течение 30 минут. После остывания форм с полученным материалом вместе с печью до +40 °С, они разбирались, а образцы извлекались и распиливались для дальнейших испытаний.

В ходе эксперимента испытано 16 составов шихты. Составы представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Составы шихты

№ состава	Состав шихты, %					
	Цеолитсодержащая/кремнистая порода			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl
	ЦСП 1	ЦСП 2	Диатомит			
C1	81,4	0	0	0	18,4	0,2
C2	80,38	0	0	1,02		
C3	79,36	0	0	2,04		
C4	78,35	0	0	3,05		
C5	52,71	25,98	2,71	0		
C6	51,35	25,3	2,71	2,04		
C7	50	24,62	2,71	4,07		
C8	48,62	23,96	2,71	6,11		
C9	25,07	50,9	5,43	0		
C10	24,06	48,86	5,43	3,05		
C11	23,05	46,81	5,43	6,11		
C12	22,05	44,76	5,43	9,16		
C13	0	73,26	8,14	0		
C14	0	69,19	8,14	4,07		
C15	0	65,12	8,14	8,14		
C16	0	61,05	8,14	12,21		

Результаты РФА шихты после механоактивации представлены на рисунке 4.9. Для наглядности рентгенограммы представлены в интервале углов  $2\theta = 5-50^\circ$ .

По результатам проведенного РФА образцов шихты (рисунок 4.9) установлено следующее. Кристаллическая фаза образцов C1–C4 представлена (в дополнение к данным минералогического анализа) натритом [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ICDD: 01-072-3647]. На рентгенограммах образцов C5, C9, C13–C16 дополнительно

появились пики кальцита [ $\text{CaCO}_3$ , ICDD: 01-078-3262]. Данная фаза в составе ЦСП 2. Интенсивность линий увеличилась при увеличении количества породы (ЦСП 2) в составе шихты. В образцах С9, С13–С16 дополнительно новая фаза трона [ $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , ICDD: 01-078-1064], а в образцах С14–С16 – оксид алюминия [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ICDD: 01-075-1865].

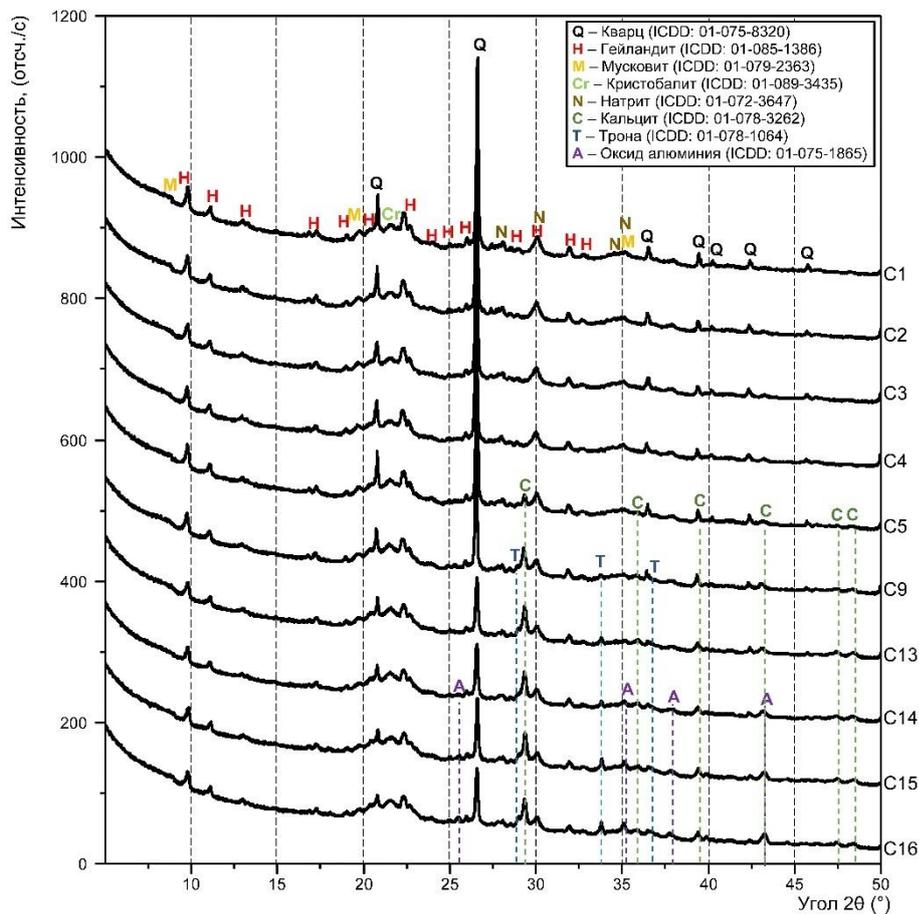


Рисунок 4.9 – РФА образцов шихты

На рентгенограммах образцов С1–С4 и С5 наблюдается широкое аморфное гало в области  $33\text{--}39^\circ$  ( $2\theta$ ). Эффект может быть связан с гидросиликатами натрия. Об образовании данных соединений в шихте из цеолитсодержащих и кремнистых пород после механохимической активации говорится в литературе [121]. Интенсивность аморфного гало уменьшается с увеличением в шихте количества кальцита и оксида алюминия (образцы С5, С9, С13–С16). Параллельно уменьшается интенсивность пиков натрита и увеличивается количество троны в

образцах. В литературе есть данные об образовании в шихте из цеолитсодержащих и кремнистых пород троны после щелочной активации [121].

Методом дифференциального термического (ДТА) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа исследованы фазовые превращения в шихте при нагревании. Результаты представлены на рисунке 4.10.

По результатам экспериментальных исследований (рисунок 4.10) можно судить о фазовых превращениях в шихте при нагревании. Первый эндотермический эффект и потеря массы в интервале температур от +80 до +110 °С подтверждают данные РФА. Эффект характеризует увеличение в шихте количества троны при увеличении в составе  $\text{CaCO}_3$  и одновременно  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (образцы С9, С13–С16).

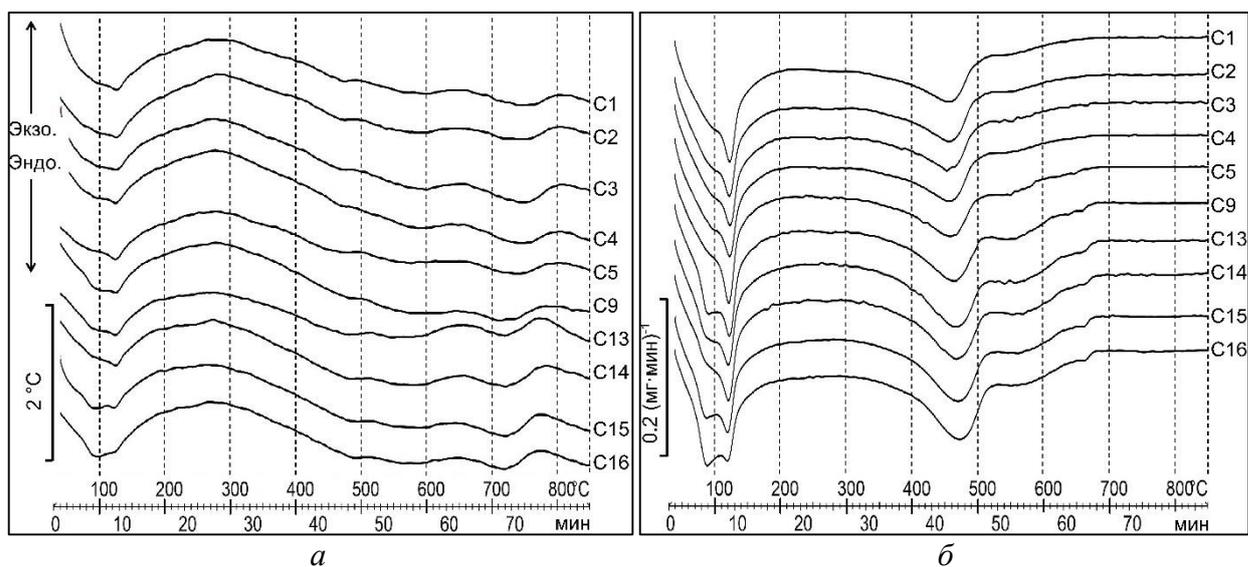


Рисунок 4.10 – ДТА (а) и ДТГ (б) образцов шихты с  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Эндотермический эффект с пиком при температуре  $\approx 120$  °С связан с потерей воды из образовавшихся гидросиликатов натрия [122]. Согласно полученным ранее результатам, данный эффект также может связан с разложением образовавшегося после помола шихты минерала вегшайдерита. Эффект сопровождается потерей массы. Об образовании гидросиликатов натрия в результате механохимической активации шихты из цеолитсодержащих (кремнистых) пород говорится в статье [121]. Интенсивность теплового эффекта и скорость потери массы при температуре  $\approx 120$  °С уменьшается при увеличении в шихте  $\text{CaCO}_3$  и одновременно  $\text{CaCO}_3$  и

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (образцы С9, С13–С16). Можно предположить, что это связано с уменьшением в шихте количества реакционно активного  $\text{SiO}_2$ . Об уменьшении количества троны и увеличении гидросиликатов натрия в составе шихты с высоким содержанием  $\text{CaO}$  говорится в работе [123]. Эффект получен в результате интенсивной и длительной механохимической активации шихты, что способствует образованию реакционно активного  $\text{SiO}_2$ .

Следующий сильный эндотермический эффект на кривых ДТА отмечен в области температур от 400 до 510 °С. Эффект сопровождается большой потерей массы образцов на кривых ДТГ. В шихте из цеолитсодержащих и кремнистых пород в данной области температур интенсивно образуются силикаты натрия. Данные подтверждаются результатами исследований [121]. Большая потеря массы связана с декарбонизацией кальцинированной соды. Пик эффекта незначительно смещается в область больших температур в результате увеличения в составе  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (образцы С1–С16).

Эндоэффект и незначительная скорость потери массы образцов (С1–С4) в интервале температур от +510 до +650 °С связаны с выделением водяного пара при конденсации ОН-групп. Многие авторы наблюдали подобный эффект при обжиге цеолитсодержащих пород, активированных щелочными растворами [121; 122]. В данном интервале температур происходит закупорка в микропорах поверхностных гидроксильных групп ( $\text{Si-O-H}$ ). На ДТГ-кривых образцов с кальцитом в составе (С5–С16) в области температур от +510 до +620 °С скорость потери массы увеличивается. Эффект дополнительно связан с декарбонизацией кальцита.

Незначительный эндотермический эффект и потеря массы образцов при температуре от +650 до +670 °С связаны с декарбонизация непрореагировавшего  $\text{CaCO}_3$ . Эффект не зафиксирован на ДТГ-кривых образцов без кальцита (С1–С4).

Плавление шихты начинается при температуре >680 °С. Наблюдается эндотермический эффект. Эффект характеризуется отсутствием потери массы образцами. На ДТГ-кривых в данной области температур прямые линии. Влияние  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на начальную температуру плавления шихты незначительное. Максимум эффекта размягчения шихты смещается в область меньших температур

при увеличении в породе кальцита. Установлено смещение пика эндотермического эффекта с  $\approx 750$  °С для образца С1 (0 % кальцита) до  $\approx 720$  °С для образца С13 (10,5 % кальцита). При введении  $Al_2O_3$  в состав шихты не зафиксировано изменение пика температурного эффекта. При плавлении шихты свободные ОН-группы в микропорах конденсируются и выделяются в виде водяного пара [121; 122]. Шихта вспенивается. Пористость стеклокерамического материала зависит от количества и вязкости расплава в шихте и объема выделившегося газа в конкретный момент времени. В работе данные свойства регулировались скоростью нагрева шихты.

По результатам экспериментальных исследований установлена температура кристаллизации шихты. Кристаллизация шихты из цеолитсодержащей породы без кальцита в составе характеризуется широким пиком (экзоэффект) на кривой ДТА с максимумом пика при температуре  $\approx 800$  °С. Эффект не изменяется при введении в состав шихты  $Al_2O_3$  в количестве  $\leq 3,05$  %. Экзотермический эффект кристаллизации смещается в область меньших температур при увеличении в составе шихты кальцита. Максимум пика смещается до температуры  $\approx +770$  °С при нагреве шихты из кремнистой породы с содержанием кальцита равном 10,5 % (образец С13). Пик ярко выраженный и интенсивнее в сравнении с составами без кальцита (С1–С4). Влияние  $Al_2O_3$  в количестве  $\leq 12,21$  % на кристаллизацию шихты из цеолитсодержащей породы с кальцитом (10,5 %) незначительное (образцы С13–С16). Интенсивность и температура максимума пика практически не изменяются.

Рентгенограммы образцов пористых стеклокерамических материалов показаны на рисунке 4.11. Для наглядности рентгенограммы представлены в интервале углов  $2\theta = 10\text{--}45^\circ$ .

По результатам проведенного РФА образцов установлено следующее. На всех рентгенограммах в интервале углов от  $17$  до  $37^\circ$  ( $2\theta$ ) находится аморфное гало. Изменение аморфного гало в зависимости от количества в составе материала СаО и  $Al_2O_3$  не установлено. Основными кристаллическими фазами образцов С1–С4 являются анортотлаз  $[(Na_{0,85}K_{0,14})(AlSi_3O_8)]$ , ICDD: 01-075-1634] и кварц  $[SiO_2]$ , ICDD: 01-075-8320]. Образцы получены из шихты без кальцита в составе. Увеличив в составе шихты количество добавки  $Al_2O_3$  до 2,04 % или 3,05 % в стеклокерамике

появилась дополнительно фаза нефелина  $[\text{Na}_3\text{K}(\text{Si}_{0,553}\text{Al}_{0,447})_8\text{O}_{16}]$ , ICDD: 01-076-2469]. Количество новой фазы незначительное.

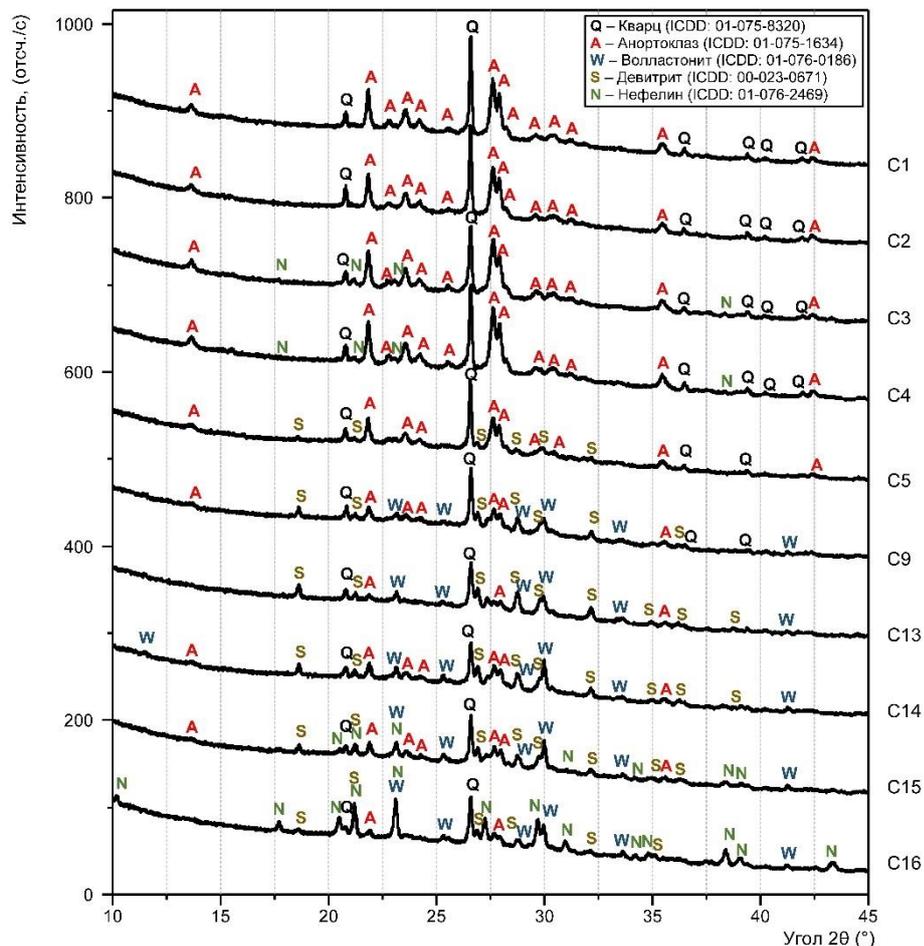


Рисунок 4.11 – Рентгенограммы образцов пористой стеклокерамики с  $\text{Al}_2\text{O}_3$

При увеличении в составе шихты кальцита интенсивность линий анортоклаза уменьшилась. На рентгенограммах появились новые линии. Линии соответствуют кристаллическим фазам волластонита  $[\text{CaSiO}_3]$ , ICDD: 01-076-0186] и девитрита  $[\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ , ICDD: 00-023-0671]. Интенсивности линий новых фаз увеличились, при увеличении в составе породы  $\text{CaCO}_3$  до 10,5 % (образцы C5, C9, C13).

Рентгенограммы C13–C16 получены на образцах из цеолитсодержащей породы с количеством кальцита, равным 10,5 %. При увеличении в составе шихты количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 8,14 % интенсивности линий девитрита уменьшились, а волластонита и анортоклаза – увеличились. На рентгенограмме появились линии нефелина. При дальнейшем увеличении в составе шихты добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 12,21 % количество волластонита в составе материала уменьшилось. Линии анортоклаза и

девитрита практически не заметны. Нефелин стал основной кристаллической фазой стеклокерамики. Образование нефелина в стеклокерамике при увеличении в составе материала количества  $Al_2O_3$  наблюдали и другие исследователи [135].

Фото поверхности образцов пористой стеклокерамики с  $Al_2O_3$  представлено на рисунке 4.12.

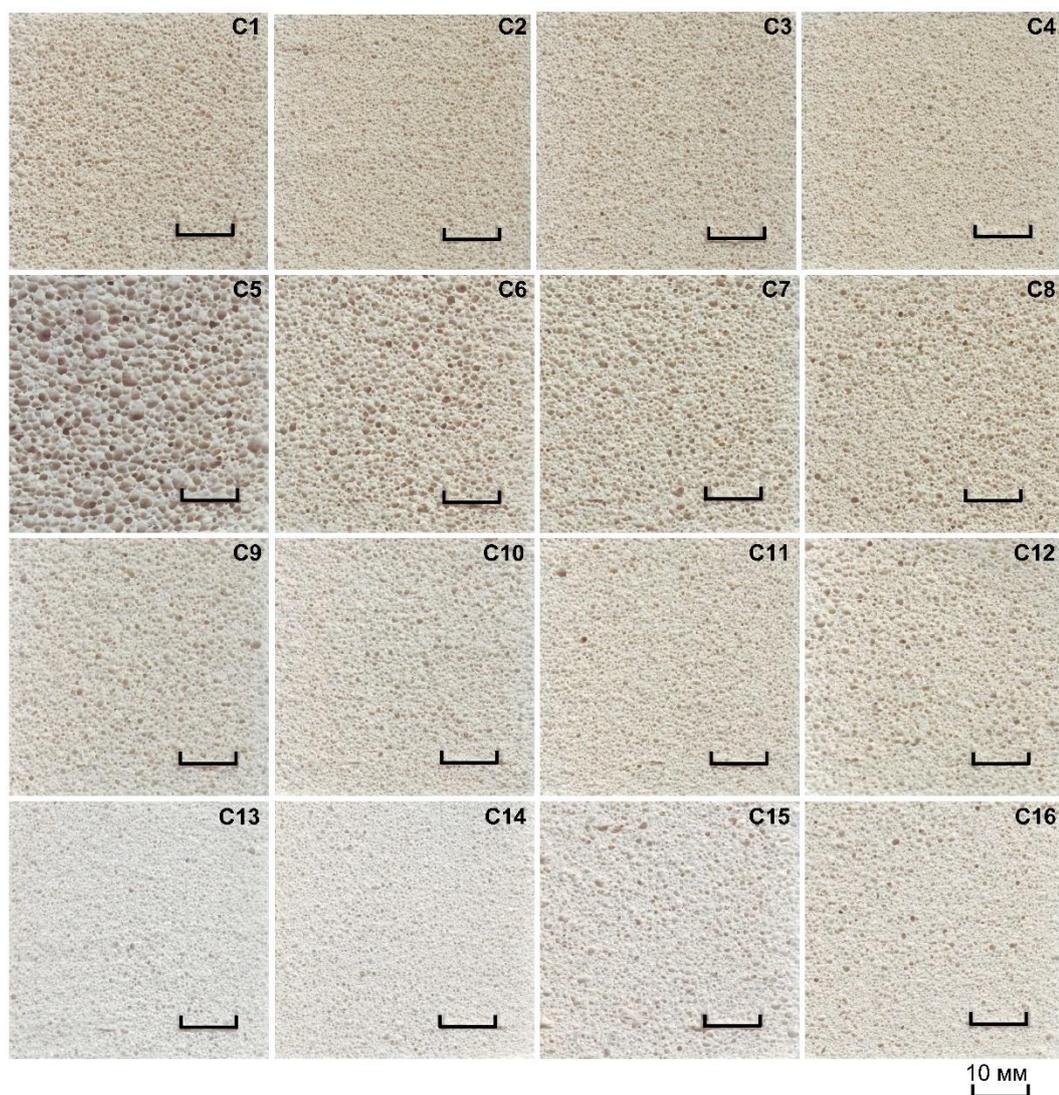


Рисунок 4.12 – Фото поверхности образцов пористой стеклокерамики с  $Al_2O_3$

Все образцы имеют ячеистую (мелкопористую) структуру (рисунок 4.12). Пористость по всей площади поверхности образцов равномерная. Размер пор не превышает 1,5 мм (кроме образцов С5). Максимальный размер пор в образцах С5  $\approx 4$  мм. При увеличении в составе шихты кальцита цвет поверхности обожженных образцов становится более светлым. И наоборот, темнеет при увеличении в составе

шихты  $Al_2O_3$ . Разный цвет поверхности можно связать с изменением фазового состава образцов. Согласно данным рисунка 4.11, кристаллическая фаза светлых образцов состоит в основном из волластонита и девитрита, а темных – анортоклаза, кварца и нефелина. На цвет поверхности образцов может влиять и структура пор. Результаты исследования микроструктуры образцов приведены ниже.

Влияние кальцита в составе шихты на микроструктуру образцов пористой стеклокерамики представлено на рисунке 4.13. Результаты получены методом СЭМ. Испытаниям подвергли образцы составов С1, С9 и С13.

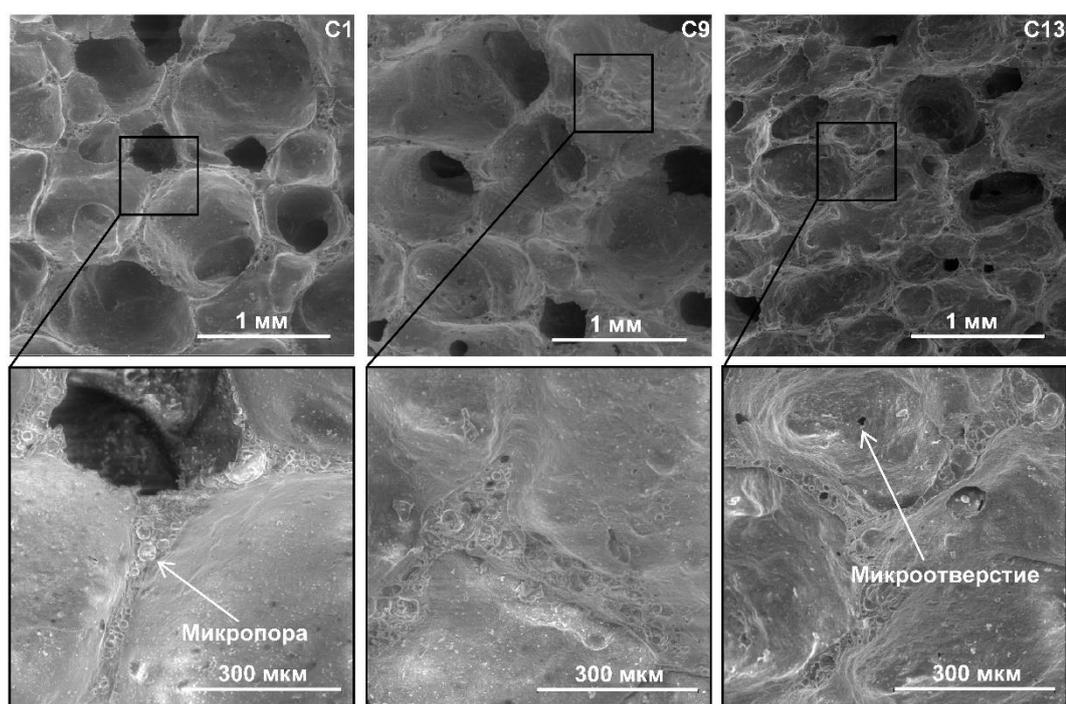


Рисунок 4.13 – СЭМ образцов пористой стеклокерамики с  $Al_2O_3$

На СЭМ образца С1 видны поры диаметром  $\leq 1$  мм. Поры в форме шара, замкнутые. Некоторые из них соединены друг с другом. В стенках пор много замкнутых микропор диаметром  $< 30$  мкм. Поверхность стенок ровная. Образец получен из породы без кальцита в составе. На СЭМ образца С9 видны поры диаметром  $< 1,5$  мм. Форма пор вытянутая. Отдельные поры соединены друг с другом широкими каналами. Стенки пор состоят из замкнутых микропор. Образец С9 получен из породы с содержанием кальцита, равным 7 %. Поры в образце С13 имеют разный диаметр и форму. Диаметр пор  $< 1$  мм. Поверхность стенок неровная. Между порами видно много сквозных микроскопических отверстий диаметром

<30 мкм. В стенках больших пор много закрытых и открытых микропор диаметром <20 мкм. Известно, что открытые поры в стеклокерамике образуются при интенсивной кристаллизации [127]. Согласно данным рисунка 4.10, с увеличением в цеолитсодержащей породе кальцита до 10,5 % (образец С13), кристаллизация в стеклокерамике начинается при меньшей температуре ( $\approx 770$  °С). Экзоэффект кристаллизации интенсивнее в сравнении с составом без кальцита. Как следствие, – больше открытых пор.

Для изучения макро- и микроструктуры внутри пористой стеклокерамики проведена рентгеновская микротомография (MicroCT) образцов. Испытаны образцы С1, С9 и С13. Образцы получены из породы с разным содержанием кальцита. Результаты испытания представлены на рисунке 4.14.

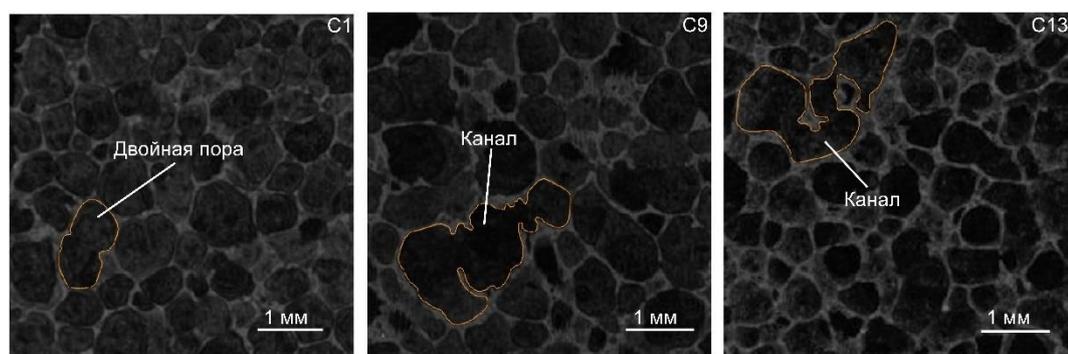


Рисунок 4.14 – MicroCT образцов пористой стеклокерамики с  $Al_2O_3$

Результаты MicroCT образцов дополняют данные СЭМ. На снимке MicroCT внутри образца С1 видны поры диаметром <1 мм. Некоторые соседние поры слиты в одну. С увеличением кальцита в составе кремнистой породы до 7 % (образец С9), количество разрывов в стенках соседних пор увеличилось. На снимке С9 отчетливо виден канал, который соединяет в одном сечении образца более трех соседних пор. Диаметр отдельных пор увеличился до 1,5 мм. С увеличением кальцита в составе цеолитсодержащей породы до 10,5 % (образец С13), длина каналов в пористой стеклокерамике увеличилась. На снимке С13 виден канал, который соединяет в одном сечении образца более пяти соседних пор. Внутри канала не видно разорванных стенок. Диаметр пор уменьшился до 1 мм и менее. На снимке в

стенках пор много светлых точек. Это свидетельствует о большом количестве микропор в образце.

В результате анализа полученных данных СЭМ и MicroCT установлено, что на макро- и микроструктуру пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород оказывает существенное влияние количество кальцита в составе шихты. С увеличением  $\text{CaCO}_3$  изменяется размер и форма пор. Внутри материала образуются каналы, которые состоят из соединенных соседних пор. В стенках пор появляются микроскопические отверстия.

На рисунке 4.15 представлены графики изменения кажущейся плотности и пористости образцов стеклокерамических материалов в зависимости от количества  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе шихты.

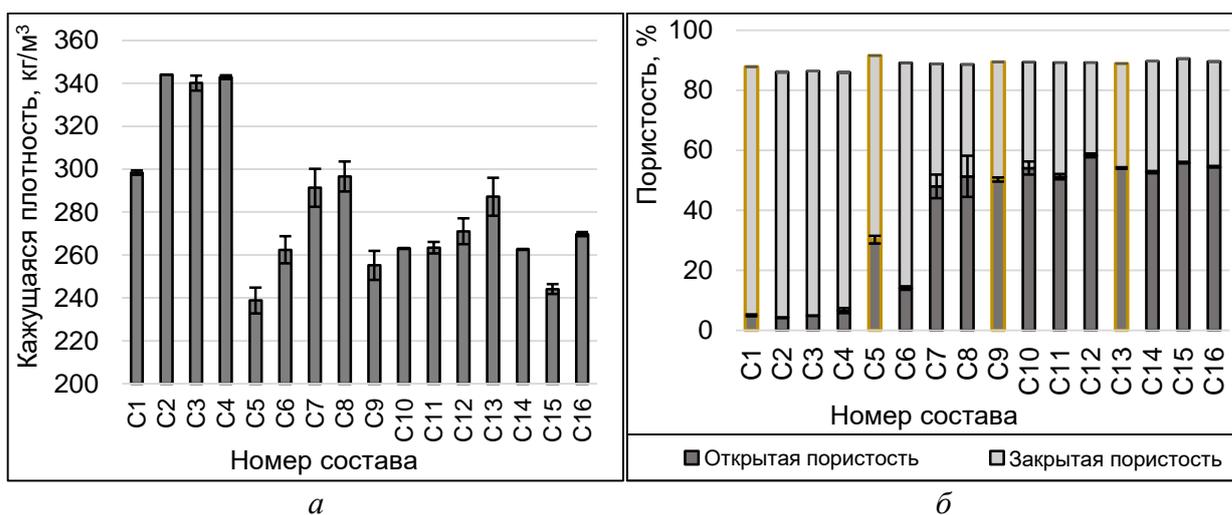


Рисунок 4.15 – Кажущаяся плотность (а) и пористость (б) образцов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Влияние кальцита в составе цеолитсодержащей породы на кажущуюся плотность образцов пористых стеклокерамических материалов следующее. Кажущаяся плотность образцов (рисунок 4.15 (а), образцы C1, C5, C9, C13) уменьшилась с  $\approx 300 \text{ кг/м}^3$  до  $\approx 240 \text{ кг/м}^3$  при увеличении в породе  $\text{CaCO}_3$  до 3,5 %. Положительное влияние кальцита в породе в небольших количествах (3,5 %) можно объяснить изменением вязкости расплава. В результате поры в образцах состава C5  $\approx 4 \text{ мкм}$ . Стенки пор стекловидные. Влияние CaO на вязкость расплава при получении пористой стеклокерамики описано в работах [132; 158]. При дальнейшем увеличении количества кальцита в породе до 10,5 %, кажущаяся

плотность образцов увеличилась линейно до  $\approx 285$  кг/м<sup>3</sup> (С13). Увеличение количества кальцита в шихте способствует более интенсивной кристаллизации материала (рисунок 4.10). Изменяется структура пор (рисунок 4.14). Как следствие изменяется плотность.

Получены зависимости изменения кажущейся плотности образцов от количества добавки  $Al_2O_3$ . В зависимости от количества кальцита в породе добавка  $Al_2O_3$  по-разному влияет на плотность стеклокерамики. При содержании в породе  $CaCO_3$  в количестве  $\leq 3,5$  % кажущаяся плотность образцов увеличилась при введении добавки  $Al_2O_3$  до 6,11 % (образцы С1–С8). Добавка  $Al_2O_3$  в количестве  $\leq 8,14$  % способствовала уменьшению кажущейся плотности образцов с  $\approx 285$  кг/м<sup>3</sup> до  $\approx 244$  кг/м<sup>3</sup> при содержании в породе кальцита в количестве 10,5 % (образцы С13–С15). При увеличении в составе шихты количества добавки  $Al_2O_3$  больше 8,14 % кажущаяся плотность образцов увеличилась. Негативное влияние добавки  $Al_2O_3$  на кажущуюся плотность стеклокерамики также можно объяснить изменением вязкости расплава. Подобные исследования проведены в работах [124; 120].

Согласно полученным результатам (рисунок 4.15 (б)), общая пористость образцов стеклокерамических материалов находится в пределах от 85,70 до 91,54 %. Наименьшие значения общей пористости у образцов из шихты без кальцита в составе (С1–С4). Данные образцы имеют большую закрытую пористость  $> 79$  %. Прослеживается характерная зависимость увеличения количества открытых пор в материале с увеличением количества кальцита в составе шихты. Для образца С13 открытая пористость составляет  $> 54$  %. Добавка  $Al_2O_3$  также увеличивает количество открытых пор в материале. Полученные данные подтверждают результаты термического анализа, СЭМ и MicroCT.

На рисунке 4.16 представлены результаты исследования физико-механических (предел прочности при изгибе и при сжатии) свойств пористой стеклокерамики с добавкой  $Al_2O_3$ .

Полученные пористые стеклокерамические материалы имеют предел прочности при изгибе от 1,12 до 2,1 МПа. Предел прочности при сжатии находится в пределах 1,9–5,1 МПа. Прослеживается зависимость между фазовым составом материала и пределом прочности при изгибе образцов. С увеличением в составе

материала минерала волластонита предел прочности при изгибе увеличился. Так, у образцов состава С9 предел прочности при изгибе  $\approx 1,5$  МПа. Аналогичная прочность у образцов состава С1. Однако, кажущаяся плотность образцов состава С1 на  $40 \text{ кг/м}^3$  больше, чем у образцов С9. Предел прочности при изгибе образцов состава С13 равен  $1,93 \text{ МПа}$  при плотности  $\approx 285 \text{ кг/м}^3$ . Значение соизмеримо с результатами испытания образцов состава С4, плотность которых  $\approx 340 \text{ кг/м}^3$ . Аналогичные данные были получены ранее, а также о положительном влиянии минерала волластонита на предел прочности при изгибе стеклокерамических материалов есть данные в литературе [97].

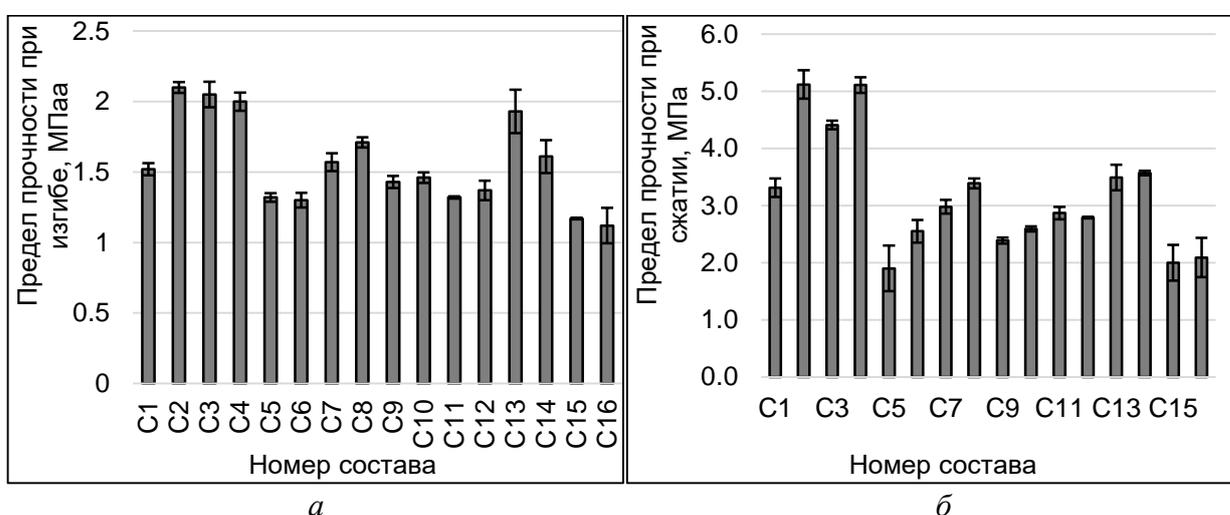


Рисунок 4.16 – Предел прочности при изгибе (а) и при сжатии (б) образцов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Установлено негативное влияние минерала нефелина в составе образцов пористой стеклокерамики на их предел прочности при изгибе. Кристаллическая фаза образца С16 состоит в основном из этого минерала. Образцы имеют самый маленький предел прочности при изгибе ( $1,12 \text{ МПа}$ ). О влиянии количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе стеклокерамики на ее прочностные характеристики говорится в работах других авторов [120; 124].

Согласно результатам исследований, предел прочности при сжатии образцов пористых стеклокерамических материалов линейно связан с кажущейся плотностью. Наибольший предел прочности при сжатии ( $\approx 5 \text{ МПа}$ ) у образцов составов С2 и С4. Плотность образцов  $\approx 340 \text{ кг/м}^3$ . Наименьший предел прочности при сжатии у образцов С5, С15, С16 ( $\approx 2 \text{ МПа}$ ). Образцы составов С5, С15 имеют наименьшую плотность ( $\approx 240 \text{ кг/м}^3$ ). Вероятно, образцы состава С16 менее

прочные из-за фазового состава. Основной кристаллической фазой образца является нефелин. Найти другие зависимости фазового состава и предела прочности при сжатии образцов не удалось.

На рисунке 4.17 представлены результаты определения коэффициента теплопроводности образцов пористых стеклокерамических материалов. Результаты показаны во взаимосвязи с кажущейся плотностью образцов.

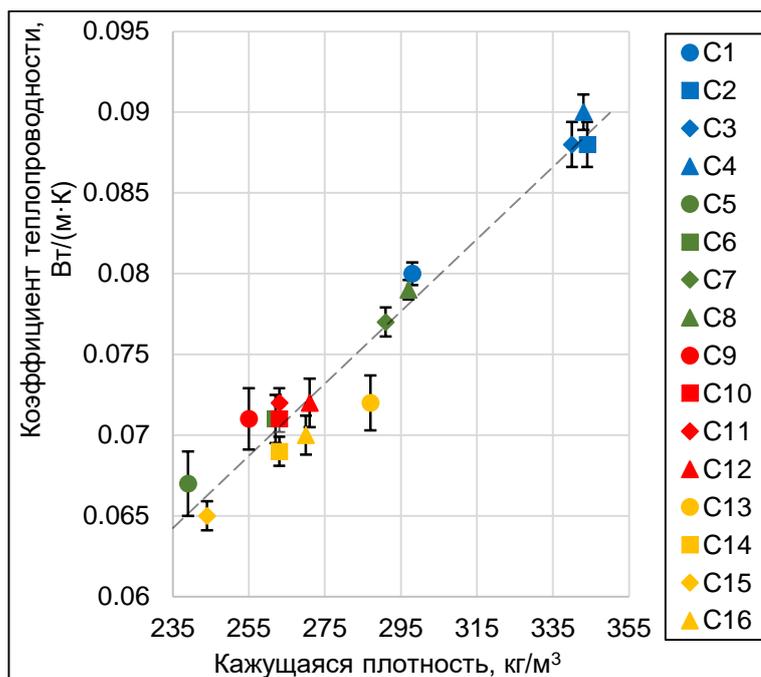


Рисунок 4.17 – Коэффициент теплопроводности образцов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Установлена линейная зависимость коэффициента теплопроводности образцов пористых стеклокерамических материалов от их кажущейся плотности.

Значения коэффициента теплопроводности всех образцов из цеолитсодержащей породы с кальцитом в количестве 10,5 % (C13–C16) находятся ниже линии тренда (рисунок 4.17). Известно, что теплопроводность в большей степени зависит от проводимости в твердой фазе. Согласно результатам СЭМ и MicroCT с увеличением в составе шихты количества  $\text{CaCO}_3$  количество микропор в стенках пор образцов увеличилось. Вероятно, за счет этого снизился коэффициент теплопроводности пористой стеклокерамики.

По результатам эксперимента установлено, что наименьший коэффициент теплопроводности (0,065 Вт/(м·К)) у сухих образцов пористой стеклокерамики

состава С15. Кажущаяся плотность образцов  $244 \text{ кг/м}^3$ . Наибольший коэффициент теплопроводности ( $0,09 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) у образцов состава С3 (кажущаяся плотность –  $340 \text{ кг/м}^3$ ).

На рисунке 4.18 представлены результаты испытания термической стойкости образцов пористых стеклокерамических материалов.

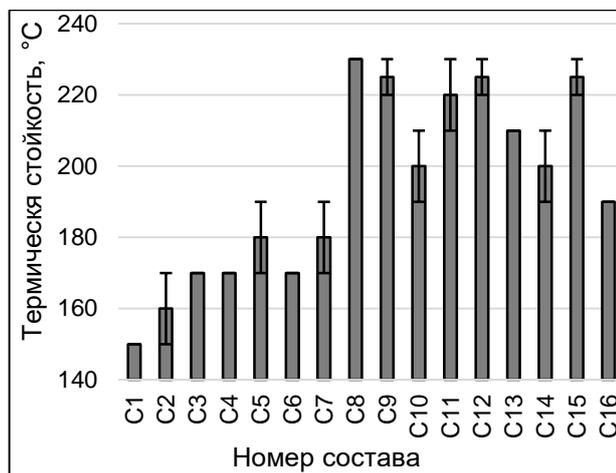


Рисунок 4.18 – Термическая стойкость образцов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Термическая стойкость образцов пористых стеклокерамических материалов изменяется в зависимости от состава. Наименьшие показатели термической стойкости у образцов из шихты без кальцита в составе. Значения находятся в пределах  $150\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Установлено линейное увеличение термической стойкости образцов с  $150$  до  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  при увеличении в составе шихты оксида алюминия до  $2,04 \%$  и более. Прослеживается линейная взаимосвязь между показателем термической стойкости образцов стеклокерамических материалов и их пористостью. Чем больше в материале закрытых пор, тем меньше стойкость. Термическая стойкость образцов С1–С4 и С6 не превышает  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Более  $75 \%$  пор в данных образцах закрытые (рисунок 4.15 (б)). Во время эксперимента нагретые образцы погружали в воду. Из-за структуры пор вода не проникала внутрь материала. Поверхность образца остывала быстрее. Образец разрушался из-за большой разницы температур на поверхности и внутри образца. Следовательно, с увеличением в материале количества открытых пор увеличилась и термическая стойкость образцов. Максимальная термическая стойкость ( $225\text{--}230 \text{ }^\circ\text{C}$ ) у образцов С8, С9, С12 и С15.

Количество открытых пор в материале  $>50\%$ . Предположение о взаимосвязи термической стойкости и пористости материала подтверждается. Установлено негативное влияние нефелина в материале на термическую стойкость образцов. Образец С16 разрушился при перепаде температур в  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . Это на  $35\text{ }^\circ\text{C}$  меньше в сравнении с образцом С15. Согласно данным рисунка 4.15 (б), количество открытых пор в обоих образцах практически равно ( $>54\%$ ). Основное отличие в фазовом составе.

Основная цель добавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в состав шихты – получить пористые стеклокерамические материалы с температурой эксплуатации более  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Влияние фазового состава пористой стеклокерамики на предельную температуру эксплуатации материалов представлено на рисунке 4.19. Предельную температуру определяли по изменению размеров образцов после выдерживания в течение двух часов при заданной температуре.

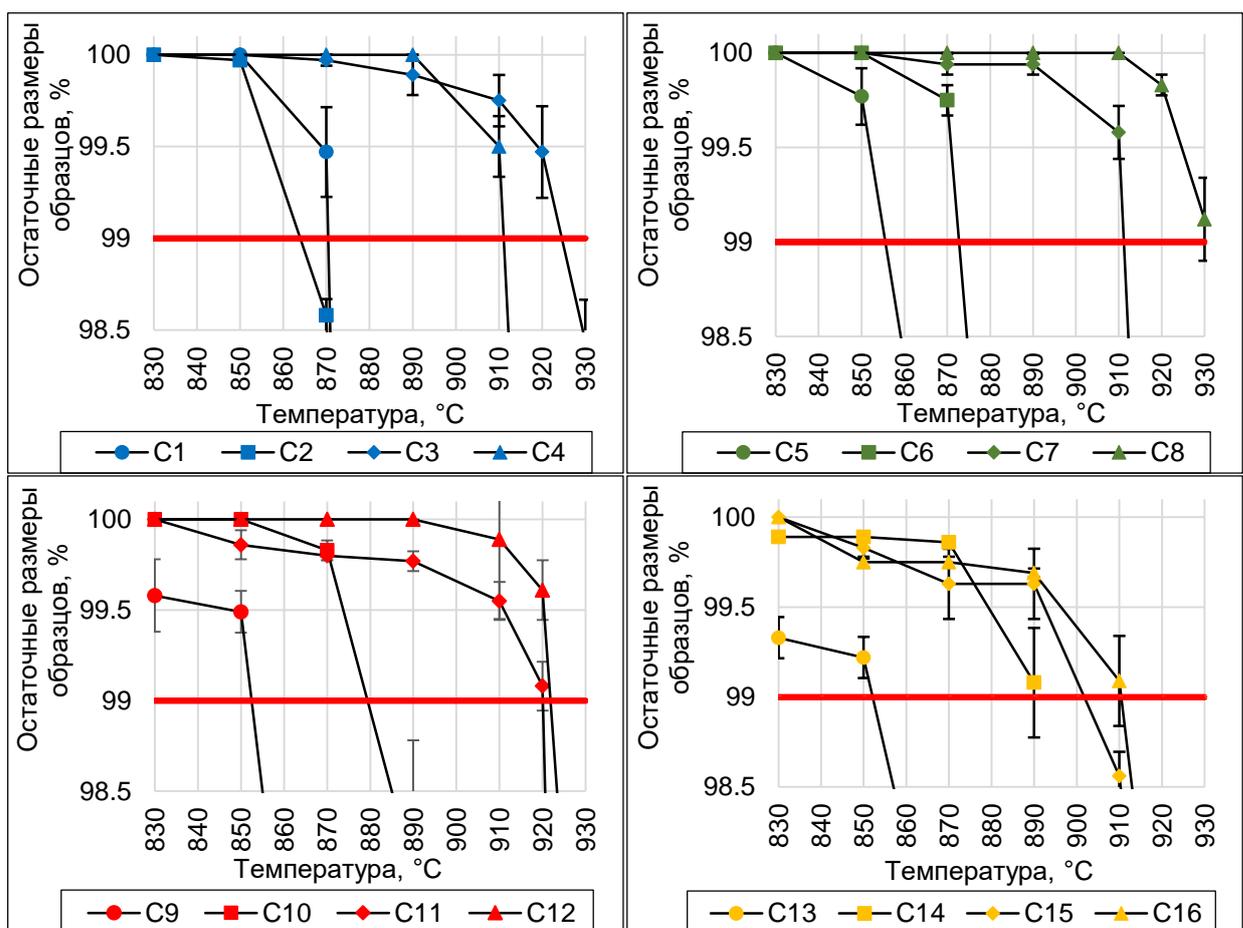


Рисунок 4.19 – Остаточный размер образцов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после выдерживания в течение двух часов при заданной температуре

В ходе эксперимента установлено, что составы С3, С4, С7, С8, С11, С12, С16 могут эксплуатироваться при температуре  $>900$  °С. Остаточные размеры образцов после выдерживания в течение 2 ч. при температуре более  $+900$  °С больше 99 % от исходных. Все составы получены путем модификации шихты оксидом алюминия. Установлено, что количество добавки  $Al_2O_3$  необходимо подбирать в зависимости от количества кальцита в составе шихты. Количество  $Al_2O_3$  необходимо увеличить с увеличением  $CaCO_3$ . Добиться предельной температуры эксплуатации пористой стеклокерамики  $>+900$  °С удалось модификацией шихты  $Al_2O_3$  в количестве 2,04 % и более. Шихта без кальцита в составе (С3, С4). Фазовый состав образцов состоит из анортклаза, нефелина и кварца (рисунок 4.11). При количестве кальцита в породе, равном 10,5 % также удалось получить стеклокерамику с температурой эксплуатации  $>900$  °С. Количество  $Al_2O_3$  в шихте должно быть  $>8,14$  % (С16). Согласно данным рисунка 4.11, основной кристаллической фазой образцов является анортклаз, нефелин, кварц и волластонит.

Образцы С5, С9, С13 можно эксплуатировать при температуре не более 850 °С. В составе кристаллической фазы данных образцов много девитрита. Данное соединение имеет низкую температуру плавления [151], следовательно, негативное влияние на предельную температуру эксплуатации.

#### **4.2.2 Влияние алюмосиликатов на структуру и свойства пористой стеклокерамики**

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Влияние алюмосиликатов на структуру и свойства пористой стеклокерамики из кремнистых пород» [74].

Известно, что  $Al_2O_3$ , необходимый для повышения предельной температуры эксплуатации пористой стеклокерамики, входит в состав алюмосиликатов, из которых состоят глины. Результаты научных исследований по определению влияния глинистых пород на предельную температуру эксплуатации пористой

стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород в литературе отсутствуют.

Цель исследования – из цеолитсодержащих пород за одну стадию нагрева шихты, модифицированной каолином и бентонитом, получить пористые стеклокерамические материалы; изучить их физико-механические и теплофизические свойства.

Шихту для получения образцов пористых стеклокерамических материалов получали совместным размолотом цеолитсодержащих и глинистых пород, соды кальцинированной и хлористого калия. Сырье размалывали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 в течение 35 мин (перегрузки внутри барабана мельницы – 20G). Полученную шихту обжигали в муфельной печи в металлических формах. Формы предварительно обмазывали глиной. Режим обжига шихты: нагрев до температуры +670 °С со скоростью – 6 °С/мин, выдержка при температуре +670 °С в течение 1 часа, нагрев до температуры +850 °С со скоростью – 4 °С/мин, выдержка при температуре +850 °С в течение 30 минут. После остывания форм с полученным материалом вместе с печью до 40 °С, они разбирались, а образцы извлекались и распиливались для дальнейших испытаний. Составы шихты, испытанные в работе, представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Составы шихты

№ состава	Состав шихты, %					
	ЦСП 2	Диатомит	Каолин	Бентонит 1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl
C1	73,4	8,1	-	-	18,3	0,2
C2	70,7		2,7	-		
C3	68		5,4	-		
C4	65,3		8,1	-		
C5	65,3		-	8,1		
C6	57,2		-	16,2		
C7	49,1		-	24,3		

Рентгенограммы образцов пористых стеклокерамических материалов приведены на рисунке 4.20. Для наглядности рентгенограммы представлены в интервале углов  $2\theta=10-45^\circ$ .

По результатам проведенного РФА образцов стеклокерамических материалов установлено следующее. На всех рентгенограммах (рисунок 4.20) в интервале углов от  $17$  до  $37^\circ$  ( $2\theta$ ) находится аморфное гало. Установлено незначительное увеличение аморфного гало при введении в состав шихты каолина (образцы С2, С3, С4). Изменение аморфного гало в образцах из шихты с бентонитом (С5, С6, С7) не установлено. На рентгенограммах всех образцов идентифицированы линии кварца [ $\text{SiO}_2$ , ICDD: 01-075-8320], волластонита [ $\text{CaSiO}_3$ , ICDD: 01-076-0186], девитрита [ $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , ICDD: 00-023-0671] и анортоклаза [ $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.14})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ , ICDD: 01-075-1634].

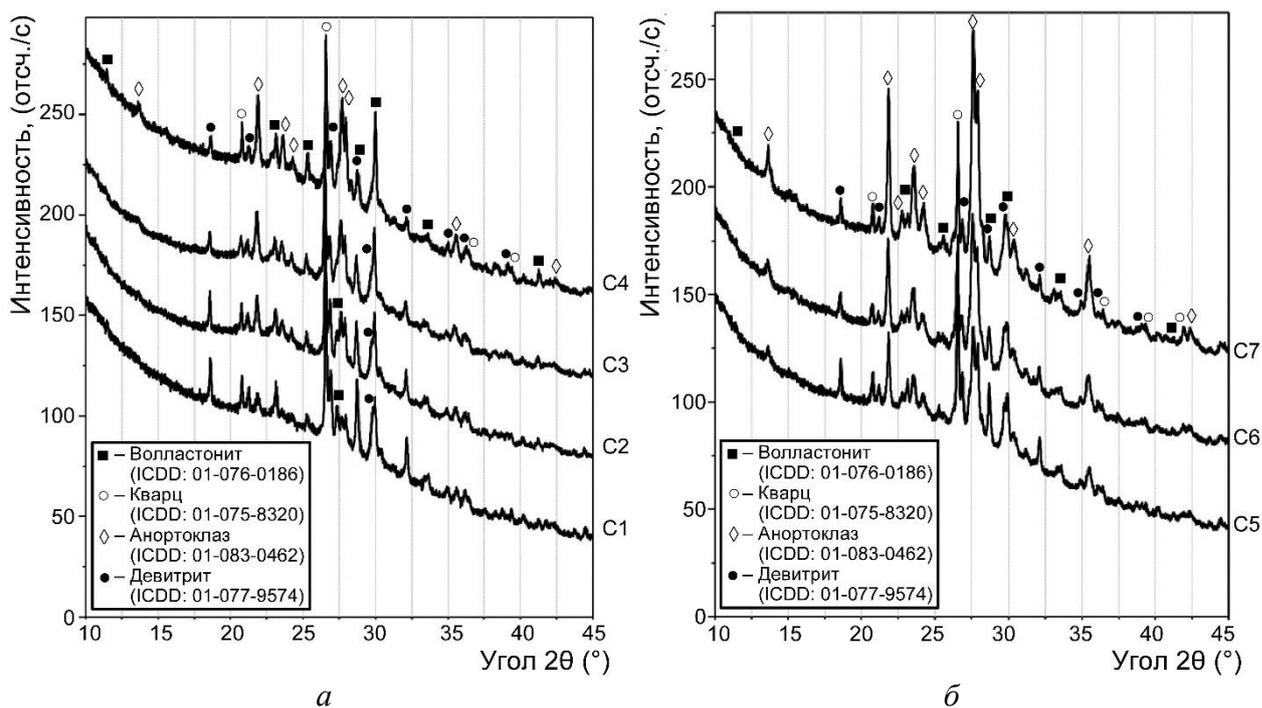


Рисунок 4.20 – Рентгенограммы образцов стеклокерамических материалов из шихты  
*а* – без добавки и с каолином, *б* – с бентонитом

При модификации шихты каолином (рисунок 4.20 (*а*)) в количестве до 8,1 %, содержание девитрита в стеклокерамике уменьшилось, а анортоклаза и волластонита увеличилось. При введении в состав шихты бентонита (рисунок 4.20 (*б*)) в количестве до 24,3 % от массы шихты, на рентгенограммах наблюдается

незначительное уменьшение интенсивности линий волластонита и существенное увеличение интенсивности линий анортклаза. Новые кристаллические фазы в модифицированных образцах не определены.

Структура поверхности образцов пористой стеклокерамики на макроуровне представлена на рисунке 4.21.

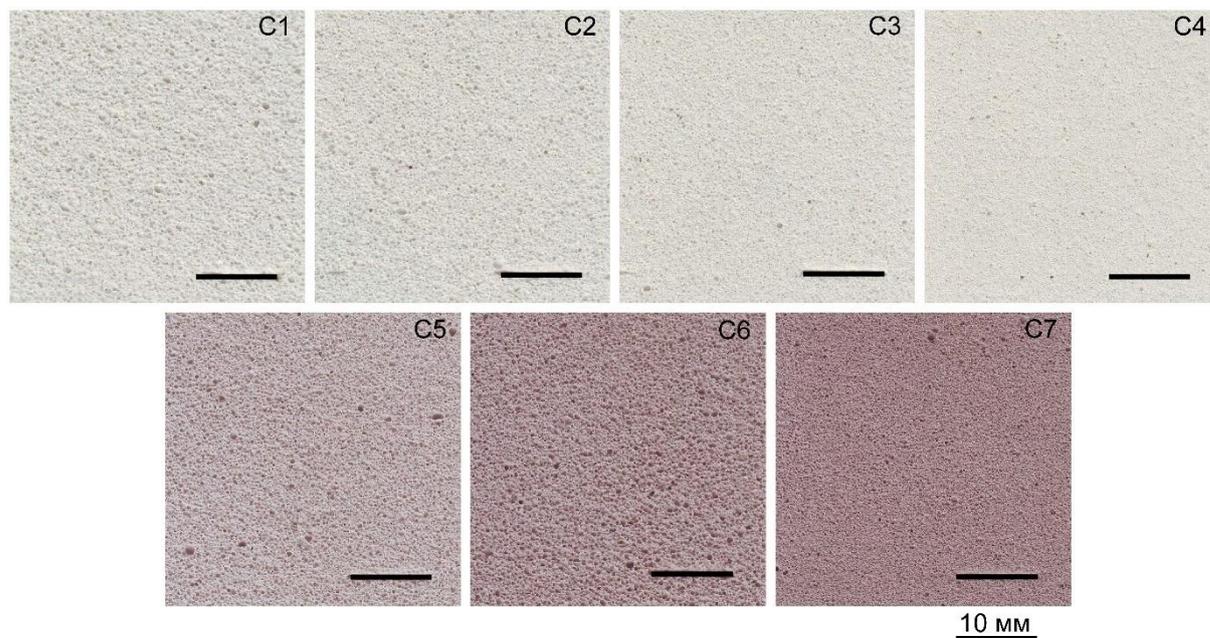


Рисунок 4.21 – Макроструктура поверхности образцов пористой стеклокерамики

Все образцы пористых стеклокерамических материалов имеют ячеистую (мелкопористую) структуру. Пористость по всей площади поверхности образцов равномерная. Размер пор в образцах контрольного состава (C1) не превышает 1,5 мм. При увеличении в составе шихты добавки каолина до 8,1 % (C2–C4) и бентонита до 24,3 % (C5–C7), диаметр пор уменьшается (для образцов C4 и C7 максимальный размер пор не превышает 0,5 мм). Также, при добавлении в состав шихты бентонита, поверхность обожженных образцов имеет серовато-коричневый цвет, который становится темнее при увеличении в составе шихты бентонита до 24,3 %.

На рисунке 4.22 представлены результаты влияния вида и количества каолина и бентонита в составе шихты на кажущуюся плотность и коэффициент теплопроводности образцов пористой стеклокерамики.

Согласно данным рисунка 4.22 (а) влияние каолина и бентонита в составе шихты на кажущуюся плотность образцов пористых стеклокерамических материалов следующее. Данный показатель повышается практически по линейной зависимости при увеличении в составе шихты каолина. Кажущаяся плотность образцов увеличилась с  $\approx 293 \text{ кг/м}^3$  (С1) до  $\approx 410 \text{ кг/м}^3$  при введении в состав шихты каолина в количестве 8,1 % (С4). При увеличении бентонита в составе шихты до 16,2 %, кажущаяся плотность образцов С5 и С6 увеличилась незначительно (до  $\approx 310 \text{ кг/м}^3$ ). Дальнейшее увеличение количества бентонита до 24,3 % (С7) приводит к резкому росту кажущейся плотности до  $\approx 390 \text{ кг/м}^3$ .

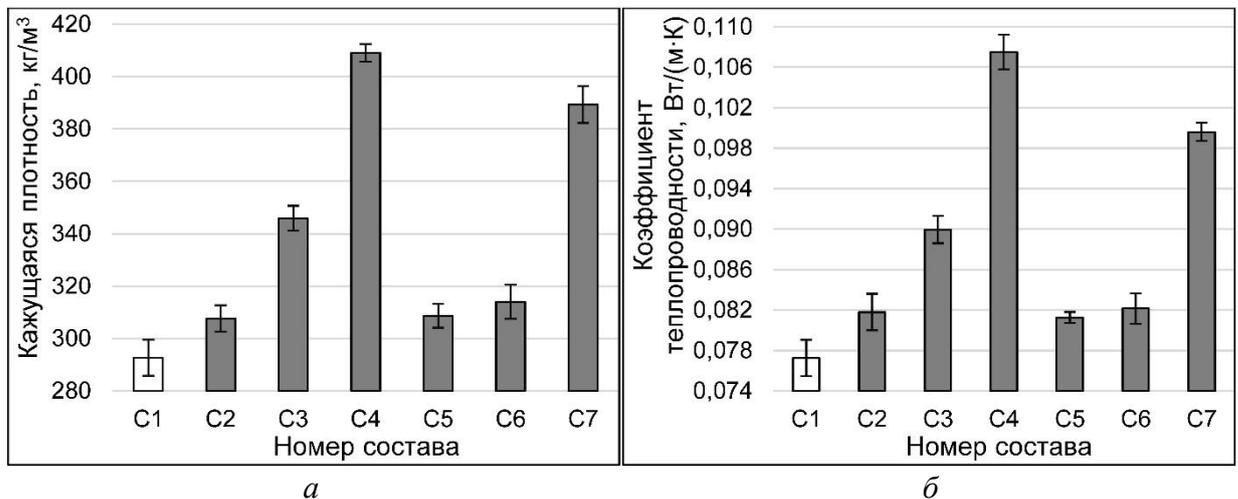


Рисунок 4.22 – Кажущаяся плотность (а) и коэффициент теплопроводности (б) образцов

Из экспериментальных данных, приведенных на рисунке 4.22 (б), следует, что коэффициент теплопроводности связан прямо пропорциональной зависимостью с кажущейся плотностью. Наименьший коэффициент теплопроводности (0,077  $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) у сухих образцов пористой стеклокерамики состава С1, при кажущейся плотности  $293 \text{ кг/м}^3$ . Наибольший коэффициент теплопроводности (0,107  $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) у образцов состава С4 (кажущаяся плотность равна  $409 \text{ кг/м}^3$ ). Влияние фазового состава образцов пористых стеклокерамических материалов на их теплопроводность не выявлено.

На рисунке 4.23 представлены прочностные характеристики образцов пористых стеклокерамических материалов.

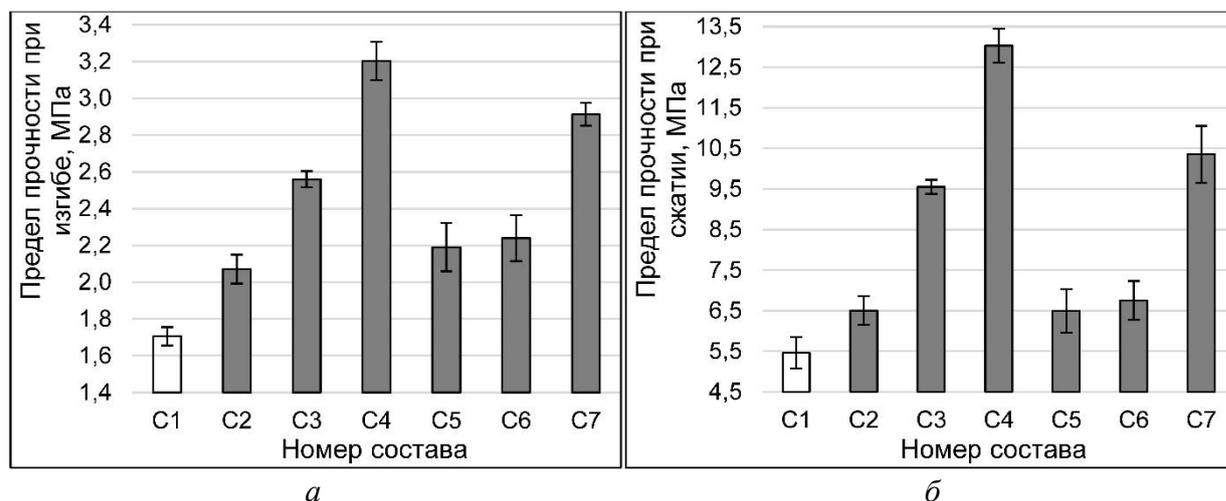


Рисунок 4.23 – Предел прочности при изгибе (а) и при сжатии (б) образцов

Согласно данным рисунка 4.23, полученные пористые стеклокерамические материалы имеют предел прочности при изгибе от 1,7 до 3,2 МПа и предел прочности при сжатии в пределах от 5,5 до 13 МПа. Также можно сделать вывод, что прочностные показатели образцов пористых стеклокерамических материалов увеличиваются с увеличением их кажущейся плотности по линейной зависимости. Наибольшие значения предела прочности при изгибе и при сжатии у образца С4 – 3,2 и 13 МПа соответственно, при кажущейся плотности материала, равной  $409 \text{ кг/м}^3$ . Образцы контрольного состава (С1) имеют наименьший предел прочности при изгибе (1,7 МПа) и при сжатии (5,5 МПа), при значении кажущейся плотности  $\approx 293 \text{ кг/м}^3$ . Установить зависимости прочностных показателей образцов от их фазового состава не удалось.

Зависимости влияния вида и количественного содержания каолина и бентонита в составе шихты на предельную температуру эксплуатации стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих пород представлено на рисунке 4.24.

В ходе эксперимента установлено, что состав С4 возможно эксплуатировать при температуре  $890 \text{ }^\circ\text{C}$ . Остаточные размеры образцов после выдерживания в течение 2 часов при данной температуре больше 99 % от исходных значений (рисунок 4.24 (а)). Данный состав получен путем модифицирования шихты каолином (8,1 % от массы шихты). Согласно данным рисунка 4.20 (а), в образце С4 наибольшее количество волластонита, а наименьшее – девитрита. Это и является

одной из основных причин увеличения предельной температуры эксплуатации. Дальнейшее увеличение каолина в составе шихты, с целью повышения предельной температуры эксплуатации пористой стеклокерамики, нецелесообразно, так как приводит к увеличению кажущейся плотности и коэффициента теплопроводности образцов. При добавлении в состав шихты 2,7 % и 5,4 % каолина, предельная температура эксплуатации составляет +870 и +880 °С соответственно, что выше, чем у контрольного образца.

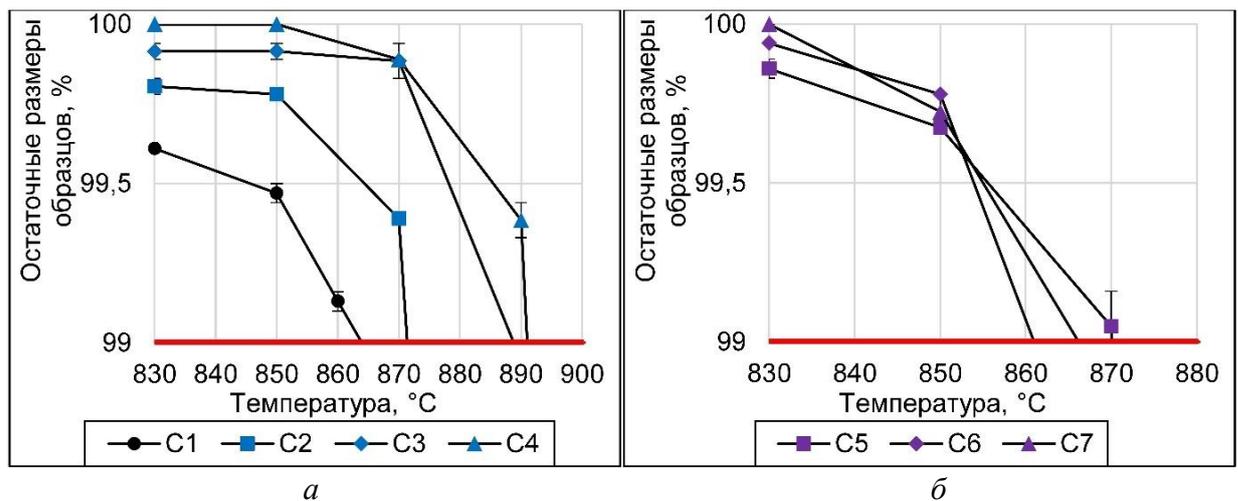


Рисунок 4.24 – Остаточный размер образцов после выдерживания в течение 2 часов при заданной температуре: образцы из шихты: *а* – без добавки и с каолином, *б* – с бентонитом

Также, в результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что бентонит в составе шихты в количестве до 24,3 % (от массы шихты) практически не повлиял на предельную температуру эксплуатации образцов (рисунок 4.24 (б)). Разработанные пористые стеклокерамические материалы можно эксплуатировать при температуре до +860 °С включительно. Остаточные размеры образцов после выдерживания в течение двух часов при данной температуре больше 99 % от исходных значений.

Разработанная пористая стеклокерамика имеет кажущуюся плотность 308–409 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при изгибе и при сжатии до 3,2 МПа и 13 МПа соответственно, коэффициент теплопроводности от 0,081 до 0,107 Вт/(м·К). Достигнуто повышение предельной температуры эксплуатации образцов до +890 °С за счет введения в состав шихты каолина в количестве 8,1 % от массы

шихты. Увеличить предельную температуру эксплуатации, модифицированием шихты бентонитом, не удалось.

#### 4.2.3 Влияние бокситов на структуру и свойства пористой стеклокерамики

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Структура и свойства пористой стеклокерамики из шихты на основе кремнистых пород, модифицированной бокситами» [76].

Известно, что основным сырьем для получения  $Al_2O_3$  является бокситная руда, но технология получения из нее глинозема достаточно сложная и включает несколько этапов. Данные об использовании бокситов в качестве модификаторов шихты для пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород в литературе отсутствуют.

Цель исследования – из шихты на основе цеолитсодержащих пород, путем ее модифицирования бокситами, получить пористую стеклокерамику с предельной температурой эксплуатации не менее 900 °С.

Цеолитсодержащие породы, бокситы, кальцинированную соду и KCl размалывали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 в течение 35 мин при перегрузке внутри барабана мельницы – 20G. Составы шихты представлены в таблице 4.4

Таблица 4.4 – Составы шихты

№ состава	Состав шихты, %					
	ЦСП 2	Диатомит	Боксит 1	Боксит 2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl
C1	73,4	8,1	-	-	18,3	0,2
C2	69,4		4	-		
C3	65,3		8,1	-		
C4	61,2		12,2	-		
C5	69,1		-	4		
C6	65,3		-	8,1		
C7	61,2		-	12,2		

Полученную после механоактивации шихту засыпали в металлические формы и обжигали в муфельной печи (формы предварительно обмазывали глиной). Программа обжига была принята следующая: нагрев до температуры +670 °С со скоростью – 6 °С/мин, выдержка при температуре +670 °С в течение одного часа, нагрев до температуры +850 °С со скоростью – 4 °С/мин, выдержка при температуре +850 °С в течение 30 минут; остывание до комнатной температуры вместе с печью. Формы с полученным материалом извлекали из печи и разбирали. Полученную пористую стеклокерамику распиливали на образцы необходимых размеров для дальнейших испытаний.

На рисунке 4.25 представлены результаты РФА образцов обожженной стеклокерамики. Для наглядности рентгенограммы представлены в интервале углов  $2\theta=10-45^\circ$ .

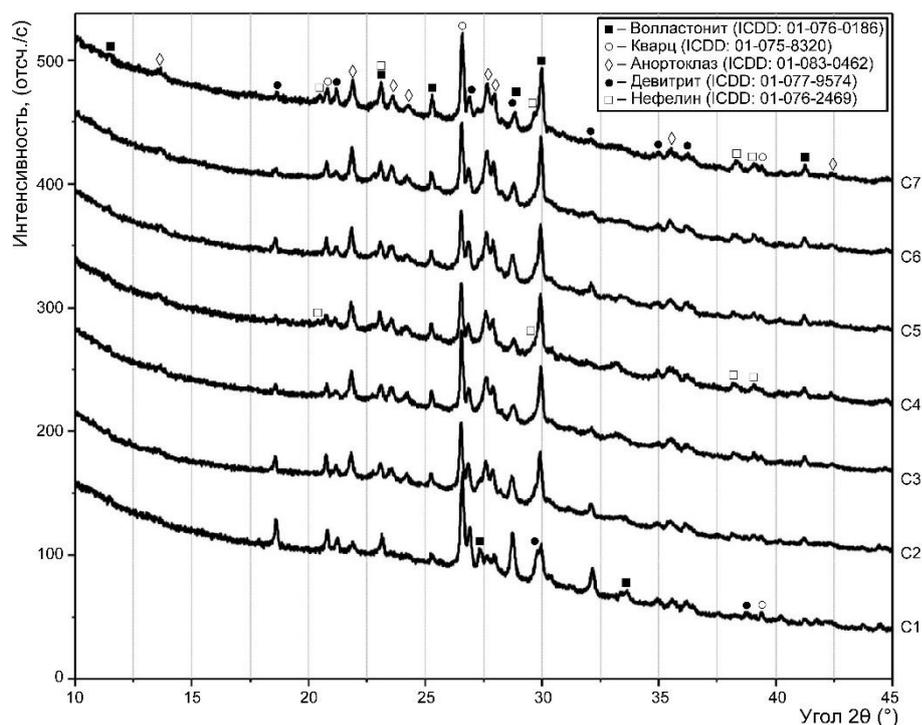


Рисунок 4.25 – Рентгенограммы образцов пористой стеклокерамики

По результатам РФА образцов установлен качественный фазовый состав стеклокерамических материалов. Все образцы пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород состоят из кристаллической и аморфной фазы. О наличии в образцах аморфной фазы свидетельствует немонотонное изменение

фона (гало) на всех рентгенограммах в интервале углов от 17 до 37° (2θ). Изменение аморфного гало в зависимости от увеличения в составе шихты количества бокситов до 12,2 % не установлено. Основными кристаллическими фазами всех образцов являются волластонит [CaSiO<sub>3</sub>, ICDD: 01-076-0186], кварц [SiO<sub>2</sub>, ICDD: 01-075-8320], анортоклаз [(Na<sub>0.85</sub>K<sub>0.14</sub>)(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), ICDD: 01-075-1634] и девитрит [Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, ICDD: 00-023-0671].

При увеличении в составе шихты количества бокситов до 8,1 % интенсивности линий девитрита уменьшились, а волластонита и анортоклаза увеличились. При дальнейшем увеличении в составе шихты бокситов до 12,2 %, в стеклокерамике появилась дополнительно фаза нефелина [Na<sub>3</sub>K(Si<sub>0.553</sub>Al<sub>0.447</sub>)<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, ICDD: 01-076-2469] (количество новой фазы незначительное), а количество волластонита и анортоклаза в составе материала уменьшилось. Линии девитрита практически не заметны. Образование нефелина в стеклокерамике при увеличении в составе материала количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мы наблюдали и ранее.

Макроструктура поверхности образцов пористой стеклокерамики на основе шихты, модифицированной бокситами, представлена на рисунке 4.26.

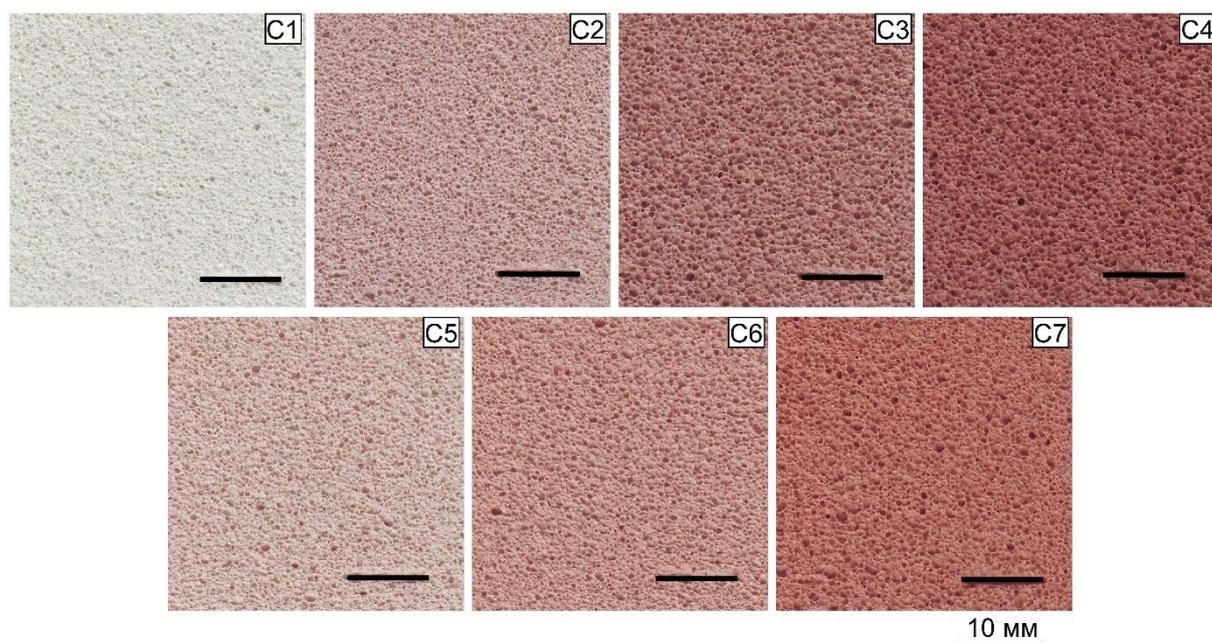


Рисунок 4.26 – Макроструктура поверхности образцов пористой стеклокерамики

Согласно данным рисунка 4.26, все образцы пористых стеклокерамических материалов имеют равномерную ячеистую структуру по всей площади

поверхности. Максимальный размер пор образца контрольного состава (С1) не превышает 1 мм. При введении в состав шихты боксита №1 (С2–С4) и боксита №2 (С5–С7) в количестве до 12,2 %, размер пор увеличивается до  $\approx 1,5$  мм. Также установлено значительное изменение цвета поверхности образцов с увеличением в составе шихты бокситов. Эффект может быть связан с наличием в составе бокситов  $Fe_2O_3$ . Согласно данным химического состава, содержание  $Fe_2O_3$  в боксите 1 – 35,51 %, в боксите 2 – 14,12 %, и как следствие – изменение цвета поверхности образцов.

Результаты влияния вида и количества добавок в составе шихты на кажущуюся плотность и коэффициент теплопроводности образцов пористой стеклокерамики представлены на рисунке 4.27.

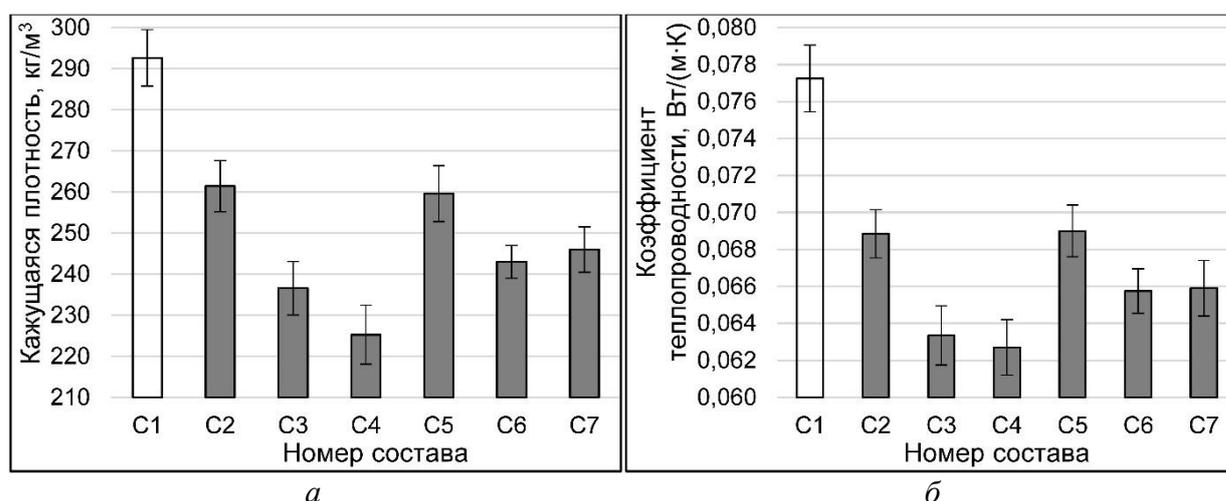


Рисунок 4.27 – Кажущаяся плотность (а) и коэффициент теплопроводности (б) образцов

Согласно данным рисунка 4.27 (а), установлена следующая зависимость кажущейся плотности образцов пористых стеклокерамических материалов от вида и количества боксита в составе шихты. При введении в состав шихты боксита 1 в количестве до 12,2 %, кажущаяся плотность образцов уменьшилась практически линейно с  $\approx 293$  кг/м<sup>3</sup> до  $\approx 225$  кг/м<sup>3</sup> (С1–С4). Кажущаяся плотность образцов также уменьшается (до  $\approx 243$  кг/м<sup>3</sup>), при введении в состав шихты боксита 2 до 8,1 % (С5, С6). Дальнейшее увеличение количества добавки до 12,2 % приводит к увеличению кажущейся плотности до  $\approx 246$  кг/м<sup>3</sup> (С7). Вероятнее всего, негативное влияние боксита 2 в количестве 12,2 % на кажущуюся плотность образцов связано с

высоким содержанием в ее составе  $Al_2O_3$  (50,21 %). Увеличение количества  $Al_2O_3$  в шихте уменьшает вязкость расплава в температурном интервале вспенивания. Подобные результаты описаны в работах [103; 124].

По результатам экспериментальных данных рисунка 4.27 (б), установлено, что кажущаяся плотность прямо пропорционально влияет на коэффициент теплопроводности образцов пористой стеклокерамики. Наименьший коэффициент теплопроводности, равный 0,062 Вт/(м·К), у образцов пористой стеклокерамики состава С4, при кажущейся плотности  $\approx 225$  кг/м<sup>3</sup>. Наибольшее значение коэффициента теплопроводности (0,077 Вт/(м·К)) у образцов контрольного состава С1 (кажущаяся плотность  $\approx 293$  кг/м<sup>3</sup>). Влияние фазового состава образцов пористых стеклокерамических материалов на их коэффициент теплопроводности не выявлено.

Влияние бокситов в составе шихты на прочностные характеристики образцов пористых стеклокерамических материалов представлено на рисунке 4.28.

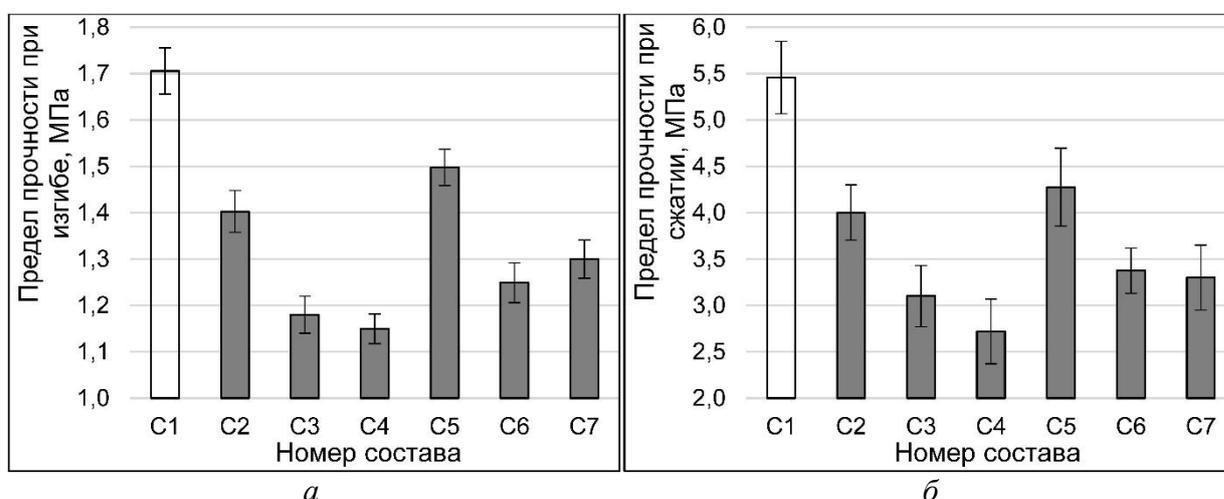


Рисунок 4.28 – Предел прочности при изгибе (а) и при сжатии (б) образцов

Согласно проведенным исследованиям, полученные пористые стеклокерамические материалы имеют предел прочности при изгибе от 1,15 до 1,7 МПа. Предел прочности при сжатии находится в пределах от 2,7 до 5,5 МПа. Прочностные показатели образцов линейно связаны с их кажущейся плотностью. Наибольшие значения показателей у образцов состава С1 (без бокситов) – 1,7 МПа при изгибе и 5,5 МПа при сжатии, при значении кажущейся плотности  $\approx 293$  кг/м<sup>3</sup>.

Образцы состава С4 имеют наименьшие прочностные показатели при изгибе (1,15 МПа) и при сжатии (2,7 МПа), при кажущейся плотности  $\approx 225 \text{ кг/м}^3$ .

Прочностные показатели также зависят от вида боксита в составе шихты. Так, у образцов С2 из шихты с 4 % боксита 1 средний предел прочности при изгибе 1,4 МПа, а у образцов С5 из шихты с таким же количеством боксита 2 данный показатель на  $\approx 6,5 \%$  больше (1,5 МПа), при практически равных значениях кажущейся плотности ( $\approx 260 \text{ кг/м}^3$ ). Данная взаимосвязь также сохраняется для показателя предела прочности при сжатии. Эффект можно объяснить различным содержанием в составе образцов количества волластонита. Согласно данным РФА (рисунок 4.25), у образца стеклокерамики из шихты с бокситом 2 (С5) интенсивность пиков волластонита больше, чем у образца из шихты с бокситом 1 (С2). Полученные результаты согласуются с результатами других исследователей. Известно, что прочностные показатели стеклокерамических материалов увеличиваются с увеличением в их составе количества волластонита [97].

Как отмечено выше, основная цель данной работы – из шихты на основе цеолитсодержащих пород, путем ее модифицирования бокситами, получить пористую стеклокерамику с предельной температурой эксплуатации не менее  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Влияние вида и количества бокситов в составе шихты на предельную температуру эксплуатации полученных стеклокерамических материалов представлено на рисунке 4.29.

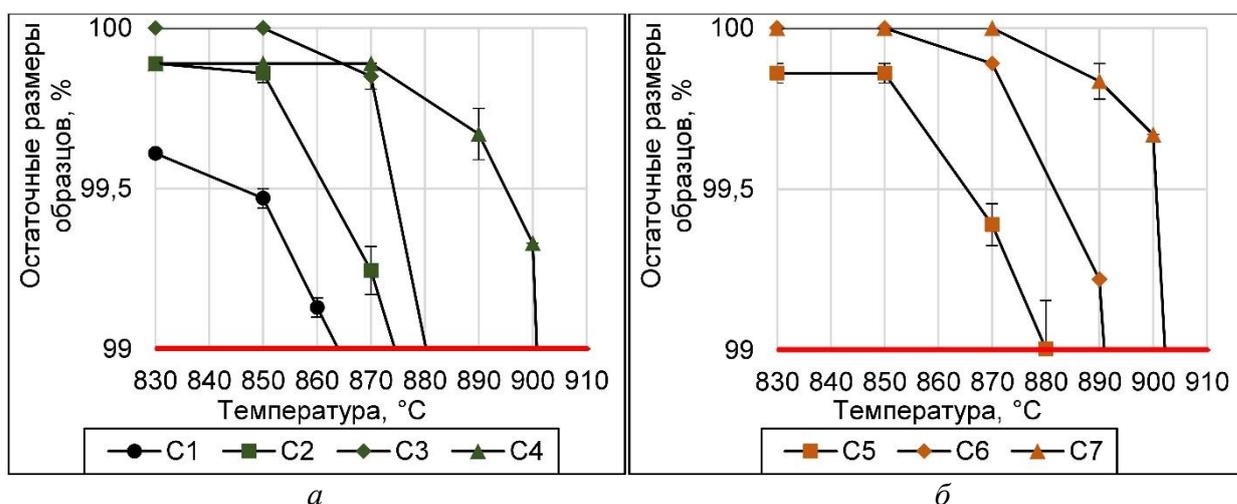


Рисунок 4.29 – Остаточный размер образцов после выдерживания в течение двух часов при заданной температуре: образцы из шихты: *a* – без добавки и с боксит 1, *б* – с боксит №2

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что с увеличением в составе шихты количества бокситов до 12,2 % увеличивается предельная температура эксплуатации образцов (С4, С7). Пористые стеклокерамические материалы составов С4 и С7 можно эксплуатировать при температуре +900 °С (остаточные размеры образцов после выдерживания в течение двух часов при данной температуре больше 99 % от исходных значений), тогда как для образцов контрольного состава предельная температура эксплуатации не превышает 860 °С. Согласно данным таблицы 2.1, в боксите 1 и 2 высокое содержание  $Al_2O_3$  (37,56 % и 50,21 % соответственно). О положительном влиянии  $Al_2O_3$  в составе керамических материалов на их стойкость к длительному воздействию высоких температур известно из научной литературы [103; 124]. Заметим, что согласно данным рисунка 4.25, в составе образцов С4 и С7 практически отсутствует девитрит. Данное соединение имеет низкую температуру плавления.

Разработанная пористая стеклокерамика имеет кажущуюся плотность 225–261 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при изгибе и при сжатии до 1,5 МПа и 4,3 МПа соответственно, коэффициент теплопроводности 0,062–0,069 Вт/(м·К), предельную температуру эксплуатации до 900 °С.

### **4.3 Пористая стеклокерамика из цеолитсодержащих пород и добавки $Mg(OH)_2$**

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Structure and properties of porous glass ceramics from siliceous rocks with the addition of  $Mg(OH)_2$ » («Структура и свойства пористой стеклокерамики из кремнистых пород с добавлением  $Mg(OH)_2$ ») [144].

Химический и минералогический состав компонентов шихты оказывает влияние на структуру и фазовый состав стеклокерамики, которые в свою очередь влияют на свойства готового продукта. Рядом исследователей установлено, что на

плотность стеклокерамики из промышленных отходов значительное влияние оказывает количество CaO в составе материала. С увеличением его количества плотность материала увеличивается [152; 158]. Работы [133; 134] посвящены исследованию влияния добавки MgO на спекаемость, кинетику кристаллизации и прочность при изгибе стеклокерамики из отходов стекла и золы-уноса. Установлено, что объемная плотность стеклокерамики снижается с увеличением содержания MgO в составе шихты, при этом прочность при изгибе повышается. Каково влияние MgO в составе шихты на структуру пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород – неизвестно.

Цель исследования – установить влияние гидроксида магния и совместно с ним оксида алюминия в составе механоактивированной шихты из цеолитсодержащих, кремнистых пород и соды кальцинированной на структуру и свойства пористых стеклокерамических материалов.

На первом этапе проводили дозирование и совместную механохимическую активацию компонентов (цеолитсодержащие и кремнистые породы, сода кальцинированная, гидроксид магния, оксид алюминия и хлорид калия) в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400. Режим активации: перегрузки внутри стаканов мельницы – 20G, продолжительность – 30 мин. После механохимической активации шихту обжигали в металлических формах по следующему режиму: нагрев до температуры +640 °C со скоростью – 6 °C/мин, выдержка при температуре +640 °C – 1 час, нагрев до температуры +825 °C со скоростью – 6 °C/мин, выдержка при температуре +825 °C – 30 минут. Затем, остывшие вместе с печью формы с полученным материалом извлекали из печи и разбирали, а вспененный материал распиливали на образцы необходимых размеров и испытывали. Испытанные составы шихты представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Составы шихты

№ состава	Состав шихты, %					
	ЦСП 3	Диатомит	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KCl
1	2	3	4	5	6	7
C1	76,5	5	18,2	0	0	0,3

Окончание таблицы 4.5						
1	2	3	4	5	6	7
C2	75,0	5	18,2	1,5	0	0,3
C3	73,5	5		3	0	
C4	71,5	10		0	0	
C5	70,0	10		1,5	0	
C6	68,5	10		3	0	
C7	66,5	15		0	0	
C8	65,0	15		1,5	0	
C9	63,5	15		3	0	
C10	62,5	15		3	1	
C11	61,5	15		3	2	
C12	60,5	15		3	3	

Методами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) установлено влияние  $Mg(OH)_2$  и совместно с ним  $Al_2O_3$  на фазовые превращения в шихте при нагревании. Результаты исследования представлены на рисунке 4.30.

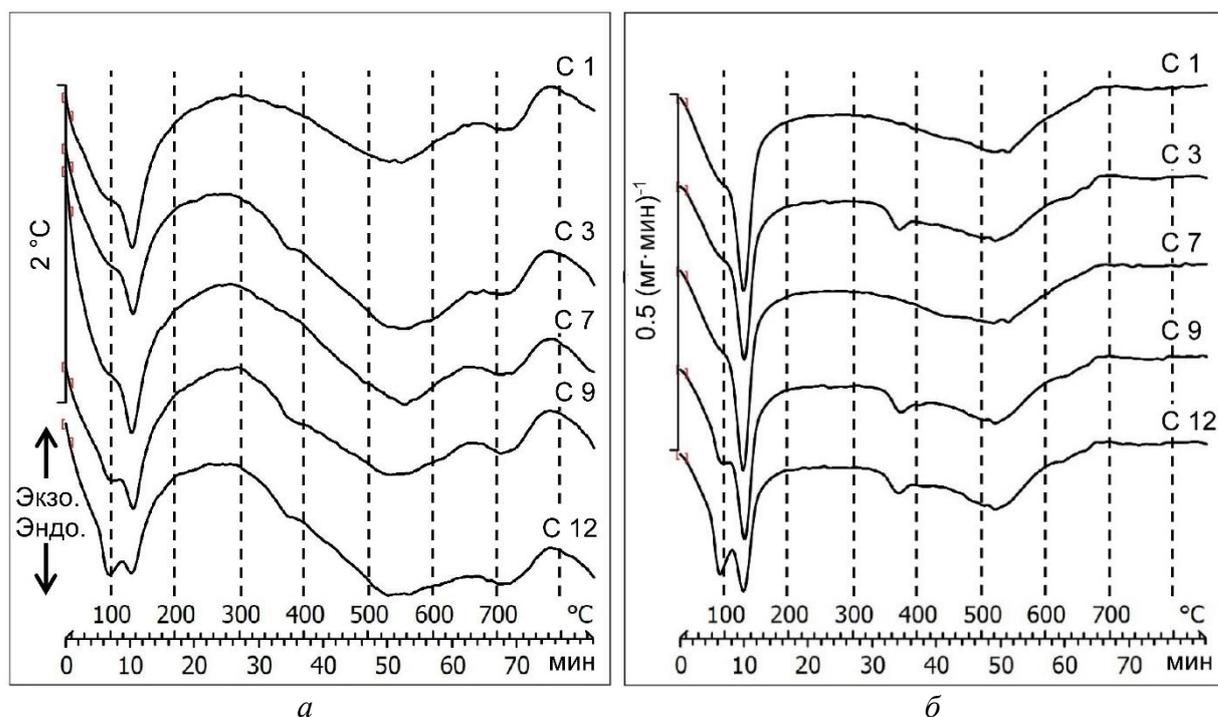


Рисунок 4.30 – ДТА (а) и ДТГ (б) кривые образцов шихты

Согласно полученным данным, можно судить о процессах, происходящих в шихте из цеолитсодержащей/кремнистой породы и кальцинированной соды с добавками при нагревании. Эндотермический эффект на ДТА и значительная потеря массы на ДТГ кривых всех испытанных образцов при температуре от +100 °С до +160 °С вероятно связаны с дегидратацией образовавшихся при помоле шихты гидросиликатов или гидрокарбонатов натрия. Данный эффект также может быть связан с разложением образовавшегося после помола шихты минерала вегшайдерита. Следующий эндотермический эффект и потеря массы образцами С3, С9, С12 в интервале температур от +350 °С до +380 °С связаны с дегидратацией  $Mg(OH)_2$ . Плавный эндотермический эффект в большом интервале температур от +300 °С до +670 °С, сопровождаемый значительной потерей массы всех образцов, связан с декарбонизацией минералов в составе шихты (кальцит, натрит), а также с дегидратацией минералов цеолитовой группы (гейландит) и слюды (мусковит). В данном интервале температур происходит реакция образования силикатов натрия [121; 122]. Согласно литературным источникам параллельно с образованием силикатов натрия происходит закупоривание поверхностных гидроксильных групп в микропорах, которые при последующем размягчении шихты образуют водяной пар и вспенивают ее [121; 122]. Размягчение шихты, сопровождаемое эндотермическим эффектом на ДТА-кривых всех испытанных образцов, начинается при температуре  $\approx +680$  °С. Реакция протекает без изменения массы образцов и завершается экзотермическим эффектом кристаллизации. Температура начала кристаллизации всех образцов  $\approx +710$  °С. Интенсивность кристаллизации снижается при нагреве образцов больше +780 °С.

По результатам проведенного термического анализа образцов шихты установлено, что введение в ее состав до 3 %  $Mg(OH)_2$ , а также совместно с ним до 3 %  $Al_2O_3$ , не оказывает существенного влияния на фазовые превращения в шихте при нагревании.

На рисунке 4.31 представлены рентгенограммы образцов стеклокерамики, составы которых приведены в таблице 4.5. Для большей наглядности рентгенограммы представлены в диапазоне углов сканирования  $2\theta=10-45^\circ$ .

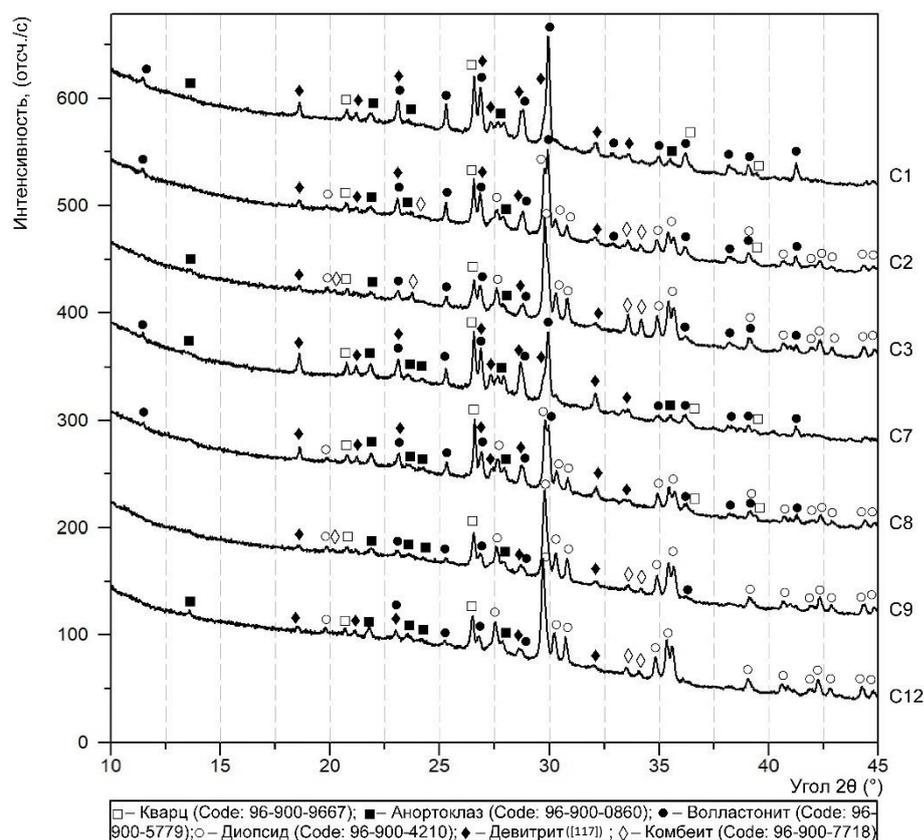


Рисунок 4.31 – РФА образцов

В результате анализа рентгенограмм образцов, определено влияние  $Mg(OH)_2$  и совместно с ним  $Al_2O_3$  на качественный фазовый состав стеклокерамики. Все испытанные образцы состоят из аморфной и кристаллической фазы. О наличии в составе образцов аморфной фазы свидетельствует немонокотное изменение фона (гало) на всех рентгенограммах в интервале углов от  $17^\circ$  до  $37^\circ$  ( $2\theta$ ). Изменение аморфного гало от вида и количества добавок в составе шихты не обнаружено. Кристаллическая фаза образцов, полученных из шихты без добавок  $Mg(OH)_2$  и  $Al_2O_3$  (C1, C7), состоит из кварца [ $SiO_2$ , Code: 96-900-9667], волластонита [ $CaSiO_3$ , Code: 96-900-5779], девитрита [ $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ , [117]] и анортоклаза [ $(Na_{0,85}K_{0,15})(AlSi_3O_8)$ , Code: 96-900-0860]. При добавлении в состав шихты  $Mg(OH)_2$  в количестве до 3 % волластонит в составе стеклокерамики замещается диопсидом [ $Mg_{0,56}Ca_{0,44}SiO_3$ , Code: 96-900-4210], а девитрит – комбеитом [ $Na_2Ca_2Si_3O_9$ , Code: 96-900-7718] (РФА C2, C3, C8, C9).

С увеличением в составе шихты количества диатомита с 5 % до 15 % замещение девитрита комбеитом практически не наблюдается. Эффект можно

объяснить введением в состав шихты с диатомитом необходимого количества химически активного  $\text{SiO}_2$  для кристаллизации девитрита. И наоборот, недостаток в составе шихты данного компонента приводит к кристаллизации в стеклокерамике комбеита, в составе которого в два раза меньше  $\text{SiO}_2$ . С введением в состав шихты совместно с  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве до 3 % (С12) незначительно увеличивается в составе стеклокерамики количество анортоклаза. Увеличение в составе стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород анортоклаза при введении в шихту добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также установлено ранее.

Для наглядного подтверждения влияния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и совместно с ним  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе шихты на макроструктуру образцов пористой стеклокерамики выполнено сканирование их поверхности. На рисунке 4.32 представлены сканы поверхности образцов всех 12 испытанных составов.

Согласно данным рисунка установлено, что образцы пористой стеклокерамики, полученные из шихты без добавок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  имеют равномерную мелкопористую макроструктуру (С1, С4, С7). Диаметр ячеек уменьшается в среднем с 1,5 мм до 0,5 мм при введении в состав шихты диатомита в количестве от 5 % до 15 %. Введение в состав шихты из цеолитсодержащей и кремнистой породы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в количестве до 3 % приводит к увеличению диаметра пор до 10 мм. У образцов С3 и С6 макроструктура самая неравномерная. Анализируя данные РФА образцов (рисунок 4.31), можно проследить прямую зависимость увеличения неоднородности макроструктуры их поверхности с увеличением в составе минерала комбеита. Одновременное увеличение в составе шихты  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  до 3 % и диатомита до 15 % (С9) позволило снова получить равномерную макроструктуру образцов стеклокерамики с диаметром пор не более 2 мм. Согласно данным РФА в образце С9 минерала комбеита незначительное количество. Изменения макроструктуры поверхности образцов пористой стеклокерамики от введения в состав шихты совместно с  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{Al}_2\text{O}_3$  не установлено. Также, исходя из данных рисунка 4.31, можно предположить, что  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в составе шихты способствует снижению кажущейся плотности образцов (размер ячеек больше – больше воздушного пространства – ниже плотность).

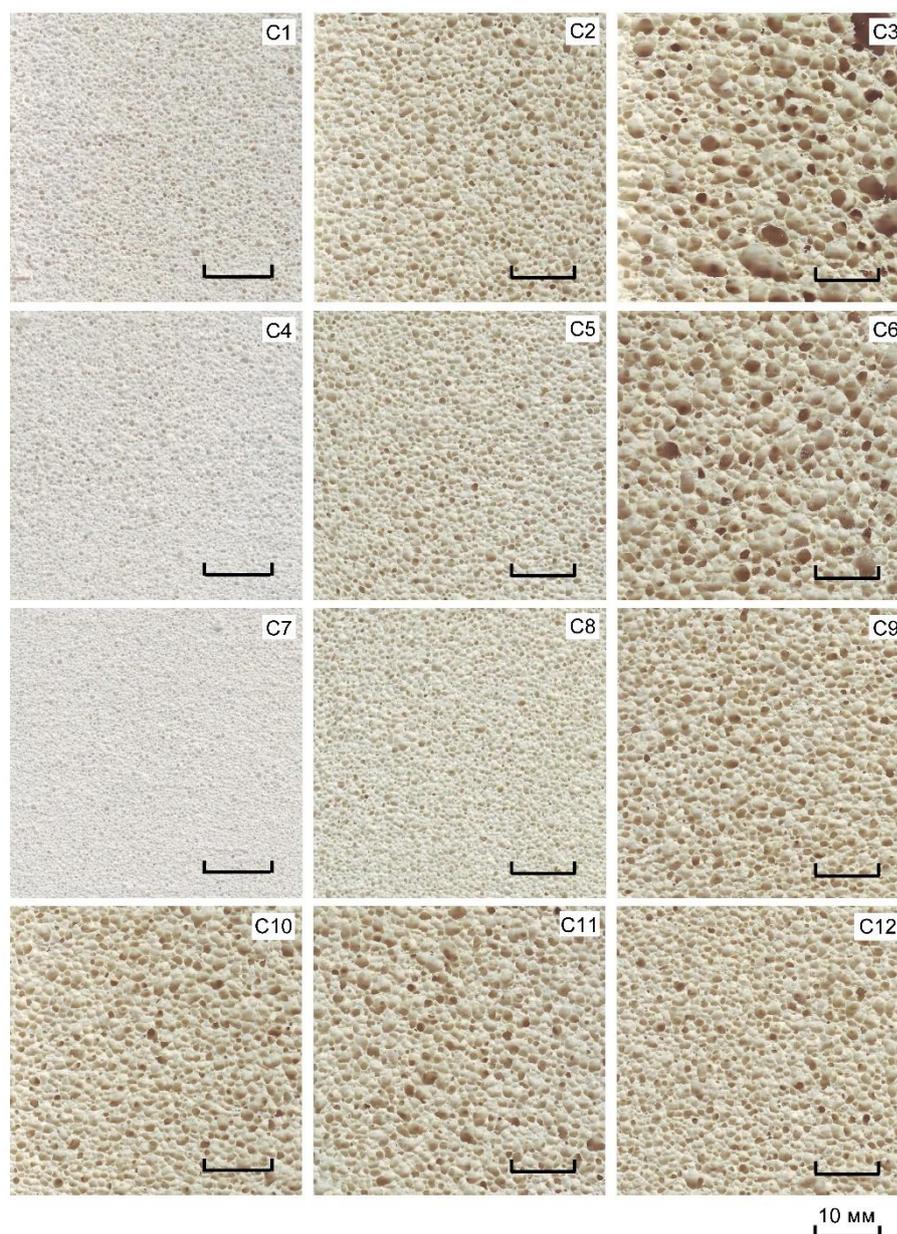


Рисунок 4.32 – Фото поверхности образцов

Цвет поверхности образцов пористой стеклокерамики изменился с увеличением в составе шихты  $Mg(OH)_2$  до 3 %. Поверхность образцов вместо светло-серой (без добавки  $Mg(OH)_2$ ) стала более бежевой. Эффект можно связать с увеличением в составе образцов количества диоксида (рисунок 4.31), который бывает разных оттенков.

На рисунке 4.33 представлены графики зависимости кажущейся плотности и пористости образцов стеклокерамических материалов от вида и количества добавок ( $Mg(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  совместно с  $Al_2O_3$ , диатомит) в составе шихты.

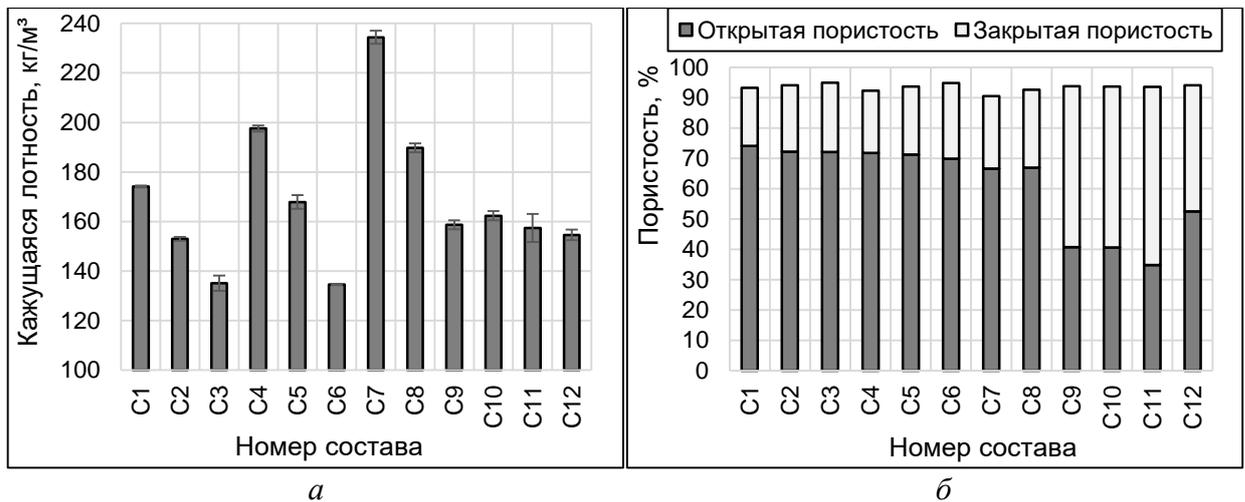


Рисунок 4.33 – Кажущаяся плотность (а) и пористость (б) образцов

Согласно полученным результатам (рисунок 4.33 (а)), установлено, что кажущаяся плотность образцов пористой стеклокерамики уменьшается практически линейно с увеличением в составе шихты  $Mg(OH)_2$  в количестве до 3 %. Эффект повторяется при увеличении в составе шихты количества диатомита с 5 % до 15 %. При введении в состав шихты совместно с  $Mg(OH)_2$   $Al_2O_3$  кажущаяся плотность образцов стеклокерамики дополнительно уменьшается. Наибольшее значение кажущейся плотности у образцов состава С7 ( $\approx 235$  кг/м<sup>3</sup>). Наименьшее значения кажущейся плотности у образцов составов С3 и С6 ( $\approx 140$  кг/м<sup>3</sup>). Однако образцы данных составов отличаются неоднородной макроструктурой (рисунок 4.32). Данный недостаток, как отмечено выше, можно исправить введением в состав шихты аморфного кремнезема.

Согласно данным рисунка 4.33 (б), общая пористость испытанных образцов стеклокерамических материалов находится в пределах от 90,6 % до 94,9 %. Наблюдается увеличение общей пористости образцов с увеличением в составе шихты до 3 %  $Mg(OH)_2$ . Увеличение  $Mg(OH)_2$  в составе шихты способствует также увеличению количества закрытых пор в материале. Данный эффект отчетливо виден при совместном добавление в состав шихты диатомита в количестве 15 %. Количество открытых пор в материале уменьшается с  $\approx 70$  % до 40 % (С9). Данный эффект вероятно связан с более однородным фазовым составом образцов, состоящим из доминирующего минерала диопсида и незначительного количества минералов кварца, волластонита, девитрита и комбеита.

Введение в состав шихты совместно с  $Mg(OH)_2$  до 2 %  $Al_2O_3$  дополнительно уменьшает открытую пористость. Дальнейшее увеличение  $Al_2O_3$  увеличивает количество открытых пор в материале. Данные согласуются с полученными ранее.

На рисунке 4.34 представлены прочностные характеристики образцов пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород.

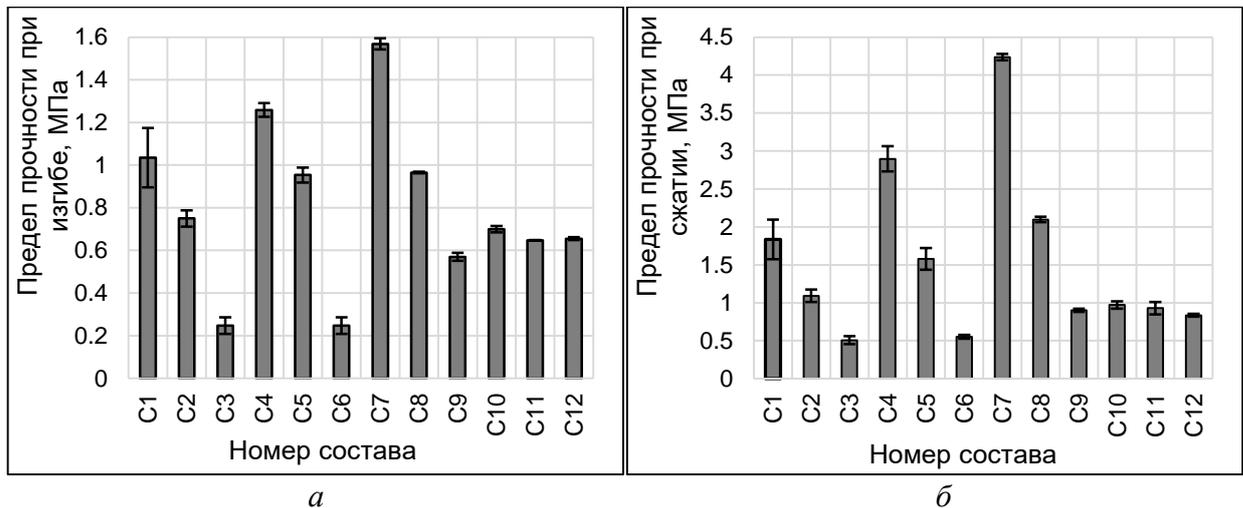


Рисунок 4.34 – Предел прочности при изгибе (а) и при сжатии (б) образцов

Согласно проведенным исследованиям, предел прочности при изгибе и при сжатии образцов пористых стеклокерамических материалов линейно связан с их кажущейся плотностью. При увеличении в составе шихты  $Mg(OH)_2$  до 3 % уменьшилась кажущаяся плотность образцов и, как следствие, их прочностные характеристики. Наибольшее значение предела прочности при изгибе ( $\approx 1,6$  МПа) и при сжатии ( $\approx 4,2$  МПа) у образцов с кажущейся плотностью  $\approx 235$  кг/м<sup>3</sup> (С7), наименьшее (соответственно  $\approx 0,25$  МПа и  $\approx 0,5$  МПа) с плотностью 135 кг/м<sup>3</sup> (С3, С6). Установить влияние фазового состава пористой стеклокерамики на их прочностные характеристики не удалось.

На рисунке 4.35 представлены результаты по определению коэффициента теплопроводности образцов пористых стеклокерамических материалов. Результаты показаны во взаимосвязи с кажущейся плотностью образцов.

Установлена линейная взаимосвязь коэффициента теплопроводности образцов пористой стеклокерамики от их кажущейся плотности (рисунок 4.35). Наименьший коэффициент теплопроводности (0,05 Вт/(м·К)) у сухих образцов

пористой стеклокерамики составов С3 и С6. Кажущаяся плотность образцов  $\approx 135 \text{ кг/м}^3$ . Наибольший коэффициент теплопроводности (0,067 Вт/(м·К)) у образцов состава С7 (кажущаяся плотность  $\approx 235 \text{ кг/м}^3$ ). Влияние фазового состава образцов пористых стеклокерамических материалов на их коэффициент теплопроводности не выявлено.

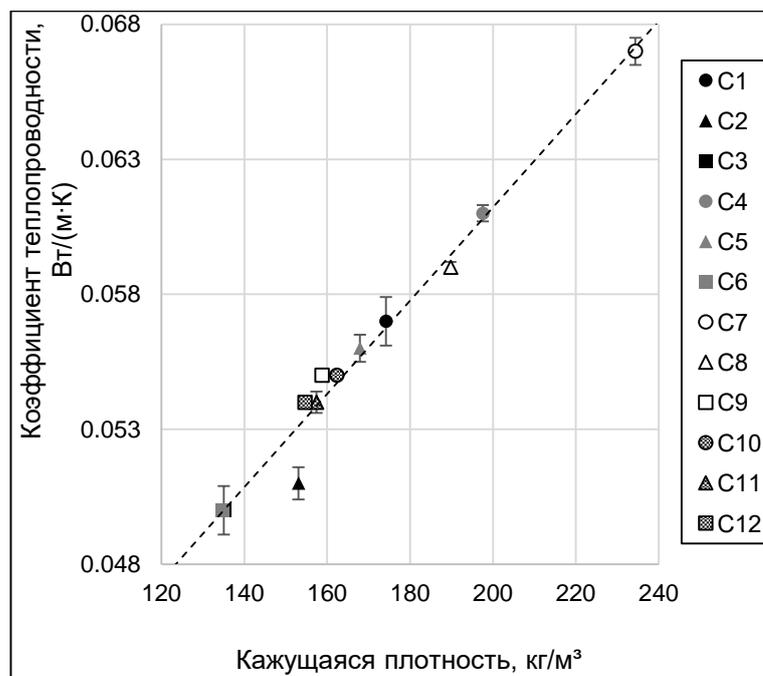


Рисунок 4.35 – Коэффициент теплопроводности образцов

Влияние вида и количества добавки ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , совместно с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , диатомит) в составе шихты на предельную температуру эксплуатации стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород представлено на рисунке 4.36.

Согласно данным рисунка 4.36, фазовый состав образцов пористой стеклокерамики с  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  оказывает существенное влияние на их предельную температуру эксплуатации. Повышенное содержание в образцах минерала комбеита (рисунок 4.31, С2 и С3) снижает данный показатель до  $+840 \text{ }^\circ\text{C}$ . С уменьшением в составе образцов стеклокерамики комбеита и девитрита при одновременном увеличении количества анортклаза предельная температура эксплуатации материала увеличилась до  $+870 \text{ }^\circ\text{C}$  (С12). Данного результата удалось достичь введением в состав шихты из цеолитсодержащей/кремнистой породы и

кальцинированной соды 15 % диатомита, 3 %  $Mg(OH)_2$  и 3 %  $Al_2O_3$ . Положительное влияние добавки  $Al_2O_3$  при получении стеклокерамических материалов на их стойкость к длительному воздействию высоких температур установлено ранее.

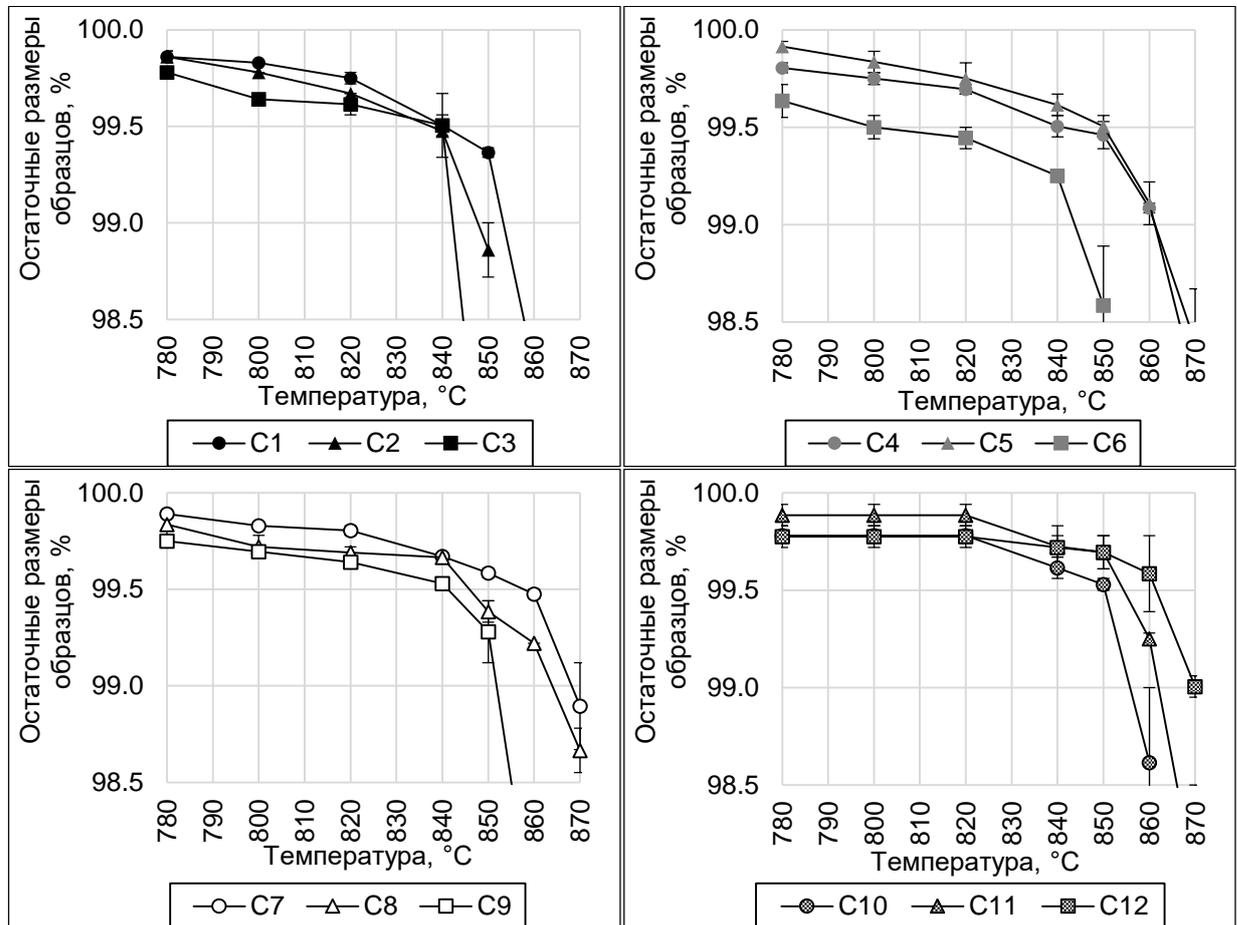


Рисунок 4.36 – Остаточный размер образцов после выдерживания в течение двух часов при заданной температуре

Термическая стойкость разработанных образцов пористых стеклокерамических материалов практически не изменяется в зависимости от состава и равна 170 °С. Данный показатель соизмерим с результатами испытания пеностекла и пористой стеклокерамики из отходов промышленного производства [103], что подтверждает возможность использования разработанной пористой стеклокерамики в качестве теплоизоляции промышленного оборудования.

Разработанная пористая стеклокерамика имеет кажущуюся плотность 135–235 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при изгибе и при сжатии до 1,6 МПа и 4,2 МПа соответственно, коэффициент теплопроводности 0,05–0,067 Вт/(м·К), термическую стойкость 170 °С, предельную температуру эксплуатации до +870 °С.

#### **4.4 Пористая стеклокерамика из опоки, кальцинированной соды и корректирующих добавок**

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Пористая стеклокерамика из опоки, кальцинированной соды и корректирующих добавок» [75].

Известно, что трепелы и опоки имеют различный химический и минералогический состав, что оказывает непосредственное влияние на структуру и свойства будущего стеклокерамического материала.

Анализируя данные химического и минералогического состава опок, а также сравнивая их с аналогичными показателями для цеолитсодержащих трепелов можно предположить, что данное сырье при незначительной корректировке состава пригодно для получения пористых стеклокерамических материалов.

Свойства любого материала зависят от его состава и структуры. Стеклокерамические материалы не исключение. Известно, что плотность таких материалов находится в прямой зависимости от количества  $\text{CaO}$  в их составе [116]. Увеличить прочностные свойства стеклокерамики можно при увеличении в составе шихты количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [103; 130]. На максимальную температуру эксплуатации стеклокерамики оказывает негативное влияние целый ряд оксидов в ее составе  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  [130] и положительное – повышенное количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [103; 130]. Следовательно, чтобы получить пористую стеклокерамику из опок в качестве основных корректирующих добавок, можно использовать карбонатные породы (мел, известняк) и различные глины. Цель исследования – подтвердить возможность использования опоки в качестве сырья для получения пористой стеклокерамики за один нагрев шихты методом порошкового вспенивания.

В ходе эксперимента были изготовлены и испытаны образцы 16 составов с разным содержанием горных пород. Составы приведены в таблице 4.6.

Шихту готовили следующим способом: компоненты высушивали до влажности не более 2 %, дозировали и совместно размалывали. Размол осуществляли с использованием шаровой планетарной мельницы Retsch PM 400

(Германия) по режиму: частота вращения стаканов мельницы – 350 об/мин, продолжительность – 30 мин.

Таблица 4.6 – Составы шихты

№ состава	Состав шихты, %				
	Опока	Мел	Бентонит 2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl
C1	80,8	–	–	19	0,2
C2	73,3	–	7,5		
C3	65,8	–	15		
C4	58,3	–	22,5		
C5	75,8	5	–		
C6	68,3	5	7,5		
C7	60,8	5	15		
C8	53,3	5	22,5		
C9	70,8	10	–		
C10	63,3	10	7,5		
C11	55,8	10	15		
C12	48,3	10	22,5		
C13	65,8	15	–		
C14	58,3	15	7,5		
C15	50,8	15	15		
C16	43,3	15	22,5		

Температурные интервалы спекания и вспенивания шихты при нагревании установлены по изменению кажущейся плотности образцов в зависимости от температуры обжига (рисунок 4.37), а также методами термического анализа (ДТА и ДТГ).

Согласно данным (рисунок 4.37) установлено, что используемые добавки (мел, глина) в составе шихты оказывают существенное влияние на процессы спекания и вспенивания при ее нагревании. Шихта без корректирующих добавок (состав C1) плавно спекается при увеличении температуры обжига до +690 °С. Кажущаяся плотность образцов увеличилась до ≈1920 кг/м<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение температуры обжига до +780 °С привело к снижению кажущейся

плотности образцов до  $\approx 1540$  кг/м<sup>3</sup>, что свидетельствует о ее медленном вспенивании.

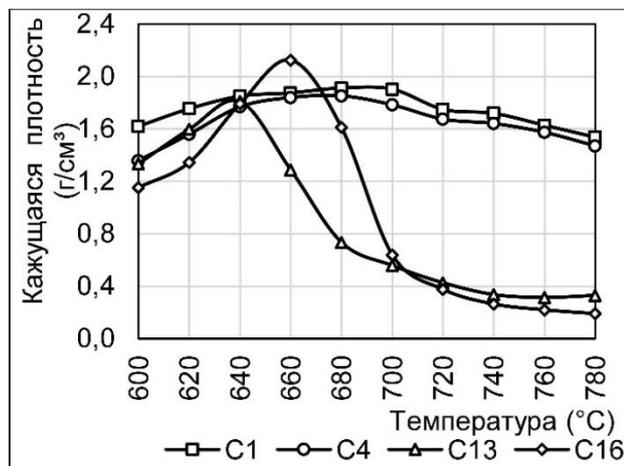


Рисунок 4.37 – Изменение кажущейся плотности образцов в зависимости от температуры обжига

При увеличении в составе шихты количества мела до 15 % (состав С13) процесс спекания образцов заканчивается при температуре +640 °С и начинается их вспенивание. С увеличением количества мела в шихте интенсивность вспенивания увеличивается и завершается при температуре +700 °С. Кажущаяся плотность вспененных образцов с максимальным количеством мела (15 %) уменьшилась до  $\approx 330$  кг/м<sup>3</sup>. Основное влияние глины в составе шихты совместно с мелом при ее нагревании связано со смещением завершения процесса спекания и начала вспенивания образцов в сторону больших температур. При увеличении в состав шихты глины в количестве до 22,5 % шихта завершает спекаться и начинает вспениваться при температуре +660 °С. Кажущаяся плотность вспененных образцов с максимальным количеством мела (15 %) и глины (22,5 %) уменьшилась до  $\approx 200$  кг/м<sup>3</sup>.

Полученные термограммы образцов шихты приведены на рисунке 4.38.

Согласно данным рисунка 4.38, корректирующие добавки мел и глина оказывают существенное влияние на фазовые превращения в шихте при нагревании. Первый эндотермический эффект на ДТА кривых (рисунок 4.38 (а)) и потеря массы на ДТГ кривых (рисунок 4.38 (б)) всех испытанных образцов при

температуре с максимумом  $\approx +120$  °С, связаны с разложением образовавшегося после помола шихты минерала вегшайдерита [143]. Количество данного минерала увеличивается при увеличении в составе шихты добавок. Из литературы известно, что в данной области температур у шихты для стеклокерамики из кремнеземсодержащих пород разлагаются также гидросиликаты натрия [122].

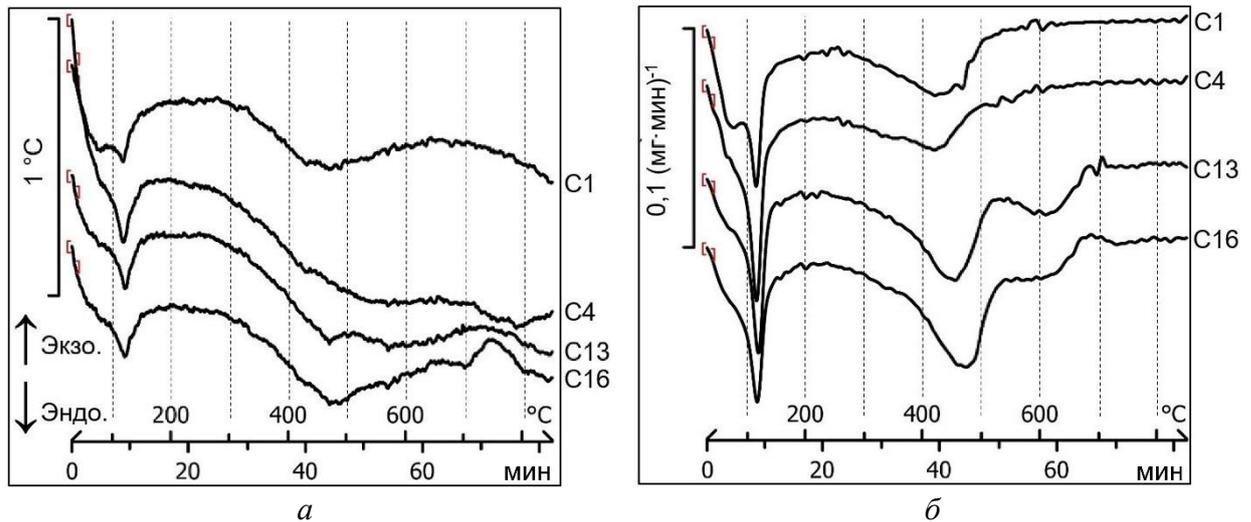


Рисунок 4.38 – ДТА (а) и ДТГ (б) образцов шихты

Декарбонизация кальцинированной соды и дегидратация некоторых глинистых минералов из состава шихты начинается при температуре от  $\approx +240$  °С и завершается до  $\approx +520$  °С, о чем свидетельствует эндотермический эффект и потеря массы у образцов на кривых ДТА и ДТГ соответственно. Декарбонизация кальцита и дегидратация оставшихся глинистых минералов в образцах происходит при температуре от  $\approx +520$  °С до  $\approx +670$  °С (незначительный эндоэффект и достаточно большая потеря массы – на рисунке 4.38). При увеличении в составе шихты глины при постоянном количестве кальцита потеря массы у образцов в данной области температур уменьшается, что, вероятно, связано со смещением температуры разложения кальцита в область меньших температур. Увеличивая температуру обжига шихты больше  $+670$  °С, масса образцов уже не изменяется, а их температура сначала резко уменьшается (образцы размягчаются), а затем увеличивается (образцы вспениваются). По интенсивности увеличения температуры образцов можно судить о скорости их вспенивания. Максимальная скорость вспенивания у образцов шихты с максимальным количеством добавок (мел – 15 % и глина –

22,5 %). Полученные данные согласуются с результатами, представленными на рисунке 4.37, и коррелируются с результатами, полученными нами ранее, в которых в качестве сырья для стеклокерамических материалов вместо опоки использовали цеолитсодержащие трепелы.

На рисунке 4.39 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов пористой стеклокерамики после обжига при температуре +780 °С.

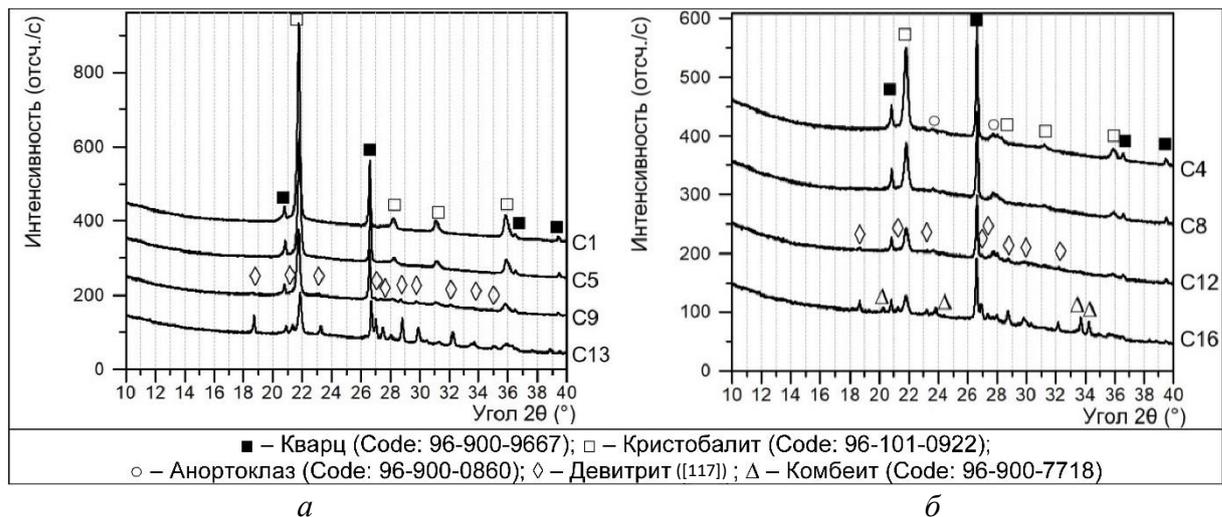


Рисунок 4.39 – РФА образцов из шихты с добавкой глины: *a* – 0 %; *б* – 22,5 %

Согласно полученным данным (рисунок 4.39), все образцы состоят из аморфной и кристаллической фазы. Плавное повышение фона на всех рентгенограммах от 15° до 37° (2θ) свидетельствует о наличии аморфной фазы. Установлено влияние химического и минералогического состава шихты на изменение ее количественного содержания в стеклокерамике. Количество аморфной фазы незначительно увеличивается с увеличением в составе шихты добавок (мел, глина).

Кристаллическая фаза образцов без корректирующих добавок (С1) состоит из кристобалита ( $\text{SiO}_2$ ) и кварца ( $\text{SiO}_2$ ). При добавлении в состав шихты глины в количестве до 22,5 %, появляется новая фаза – анортоклаз ( $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ) и уменьшается количество кристобалита. При введении в состав шихты мела в количестве 10 % и более, в образцах пористой стеклокерамики появляется девитрит ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ) [117], количество которого уменьшается при увеличении в составе шихты глины. При одновременном добавлении мела и глины в состав шихты в

количестве не менее 15 % каждого в стеклокерамике вместо девитрита начинает кристаллизоваться минерал комбеит ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ), что связано с нехваткой в составе шихты реакционного  $\text{SiO}_2$ . Аналогичные данные получены нами и ранее на сырье из цеолитсодержащих трепелов.

Для наглядного подтверждения влияния добавок (мел, глина) в составе шихты на изменение макроструктуры образцов стеклокерамических материалов выполнено сканирование их поверхности (рисунок 4.40).

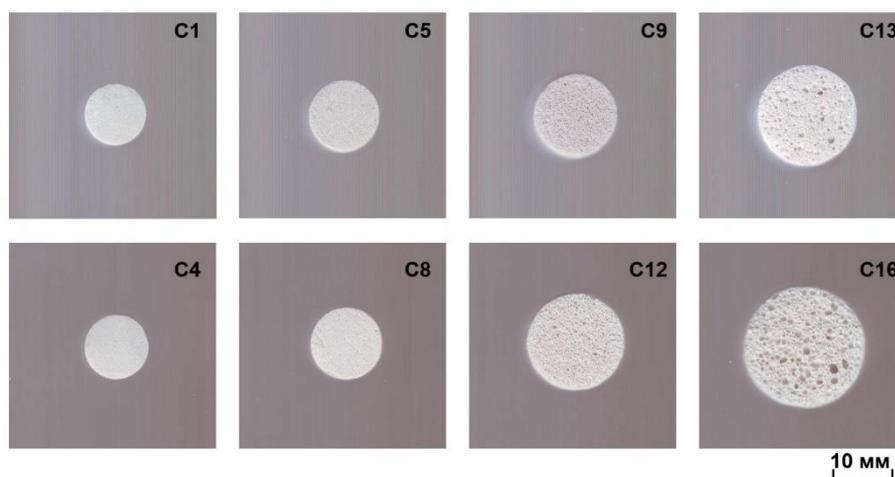


Рисунок 4.40 – Результаты сканирования образцов

Согласно данным рисунка 4.40, при увеличении количества мела в составе шихты до 15 % диаметр пор в стеклокерамике увеличился до 1 мм и как следствие уменьшилась кажущаяся плотность образцов. При увеличении количества глины в составе шихты до 22,5 % (нижний ряд) диаметр пор в образцах стеклокерамики дополнительно увеличился, а их кажущаяся плотность уменьшилась еще больше. Образцы с максимальным содержанием мела (C13, C16) имеют неравномерную макроструктуру по всей площади поверхности, что, вероятно, связано с избыточным его количеством, остатки которого в процессе декарбонизации выделяют углекислый газ, дополнительно вспенивающий шихту. Полученные данные согласуются с данными рисунка 4.37.

Основные физико-механические и теплофизические свойства образцов пористой стеклокерамики из опоки и кальцинированной соды с добавками (мел, глина) приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Свойства образцов

№ состава	Свойства		
	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатию, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
С1	1535	116	0,61
С4	1470	97,8	0,58
С13	330	4,6	0,085
С16	190	2	0,06

Вид и количество корректирующих добавок (мел, глина) в составе шихты оказывают существенное влияние на кажущуюся плотность образцов пористой стеклокерамики. При отдельном добавлении в состав шихты глины до 22,5 % и мела в количестве до 15 % плотность образцов стеклокерамики уменьшилась с 1535 кг/м<sup>3</sup> до 1470 кг/м<sup>3</sup> и 330 кг/м<sup>3</sup> соответственно. При совместном введении в состав шихты 15 % мела и 22,5 % глины плотность образцов стеклокерамики уменьшилась до 190 кг/м<sup>3</sup>. Известно, что предел прочности при сжатии, а также коэффициент теплопроводности образцов пористой стеклокерамики находятся в линейной зависимости от их кажущейся плотности. В рамках представленной работы данная закономерность не устанавливалась. Предел прочности при сжатии образцов пористой стеклокерамики с кажущейся плотностью 1535 кг/м<sup>3</sup> (С1) – 116 МПа, коэффициент теплопроводности – 0,61 Вт/(м·К). У образцов С16 с наименьшей кажущейся плотностью 190 кг/м<sup>3</sup> предел прочности при сжатии составил 2 МПа, коэффициент теплопроводности 0,06 Вт/(м·К).

В результате проведенного исследования, подтверждена возможность использования опоки в качестве сырья для получения пористой стеклокерамики за один нагрев шихты методом порошкового вспенивания. В результате получены образцы с мелкопористой структурой в форме блоков размером 500×500×200 мм с кажущейся плотностью 190 кг/м<sup>3</sup> и более, пределом прочности при сжатии более 2 МПа и с коэффициентом теплопроводности от 0,06 Вт/(м·К).

#### 4.5 Выводы по главе 4

1. Хлориды в составе шихты снизили температуру декарбонизации кальцита и повлияли на изменение макро- и микроструктуры материала. В результате получены образцы стеклокерамики с равномерной мелкопористой структурой в форме блоков.

2. Благодаря использованию  $Al_2O_3$  или содержащих его горных пород (глины, бокситы), предельная рабочая температура образцов была увеличена до 920 °С. Установлено, что количество  $Al_2O_3$  в составе шихты зависит от количества кальцита в используемой породе. С увеличением количества  $CaCO_3$  необходимо увеличивать содержание  $Al_2O_3$ .

3. Получена пористая стеклокерамика из цеолитсодержащих пород и добавкой  $Mg(OH)_2$  с кажущейся плотностью 140 кг/м<sup>3</sup> и более. Также установлено, что для получения равномерной мелкопористой структуры стеклокерамических материалов из цеолитсодержащей породы и кальцинированной соды с добавкой  $Mg(OH)_2$  необходимо минимизировать образование в составе обожженной стеклокерамики минерала комбеита. Данная задача решена введением в состав шихты диатомита.

4. Подтверждена возможность использования опоки в качестве сырья для получения пористой стеклокерамики за один нагрев шихты методом порошкового вспенивания. Получены образцы с мелкопористой структурой в форме блоков размером 500×500×200 мм со средней плотностью от 190 кг/м<sup>3</sup>, прочностью при сжатии от 2 МПа, и с коэффициентом теплопроводности от 0,06 Вт/(м·К).

5. Разработаны рецептуры шихты для получения пористой стеклокерамики. Для получения пористой стеклокерамики химический состав шихты может варьироваться в следующих пределах:  $SiO_2$  – 50–72 %;  $CaO$  – 0–10 %;  $Al_2O_3$  – 3–17 %;  $Fe_2O_3$  – 0–6 %;  $K_2O$  – 0–1,8 %;  $MgO$  – 0–2,2 %;  $Na_2O$  – 6–13 %. Шихта может состоять из следующих основных минералов: опал-кристаболит-тридимитовой фазы, глинистых минералов смектитовой и гидрослюдистой группы, цеолитов, кальцита, магнезита, брусита, доломита, кальцинированной соды. В качестве

корректирующих добавок с содержанием не более 0,2 % от массы шихты можно использовать хлориды.

6. В результате, при необходимой дозировке составляющих компонентов, может быть получена пористая стеклокерамика с плотностью от 140 кг/м<sup>3</sup> и выше, пределом прочности при сжатии от 0,5 МПа и выше, с коэффициентом теплопроводности от 0,05 Вт/(м·К) и выше, пористостью до 90 %, термической стойкостью до 230 °С, с предельной температурой эксплуатации до +920 °С.

## **ГЛАВА 5 Звукопоглощающие свойства, химическая и биологическая стойкость пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих, кремнистых пород и добавок**

### **5.1 Влияние химического и минералогического состава пористой стеклокерамики на ее химическую стойкость**

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Влияние химического и минералогического состава пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород на ее химическую стойкость» [21].

Как установлено ранее, для получения пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород можно использовать сырье, значительно различающееся по химическому и минералогическому составу (таблицы 2.1 и 2.2). Известно, что химический и минералогический состав сырья, а также технология получения оказывают непосредственное влияние на состав, структуру и свойства будущего стеклокерамического материала [122; 150]. Стойкость стеклокерамики к воздействию агрессивных химических сред в первую очередь зависит от структуры, химического и минералогического состава материала [11; 131; 137]. Согласно данным главы 3, из цеолитсодержащих и кремнистых пород и различных добавок может быть получена пористая стеклокерамика различного минералогического состава. Следовательно, цель исследования – установить влияние химического и минералогического состава пористой стеклокерамики на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород на ее химическую стойкость в воде, водных растворах кислот и щелочей.

Составы шихты, из которых были получены образцы пористой стеклокерамики различного минералогического состава, представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Составы шихты

№ состава	Состав шихты, %							
	ЦСП 1	ЦСП 2	ЦСП 3	Диатомит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl
C1	81,5	0	0	0	0	0	18,2	0,3
C2	0	73,36	0	8,14	0	0	18,2	0,3
C3	0	0	76,5	5	0	0	18,2	0,3
C4	0	61,15	0	8,14	12,21	0	18,2	0,3
C5	0	0	63,5	15	0	3	18,2	0,3

Образцы получали по методике, описанной в пункте 4.3 настоящего исследования. На рисунке 5.1 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов обожженной стеклокерамики. Для наглядности рентгенограммы представлены в интервале углов  $2\theta=10-45^\circ$ .

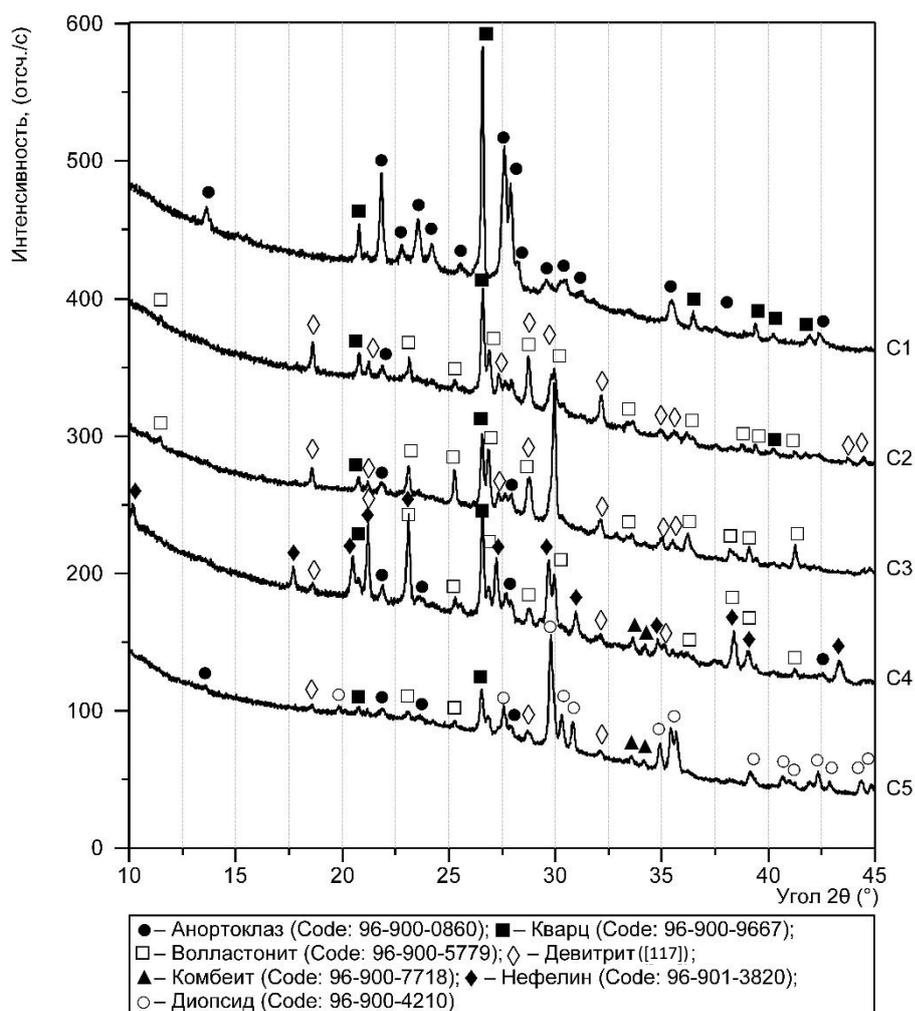


Рисунок 5.1 – РФА образцов пористой стеклокерамики

По результатам проведенного РФА образцов установлен качественный фазовый состав стеклокерамических материалов. На всех рентгенограммах в интервале углов от 17 до 37° (2 $\theta$ ) находится аморфное гало. Изменение аморфного гало в зависимости от количества в составе материала CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> незначительное.

Кристаллическая фаза образца С1 представлена анортоклазом [(Na<sub>0,85</sub>K<sub>0,15</sub>)(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), Code: 96-900-0860] и кварцем [SiO<sub>2</sub>, Code: 96-900-9667]. Образец получен из шихты без кальцита в составе.

При увеличении в составе шихты кальцита до 10,5 % (образец С2) интенсивность линий анортоклаза уменьшилась. На рентгенограммах появились новые линии, соответствующие кристаллическим фазам волластонита [CaSiO<sub>3</sub>, Code: 96-900-5779] и девитрита [Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, [117]].

При добавлении в состав шихты из ЦСП 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 12,21 % (образец С4) наблюдается уменьшение интенсивности линий девитрита, а линии волластонита и анортоклаза практически незаметны. Появились линии нефелина [K<sub>0,39</sub>Na<sub>1,5</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>9</sub>, Code: 96-901-3820], который стал основной кристаллической фазой стеклокерамики.

При использовании ЦСП 3 (образец С3) с максимальным содержанием кальцита в составе (21,3 %) кристаллическая фаза образца характеризуется незначительным количеством девитрита и анортоклаза и существенным увеличением волластонита. Новые кристаллические фазы не определены.

При модификации шихты на основе ЦСП 3 бруситом в количестве 3 % (образец С5) на рентгенограмме наблюдается значительное уменьшение интенсивности линий волластонита, девитрита, кварца и анортоклаза. Появились новые линии, соответствующие кристаллическим фазам комбеита [Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Code: 96-900-7718] и диопсида [Mg<sub>0,56</sub>Ca<sub>0,44</sub>SiO<sub>3</sub>, Code: 96-900-4210]. Доминирующей кристаллической фазой пористой стеклокерамики является диопсид.

Наглядно влияние химического и минералогического состава образцов пористых стеклокерамических материалов на их химическую стойкость

представлено на рисунке 5.2. Химическую стойкость определяли по потере массы порошкообразных образцов (фракция 0,315–0,63 мм) после кипячения в течение трех часов в агрессивных химических средах.

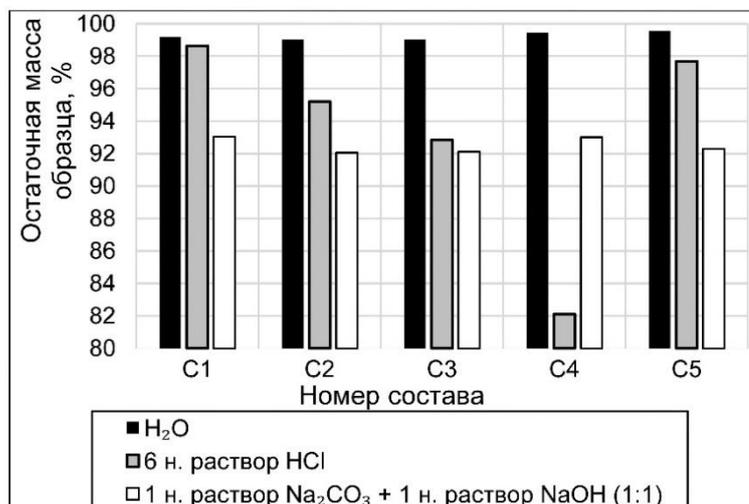


Рисунок 5.2 – Остаточная масса порошкообразных образцов после кипячения в течение трех часов в агрессивных химических средах

После кипячения образцов стеклокерамических материалов (фракция 0,315–0,63 мм) в течение трех часов в воде все образцы потеряли в массе менее 1 %. Влияние химического и минералогического состава на стойкость пористой стеклокерамики в воде незначительное. Данный результат подтверждает способность стеклокерамических материалов не разрушаться под действием воды. Материал может эксплуатироваться во влажных условиях без ограничений.

Из литературы известно, что разные минералы имеют разное сопротивление к действию кислот [100; 147]. Установлено влияние фазового состава образцов стеклокерамики на их химическую стойкость в водном растворе HCl (6Н). Стойкость уменьшается с увеличением в материале количества волластонита, девитрита и нефелина. После 3 часов кипячения образца С4 цвет раствора стал ярко-желтым. Масса образца уменьшилась на 17,89 %. В образце С4 наибольшее количество волластонита и нефелина (рисунок 5.1). О растворении в водных растворах соляной кислоты минералов нефелина и волластонита имеются данные в научной литературе [98]. Образцы С1 (основная кристаллическая фаза – анортотлаз и кварц) и С5 (основная кристаллическая фаза – диопсид) практически

не подвержены химической коррозии в водном растворе HCl (6Н). Потеря массы образцов не превышает 1,5 % и 2,5 % соответственно. Согласно [14] минералы анортотлаз и диопсид не растворяются в водных растворах HCl.

Также, согласно данным рисунка 5.2, можно сделать вывод, что стойкость стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород и добавок к воздействию щелочных растворов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3(1\text{H}) + \text{NaOH}(1\text{H})$ ) изменяется незначительно. Потеря массы образцов после кипячения в щелочном растворе находится в пределах  $\approx 7\text{--}8\%$ . В научной литературе имеются данные о негативном воздействии CaO и MgO в составе стеклокерамики на ее химическую стойкость [96]. При максимальном содержании CaO в шихте (образец С3) потеря массы образцов стеклокерамики равна 7,88 %, что меньше, чем у образца С2 (7,94 %) с меньшим содержанием CaO. Вероятно, эффект связан с различным фазовым составом образцов. У образца С2 наибольшее количество девитрита. Добавка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  незначительно увеличила стойкость стеклокерамики (С5) к действию щелочей. Масса образцов уменьшилась на 7,72 % (С5), а у образца без  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в составе (С3) на 7,88 %. Эффект, вероятно, также связан с изменением фазового состава стеклокерамики. Основная кристаллическая фаза образца С3 – волластонит, образца С5 – диопсид. Согласно литературным данным [96], диопсид является более выгодным с точки зрения химической стойкости. Образцы с кристаллическими фазами анортотлаза и нефелина показали лучшую стойкость к действию щелочных растворов. Потери массы образцов не превышают 7 %.

## **5.2 Стойкость пористой стеклокерамики к воздействию плесневых грибов**

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Стойкость пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород к воздействию плесневых грибов» [20].

Особым видом коррозионного воздействия является биологически-агрессивная среда. Наиболее негативное комплексное разрушающее воздействие

(химическое, физико-химическое, электрохимическое и др.) на материал оказывают бактерии и плесневые грибы [87]. Химический и минералогический состав материала также оказывает прямое воздействие на его обрастаемость плесневыми грибами, а также биологическую стойкость [79; 87]. Согласно литературным источникам, обрастаемость плесневыми грибами окислов без дополнительных источников питательной среды уменьшается с увеличением атомной массы элементов в пределах до IV групп периодической системы [87; 93]. Наибольшей стойкостью к обрастанию плесневыми грибами обладают минералы с повышенным количеством элементов I и II групп периодической системы в составе: слюды, глинистые минералы, карбонаты и т.п. [145]. Разработанную из цеолитсодержащих и кремнистых пород пористую стеклокерамику по преобладающему минералу в составе можно разделить на анортоклазовую, диопсидовую, волластонитовую и волластонито-комбеитовую. Результаты исследований стойкости таких материалов к воздействию плесневых грибов в литературе отсутствуют. На основании вышеизложенного была сформулирована цель исследования: установить влияние фазового состава пористой стеклокерамики на грибостойкие и фунгицидные свойства образцов, а также видовой состав микромицетов на их поверхности.

В ходе эксперимента было исследовано пять видов образцов пористой стеклокерамики различного химического и минералогического состава. На рисунке 5.3 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов.

По результатам РФА образцов установлен качественный фазовый состав материалов. Все исследуемые образцы состоят из аморфной и кристаллической фазы. О наличии в составе материала аморфной фазы свидетельствует широкое аморфное гало на дифрактограммах всех образцов между  $15^\circ$  и  $35^\circ$  ( $2\theta$ ). Для установления влияния фазового состава ПСК на грибостойкие и фунгицидные свойства образцов, а также видовой состав микромицетов на их поверхности были подобраны образцы, кристаллическая фаза которых значительно отличается по своему составу. В образце С1 она представлена в основном анортоклазом состава  $(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  и кварцем ( $\text{SiO}_2$ ). Состав кристаллической фазы образца С2 от С1 отличается меньшим количеством кварца, о чем свидетельствует снижение

интенсивности соответствующих линий на дифрактограммах, а также присутствием дополнительно минерала девитрита ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ).

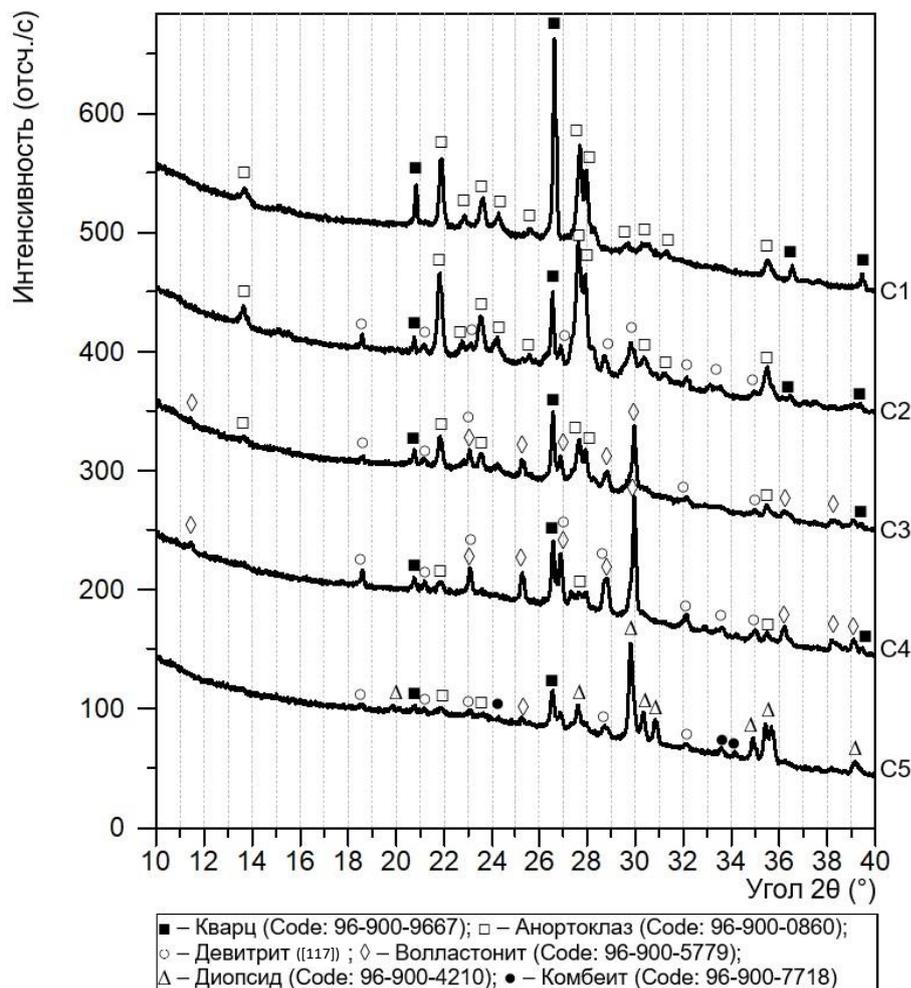


Рисунок 5.3 – РФА образцов пористой стеклокерамики

На дифрактограммах образца С3 и С4 идентифицированы пики, соответствующие минералу волластониту ( $\text{CaSiO}_3$ ), а также анортоклазу, кварцу и девитриту. Анализируя интенсивности соответствующих линий на дифрактограммах, у образца С4 в сравнении с С3 количество волластонита и девитрита больше, а анортоклаза значительно меньше. Образец С5 можно отнести к диопсидовой стеклокерамике, так как основной кристаллической фазой является диопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) с небольшим количеством кварца, девитрита и комбеита ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ).

Влияние фазового состава образцов на их обрастаемость плесневыми грибами наглядно представлено на рисунке 5.4. На фото представлены образцы после испытания по Методу 1 и Методу 3 (ГОСТ 9.049–91).

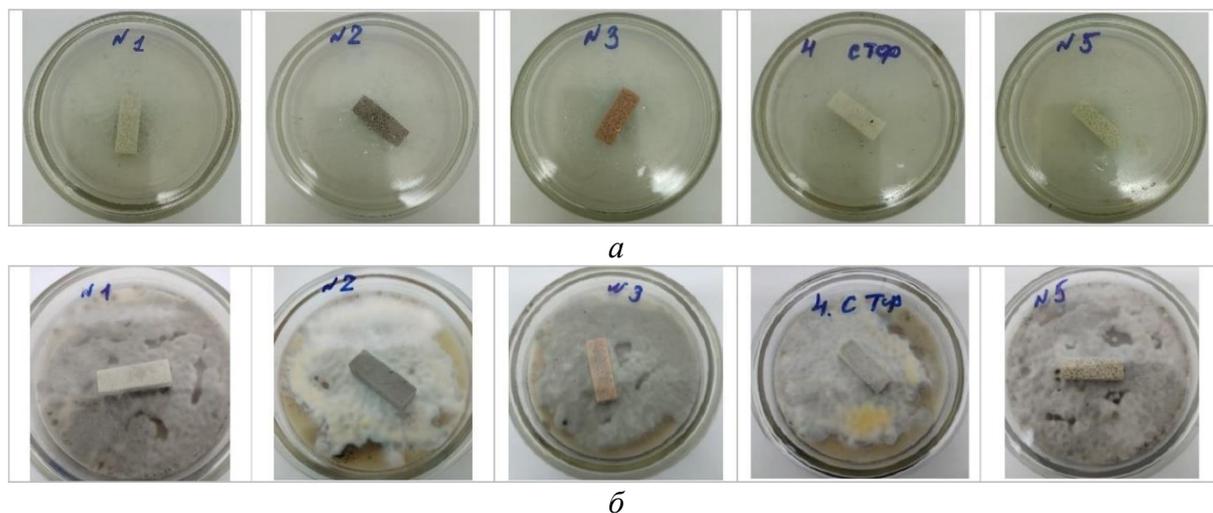


Рисунок 5.4 – Фото образцов после испытания по методу 1 (а) и методу 3 (б)

На рисунке 5.4 наглядно видно, что все испытанные образцы после 14 суток выдерживания в стандартной среде плесневых грибов по ГОСТ 9.049–91 (Метод 3) заросли мицелием. Степень развития мицелия на поверхности образцов, а также их видовой состав представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Обрастаемость образцов и видовой состав микроорганизмов на их поверхности

№ состава	Степень развития плесневых грибов по ГОСТ 9.049–91, баллы		Характеристика по ГОСТ 9.049–91	Видовой состав доминирующих микроорганизмов после 14 сут выдерживания в чашке Петри (ГОСТ 9.049–91 – метод 3)
	Метод 1	Метод 3		
1	2	3	4	5
1	0	3, 4	Грибостоек	<b>Penicillium cyclospium</b> , <i>Aspergillus niger</i> (очень мало)
2	0	5	Грибостоек	<b>Penicillium cyclospium</b> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> (очень мало)

Окончание таблицы 5.2				
1	2	3	4	5
3	0	5	Грибостоек	<b>Penicillium cyclopium</b> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Aspergillus niger</i> (очень мало)
4	0	5	Грибостоек	<b>Penicillium cyclopium</b> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Aspergillus niger</i> (очень мало), <i>Penicillium funiculosum</i> (очень мало)
5	2	5	Грибостоек	<b>Penicillium cyclopium</b> , <i>Penicillium funiculosum</i>

Исследованные образцы проявили различную устойчивость к воздействию плесневых грибов. Все образцы грибостойки. Составы С1–С4 не являются питательной средой для плесневых грибов. В отсутствие внешних загрязнений (метод 1) образцы не поражались плесневыми грибами. Диопсидовая стеклокерамика (С5) содержит питательные вещества, которые обеспечивают незначительное развитие грибов. На образцах С5 под микроскопом видны ветвящиеся гифы и спороношение (2 балла). Фунгицидный эффект у пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород отсутствует. Независимо от фазового состава все образцы имеют оценку роста грибов по методу 3 – 3–5 баллов, что соответствует почти оптимальным условиям для жизнедеятельности плесневых грибов при наличии питательной среды.

На поверхности всех образцов после 14 суток испытания в стандартной среде мицелиальных грибов (Метод 3) выделен доминирующий вид микромицетов рода *Penicillium* (*Penicillium cyclopium*). Кроме микромицетов *Penicillium cyclopium* на поверхности отдельных образцов были идентифицированы и другие виды рода *Penicillium* – *Penicillium chrysogenum* и *Penicillium funiculosum*, а также микромицеты рода *Aspergillus* – *Aspergillus niger*. Все микромицеты представлены отдельными небольшими колониями. Микромицеты вида *Aspergillus niger* идентифицированы на образцах как анортотлазовой, так и волластонитовой стеклокерамики. *Penicillium chrysogenum* и *Penicillium funiculosum* – только на образцах ПСК с волластонитом и девитритом в составе. На образцах диопсидовой

стеклокерамики кроме доминирующего вида *Penicillium cyclospium* идентифицировано небольшое количество микромицетов вида *Penicillium funiculosum*.

Все идентифицированные на образцах виды микромицетов являются аллергенами для человека и могут продуцировать микотоксины, вызывающие токсическую реакцию у людей и животных. Кроме того, отдельные виды, такие как *Aspergillus niger* потенциально онкогенны [79]. Сравнивая полученные результаты с аналогичными показателями для цементных, керамических и других, массово применяемых строительных материалов, установлено, что по показателю стойкости к воздействию плесневых грибов пористая стеклокерамика из кремнистых пород им не уступает.

### **5.3 Звукопоглощающие свойства пористой стеклокерамики**

Результаты, представленные в данном разделе, были опубликованы в статье «Звукопоглощающие свойства пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород» [19].

Разработанные пористые стеклокерамические материалы отличаются как фазовым составом, так и пористостью. Известно, что пористые материалы широко применяются в качестве звукоизоляционных при строительстве зданий и сооружений гражданского и промышленного назначения, а также машиностроении [10; 72; 91]. Эффективность звукопоглощающих материалов напрямую зависит от вида, размера и характера пор (закрытые или открытые поры, распределение пор по размерам, их форма), физико-механических свойств (плотность, прочность, коэффициент теплопроводности) и многих других факторов [3; 91]. С увеличением количества сквозных пор в материале до определенного предела его звукопоглощающие свойства улучшаются. Увеличив количество сквозных пор сверх данного предела коэффициент звукопоглощения уменьшается. Согласно литературным данным, это связано с уменьшением вязкого трения воздуха в

материале [91]. С увеличением размера пор в материале коэффициент звукопоглощения также уменьшается за счет снижения диссипации акустической энергии по вязкостному механизму. Согласно данным литературных источников наиболее эффективными звукопоглощающими свойствами обладают материалы с полидисперсной пористостью [91].

Цель исследования – установить влияние структуры образцов пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород на ее звукопоглощающие свойства.

Для определения звукопоглощающих свойств пористой стеклокерамики были подготовлены четыре вида образцов из блоков, полученных из шихты различного химического и минералогического состава. Фото образцов представлено на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5 – Фото образцов, подготовленных для испытания в импедансной трубе

Для установления влияния структуры пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород на ее звукопоглощающие свойства на первом этапе определена пористость испытываемых образцов. На рисунке 5.6 представлены результаты испытания.

Согласно данным рисунка 5.6, общая пористость испытанных образцов стеклокерамических материалов находится в пределах от 87,7 % до 90,1 %. В

образцах С1 и С2 количество открытых пор не превышает 5 %. Наибольшее количество открытых пор (18,3 %) у стеклокерамических образцов состава С4.

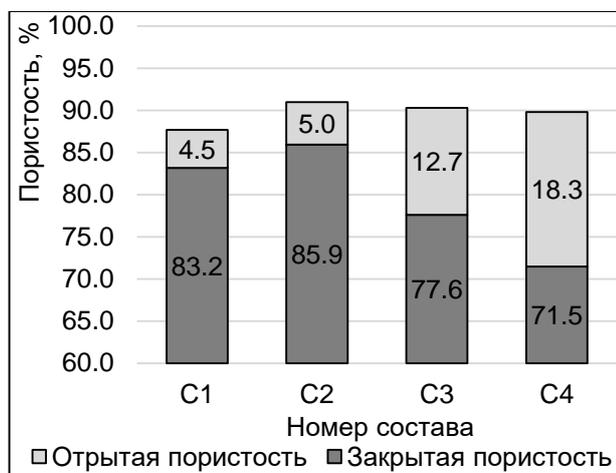


Рисунок 5.6 – Пористость образцов

Макро- и микроструктура образцов пористой стеклокерамики, полученная методами световой микроскопии и рентгеновской микротомографии, представлена на рисунке 5.7.

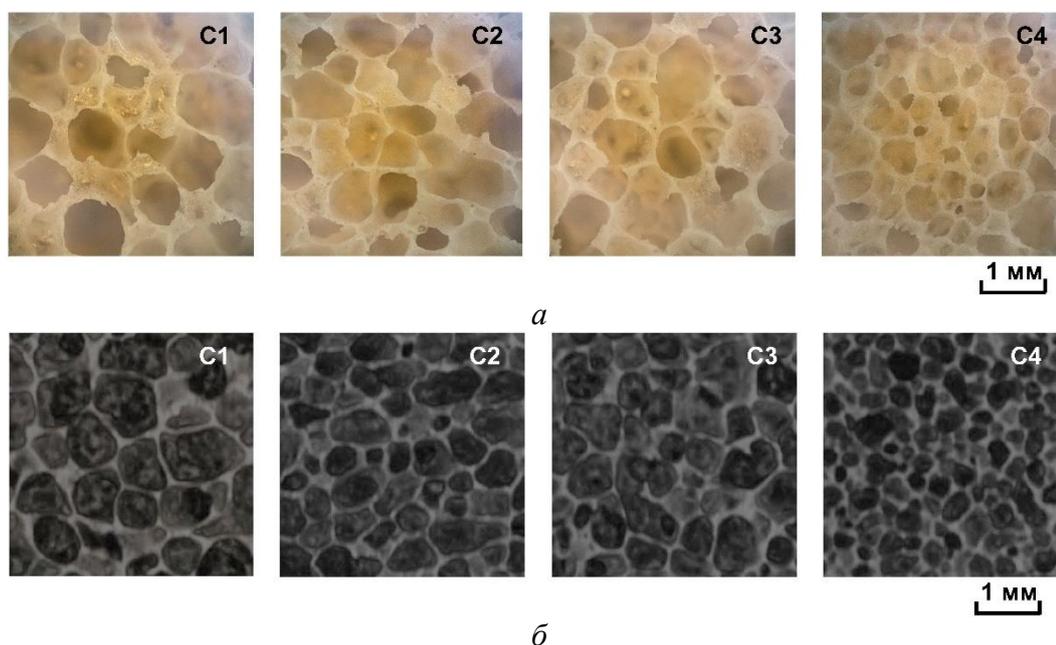


Рисунок 5.7 – Световая микроскопия (а) и MicroCT (б) образцов

Как видно из данных рисунка 5.7, большинство пор на поверхности и внутри образца С1 диаметром от 0,5 мм до 1 мм. Поры в форме шара и сот, замкнутые. Некоторые из них соединены друг с другом. Стенки пор достаточно толстые с

характерным стеклянным блеском. Поверхность стенок ровная. Диаметр пор образца С2 варьируется от 0,1 мм до 1 мм. Форма больших пор вытянутая, мелких в виде шара и сот. Стенки пор тонкие. Некоторые соседние поры также слиты в одну. Поры в образце С3 также имеют разный диаметр и форму. Диаметр пор <1 мм. Все поры в форме шара и сот. Между порами появились сквозные каналы в отдельных местах размером в несколько десятых миллиметра. Большинство пор в образце С4 в виде сот диаметром <0,5 мм. Между ними, как и у образца С3, видны каналы, соединяющие до 10 пор и более.

Результаты звукопоглощающих свойств образцов пористой стеклокерамики толщиной 46,3 мм и 91,3 мм, полученные импедансным методом, практически идентичные. На рисунке 5.8 представлены только результаты испытания образцов толщиной 91,3 мм.

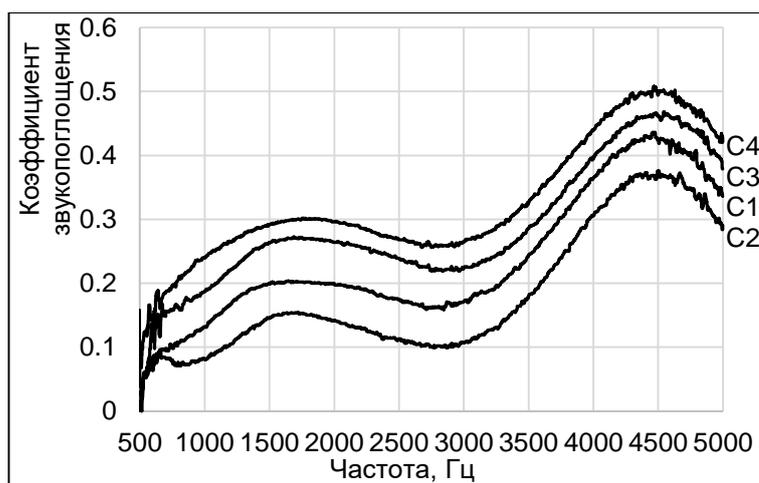


Рисунок 5.8 – Звукопоглощающие свойства образцов

Согласно полученным данным, звукопоглощающие свойства образцов пористой стеклокерамики находятся в прямой зависимости от открытой пористости материала. С увеличением данного показателя с 4,5 % до 18,3 % коэффициент звукопоглощения материала увеличивается в 1,5–2 раза в зависимости от длины звуковых волн. В данной работе исследовались образцы, наиболее отвечающие требованиям строительной отрасли. Для которой очень важно чтобы количество открытых пор в материале было минимальным. Как уже отмечено выше, открытая пористость стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых

пород различного химического и минералогического состава может достигать 70 %. Звукопоглощающие свойства таких материалов должны быть гораздо выше. Кроме открытой пористости, размер и форма пор в образцах также оказывает влияние на коэффициент звукопоглощения. При практически равном количестве открытых пор в образцах С1 и С2 коэффициент звукопоглощения выше у материала с более ровной формой пор и их равномерным распределением по объему.

#### 5.4 Выводы по главе 5

1. Установлено влияние химического и минералогического состава образцов пористой стеклокерамики на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород на их химическую стойкость. На основе результатов проведенных экспериментальных исследований установлена высокая стойкость образцов в воде, водном растворе HCl и щелочах. Химическую стойкость образцов пористой стеклокерамики водном растворе HCl можно увеличить, изменив фазовый состав материала в сторону уменьшения количества волластонита, девитрита и нефелина. Стойкость в щелочах уменьшается с увеличением в составе девитрита.

2. Стойкость пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород к воздействию плесневых грибов можно увеличить регулированием фазового состава материала. Все исследованные образцы обладают грибостойкими свойствами. В отсутствие внешних загрязнений только диопсидовая стеклокерамика содержит питательные вещества, которые обеспечивают незначительное развитие плесневых грибов. При наличии питательной среды независимо от фазового состава на поверхности всех образцов почти оптимальные условия для жизнедеятельности микромицетов.

3. Доминирующим видом микромицетов на поверхности всех образцов после 14 суток испытания в стандартной среде мицелиальных грибов по ГОСТ 9.049–91 (метод 3) является *Penicillium cyclosporum*. В зависимости от фазового состава образцов на их поверхности присутствуют отдельными небольшими колониями

грибы видов *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium funiculosum* и *Aspergillus niger*, которые в разной степени токсичны для человека и животных.

4. Установлено влияние вида и характера пор образцов пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород на их звукопоглощающие свойства. Звукопоглощающие свойства образцов пористой стеклокерамики находятся в прямой зависимости от количества открытых пор в материале. Размер и форма пор образцов также оказывает влияние на коэффициент звукопоглощения.

## **ГЛАВА 6. Внедрение результатов диссертационной работы. Калькуляция стоимости пористой стеклокерамики**

### **6.1 Внедрение результатов диссертационной работы с использованием лабораторного оборудования**

В рамках реализации НИР г/б 27-21 «Разработка и внедрение энергоэффективных экологически чистых строительных материалов с высокой максимальной температурой эксплуатации, термической и химической стойкостью, полученных на основе кремнистых и карбонатных пород и добавок отечественного производства за один нагрев исходного сырья» с использованием лабораторного оборудования кафедры «Строительные материалы и технологии» Института архитектуры и строительства ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» осуществлен выпуск партии образцов пористой стеклокерамики в форме блока размерами 510×200×250 мм и в форме плиты размерами 510×510×100 мм (см. Приложение Б).

Цеолитсодержащую породу, высушенную до влажности не более 2 % в промышленном сушильном шкафу «ПРО ШС 35/250-1000», раздробленную в лабораторной щековой дробилке «ЩД 6» до фракции 0–5 мм, совместно размалывали с содой кальцинированной технической и хлористым калием в лабораторной вибромельнице «МВ-20-ЭКС» в течение 1,5 часов. Полученную шихту засыпали в металлические формы размером 550×550×250 мм и обжигали в муфельной печи «КЭП-Z384K/1100T6-N» по следующему температурному режиму: нагрев до температуры +600 °С со скоростью – 1 °С/мин, выдержка при заданной температуре в течение четырех часов, нагрев до температуры равной +800 °С со скоростью – 1 °С/мин, выдержка при максимальной температуре в течение одного часа. После обжига формы с материалом остывали вместе с печью до температуры не более +50 °С. Затем готовый материал извлекали из форм, распиливали на блоки и плиты соответствующих размеров.

Состав шихты % масс.: цеолитсодержащая порода (ЦСП 2) – 80,5; сода кальцинированная техническая – 19; хлористый калий – 0,5.

Химический и минералогический состав цеолитсодержащей породы соответствует таблицам 2.1 и 2.2 – ЦСП 2. Сода кальцинированная техническая и хлористый калий соответствуют приведенным в пункте 2.2

Физико-технические характеристики образцов пористой стеклокерамики, определенные в лабораторных условиях, приведены в таблице 6.1

Таблица 6.1 – Характеристики образцов

Наименование показателя	Значение
Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	245
Предел прочности при сжатии, МПа	3,8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,065
Максимальная температура эксплуатации, °С	+850

Изделия из разработанной пористой стеклокерамики могут быть использованы в качестве теплоизоляционного и конструктивно-теплоизоляционного материала при строительстве и реконструкции объектов жилищно-гражданского строительства, атомной и нефтегазодобывающей промышленности, трубопроводов, различных промышленных установок (плавильных печей, котельного оборудования) и т.п. Низкая теплопроводность материала в сочетании с малым весом изделий из него позволит успешно применять его при строительстве зданий и сооружений в условиях крайнего Севера. Благодаря низкой теплопроводности при эксплуатации зданий уменьшится потребление энергии в северных регионах, а легкость монтажа снизит стоимость и сроки строительства по сравнению с традиционными материалами.

После отработки на базе ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» всех необходимых технологических режимов и корректировки составов для производства выпущена партия образцов на базе ООО «Ост Клинкер» с использованием промышленной камерной газовой печи завода (см. Приложение Б).

## **6.2 Внедрение результатов диссертационной работы с использованием промышленной камерной газовой печи. Калькуляция стоимости пористой стеклокерамики. Сравнение с аналогами**

Блоки пористой стеклокерамики обжигались в промышленной камерной печи ООО «Ост Клинкер» по технологии, описанной в патенте на изобретение № 2836963. Шихта подготавливалась на лабораторном оборудовании, приведенном в пункте 6.1. Состав шихты соответствует приведенному в пункте 6.1.

Полученную шихту засыпали в металлические формы размером 550×550×250 мм и обжигали в камерной газовой печи для сушки и обжига керамических изделий «ТГРВ-400.460.235/1100Г» по следующему температурному режиму: нагрев до температуры +550 °С со скоростью – 1 °С/мин, выдержка при заданной температуре в течение восьми часов, нагрев до температуры равной +850 °С со скоростью – 1 °С/мин, выдержка при максимальной температуре в течение одного часа. После обжига формы с материалом вместе с печью остывали до температуры не более +50 °С. Готовый материал извлекали из форм, распиливали на блоки и плиты соответствующих размеров и испытывали.

Физико-технические характеристики образцов пористой стеклокерамики, полученных в промышленной туннельной печи, приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Характеристики образцов

Наименование показателя	Нормативный источник	Значение
Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ EN 1602–2011	275
Предел прочности при сжатии, МПа	ГОСТ EN 826–2011	5
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	ГОСТ 30256–94	0,073
Максимальная температура применения, °С	ГОСТ 5402.2–2000	+860
Пористость (открытая/закрытая), %	–	89 (32/57)
Морозостойкость, F	ГОСТ 25485–2019	не менее 100

Описанная в патенте на изобретение № 2836963 технология позволяет получать мелкоштучные блоки из пористого стеклокерамического материала,

удовлетворяющие требованиям действующей нормативной документации. По многим физико-механическим и теплофизическим свойствам полученные материалы не уступают известным аналогам (см. Приложение Б).

Составлена калькуляция затрат на производство 1 м<sup>3</sup> готового продукта (таблица 6.3).

Таблица 6.3 – Калькуляция стоимости пористой стеклокерамики на 1 м<sup>3</sup> готового продукта

	Наименование статей затрат	Ед. изм.	Цена за ед., руб.	Пористая стеклокерамика D250	
				Кол-во	Итого, руб.
1.	Сырье и материалы:				
	цеолитсодержащая порода	т	1000,0	0,25	250,0
	сода кальцинированная	т	33000,0	0,054	1782,0
	хлористый калий	т	25000,0	0,0006	15,0
	Итого по статье 1				2047,0
2.	Газ	м <sup>3</sup>	8,85	120	1062,0
3.	Электроэнергия	кВт/ч	9,83	142	1340,0
4.	Затраты на оплату труда				983,0
5.	Общепроизводственные расходы				5432,0
6.	Общехозяйственные расходы				830,0
7.	Коммерческие расходы				186,0
	Всего затрат	руб. коп.			11880,0
	Прочие расходы				440,0
	Сметная стоимость	руб. коп.			<b>12320,0</b>

По результатам проведенных полупромышленных испытаний разработанной технологии получения пористой стеклокерамики составлена калькуляция затрат на производство 1 м<sup>3</sup> готового продукта, себестоимость которого составила 12320 руб.

Сравнение основных физико-механических, теплофизических и стоимостных показателей разработанных материалов с показателями аналогов представлено в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Сравнение разработанной пористой стеклокерамики с аналогами

Свойство	Пористая стеклокерамика	Пеностекло	Бетоны ячеистые неавтоклавного твердения	Бетоны ячеистые автоклавного твердения
Средняя (кажущаяся) плотность, кг/м <sup>3</sup>	140–410	80–200	200–1200	200–1200
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,05–0,107	<0,065	0,08–0,35	0,048–0,28
Предел прочности при сжатии, МПа	0,5–13,0	0,3–2,0	0,5–12,5	0,35–20,0
Предельная температура эксплуатации, °С	<930	<485	<400	<500
Рыночная стоимость, руб./м <sup>3</sup>	≈20 000	>30 000	>6 000	>6 000

По многим показателям разработанная пористая стеклокерамика превосходит известные аналоги. По показателю предела прочности при сжатии пористая стеклокерамика не менее чем в 2,5 раза превосходит бетоны ячеистые автоклавного и неавтоклавного твердения при равной средней плотности. По показателю максимальной температуры применения почти в два раза превосходит пеностекло. Рыночная стоимость разработанной пористой стеклокерамики более чем в 1,5 раза меньше, чем у пеностекла, полученного по традиционной технологии.

### 6.3 Выводы по главе 6

1. Осуществлен выпуск опытной партии образцов пористой стеклокерамики в форме блока размерами 510×200×250 мм и в форме плит 510×510×100 мм с кажущейся плотностью не более 250 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии не

менее 3,5 МПа на базе ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва». В 2022-2023 гг. для этих целей закуплено необходимое оборудование.

2. Выполнено производственное внедрение разработанных энергоэффективных экологически чистых строительных материалов с высокой максимальной температурой эксплуатации на базе ООО «Ост Клинкер» (Республика Мордовия, Ельниковский район, с. Ельники) с использованием промышленной камерной газовой печи для сушки и обжига керамических изделий «ТГРВ-400.460.235/1100Г» по технологии, описанной в патенте на изобретение № 2836963 (Способ изготовления пористой стеклокерамики / А.А. Ермаков, А.И. Родин – опубл. «24» марта 2025 г. – Бюл. № 9).

3. Составлена калькуляция затрат на производство 1 м<sup>3</sup> готового продукта. Себестоимость 1 м<sup>3</sup> пористой стеклокерамики, изготовленной в промышленной камерной газовой печи, составила 12320 рублей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Итоги выполненного исследования

Решена научная проблема, заключающаяся в разработке научно-обоснованного технологического решения получения пористых стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты, отличающихся высокими физико-механическими, теплофизическими, гидрофизическими свойствами, а также относительно низкой себестоимостью производства.

1. Раскрыты качественно новые закономерности в технологическом решении получения пористых стеклокерамических материалов, обладающих высокими физико-механическими, теплофизическими, эксплуатационными свойствами и низкой себестоимостью производства, осуществляемом методом совместного сверхтонкого помола цеолитсодержащих и кремнистых пород, плавня (кальцинированная сода, термонаитрит) и различных добавок (хлориды, алюмосиликаты, кальцийсодержащие, магнийсодержащие и другие) с последующим одностадийным обжигом до температуры не более +850 °С.

2. Технология получения эффективных стеклокерамических материалов из цеолитсодержащих и кремнистых пород за один нагрев шихты базируется на основных четырех условиях: низкотемпературном синтезе аморфной фазы; наличия в составе шихты компонентов, не вступающих в реакцию при низкотемпературном синтезе аморфной фазы, которые диссоциируют с выделением воды или углекислого газа при температурах выше температуры размягчения шихты; способности аморфной фазы, образовавшейся после низкотемпературного синтеза, к уменьшению вязкости до  $\leq 10^7$  Па·с при последующем нагреве; повышенной склонности образовавшейся аморфной фазы к кристаллизации.

3. Определены закономерности изменения основных параметров технологических процессов, происходящих в шихте от вида и продолжительности механической активации: удельной поверхности, которая при механоактивации сначала увеличивается, а затем уменьшается; образования агрегатов сферической формы с размерами, увеличивающимися от времени активации на величину более

15 мкм. Установлено, что в результате механической активации шихты важно добиться размера кристаллитов кальцита менее 50 нм.

4. Разработана новая экспериментальная методика ускоренного вспенивания, позволяющая в комплексе с базовыми методами газопроницаемости, рентгеновской дифракции, термического анализа, используемых для контроля помола шихты, повысить точность измерений и расширить границы применимости полученных результатов.

5. С помощью современных методов термогравиметрии, дифференциальной термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, микротомографии, световой, а также сканирующей электронной микроскопии, использованных при изучении фазовых превращений, происходящих в шихте при нагревании на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород, модифицированной добавками отечественного производства, доказана эффективность применения одноциклового нагрева.

6. Определены границы температурных интервалов, определяющие изменения, происходящие в шихте в процессе структурообразования:  $\approx +400$  °С – силикатообразование;  $\approx +680$  °С ( $\approx +660$  °С с добавлением кальцита) – спекание с увеличением аморфной фазы;  $\approx +680$ – $\approx +820$ °С и  $\approx +680$ – $\approx +760$ °С (с добавкой кальцита) – вспенивание. Вспенивающим компонентом является водяной пар, конденсируемый из гидроксильных групп гидрослюд и глинистых минералов. Используемые в работе добавки в составе шихты ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leq 3$  %,  $\text{MgCO}_3 \leq 4,4$  %,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3$  %) не оказывают существенного влияния на процессы вспенивания при ее нагревании.

7. Разработаны составы, а также ресурсо- и энергосберегающая технология получения пористых стеклокерамических материалов. Доказано, что химический и минералогический составы цеолитсодержащих, кремнистых пород и вводимых в состав шихты добавок ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) оказывают существенное влияние на температурные интервалы кристаллизации и фазовый состав пористой стеклокерамики. Из шихты на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород и кальцинированной соды без кальцита и добавок получена аноклазовая пористая стеклокерамика, из пород с кальцитом – волластонитовая и волластонито-

комбеитовая стеклокерамика. При введении в состав шихты магнийсодержащих добавок кристаллизуется диопсидовая стеклокерамика. Процесс кристаллизации диопсидовой пористой стеклокерамики завершается при температуре  $\approx +790$  °С, что на 50 °С меньше, чем для аноклазовой стеклокерамики.

8. Установлены закономерности в системе состав–технология–структура–свойства для разработанных пористых стеклокерамических материалов в зависимости от содержания составляющих компонентов шихты, особенностей ее механоактивации и термообработки, позволяющие получить строительные материалы с кажущейся плотностью 140–410 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии до 13 МПа, коэффициентом теплопроводности 0,05 Вт/(м·К) и более, с максимальной температурой эксплуатации материала до +920 °С включительно, морозостойкостью не менее 100 циклов.

9. Предложены оптимальные составы и даны рекомендации по составам компонентов шихты. Для получения пористых стеклокерамических материалов, шихта должна иметь следующий химический состав: SiO<sub>2</sub> – 50–72 %; CaO – 0–10 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3–17 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0–6 %; K<sub>2</sub>O – 0–1,8 %; MgO – 0–2,2 %; Na<sub>2</sub>O – 6–13 %. Представленные оксиды должны находиться в составе следующих минералов: SiO<sub>2</sub> – в составе опал-кристаболит-тридимитовой фазы, минералов смектитовой, гидрослюдистой и цеолитовой группы или аморфной фазе; CaO – в составе кальцита; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – в составе глинистых минералов, цеолитов и бокситов; MgO – в составе минералов магнезита, доломита, брусита; K<sub>2</sub>O – в составе глинистых и цеолитовых минералов, а также поташа; Na<sub>2</sub>O – в составе кальцинированной соды и ее кристаллогидратов. Для ускорения декарбонизации кальцита и других карбонатов в состав шихты целесообразно вводить корректирующие добавки в виде хлоридов натрия, калия, кальция или магния в количестве до 0,2 % от массы шихты.

10. Выявлены закономерности изменения химической и биологической стойкости разработанных пористых стеклокерамических материалов от их фазового состава, макро- и микроструктуры. Все полученные образцы пористой стеклокерамики обладают грибостойкими свойствами. На химическую стойкость образцов основное влияние оказывает их фазовый состав. Уменьшение в составе

материала количества волластонита, девитрита и нефелина способствует увеличению химической стойкости.

11. Установлено влияние вида и характера пор образцов пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих и кремнистых пород на их звукопоглощающие свойства. Звукопоглощающие свойства образцов пористой стеклокерамики находятся в прямой зависимости от количества открытых пор в материале. Разработанные материалы, при обеспечении высокого показателя открытой пористости, могут быть использованы в качестве звукопоглощающих материалов.

12. Выполнено производственное внедрение разработанных пористых стеклокерамических строительных материалов с высокой максимальной температурой эксплуатации на предприятии реального сектора экономики. Осуществлен выпуск опытной партии образцов пористой стеклокерамики в форме блока размерами 510×200×250 мм и в форме плит 510×510×100 мм с кажущейся плотностью 275 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии 4,5 МПа на базе ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» и на базе ООО «Ост Клинкер» с использованием промышленной камерной газовой печи для сушки и обжига керамических изделий «ТГРВ-400.460.235/1100Г» по технологии, описанной в патенте на изобретение № 2836963. Себестоимость 1 м<sup>3</sup> выпущенной опытной партии образцов составила 12 320 руб. Внедрение результатов диссертационной работы в учебно-методическом процессе осуществляется при изучении аспирантами ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» дисциплины «Строительные материалы и изделия» (направление подготовки 08.06.01 Техника и технологии строительства) в разделе «Строительная керамика».

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

Материал получен полностью из отечественного сырья: цеолитсодержащие и кремнистые породы, карбонатные породы, глины и кальцинированная сода. Запасы сырья в Российской Федерации огромны, а их добычу можно вести самым простым открытым способом. Технология одновременно проста и уникальна и представляет собой совместный сухой помол кремнистых пород и кальцинированной соды с последующим обжигом.

Организовать производство разработанной пористой стеклокерамики возможно уже в ближайшие годы во многих регионах страны. Производства будут независимы от импортных поставок сырья и оборудования, что обеспечит кроме экономического роста и социального развития Российской Федерации, еще и ее технологический суверенитет.

Изделия из разработанной пористой стеклокерамики могут быть использованы в качестве теплоизоляционного и конструкционно-теплоизоляционного материала при строительстве и реконструкции объектов жилищно-гражданского строительства, атомной и нефтегазодобывающей промышленности, трубопроводов, различных промышленных установок (плавильных печей, котельного оборудования) и т.п. Низкая теплопроводность материала в сочетании с малым весом изделий из него позволит успешно применять его при строительстве зданий и сооружений в условиях крайнего Севера и Арктики. Благодаря низкой теплопроводности при эксплуатации зданий уменьшится потребление энергии в северных регионах, а легкость монтажа снизит стоимость и сроки строительства.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Апшина О. Стекло и пена / О. Апшина, П. Степаненко // The Chemical Journal. Химический журнал. – 2010. – № 1–2. – С. 47–49.
2. Береговой В.А. Опочные породы в технологии пористой керамики для ограждающих конструкций зданий / В.А. Береговой, Д.С. Костин, Е.В. Королев, А.М. Береговой, Г.Ф. Ларина // Региональная архитектура и строительство. – 2012. – № 3. – С. 33–37.
3. Бессонов И.В. Исследование эксплуатационных качеств вспененных материалов на основе жидкого стекла холодного отверждения / И.В. Бессонов, Б.И. Булгаков, О.В. Александрова, Э.А. Горбунова // Нанотехнологии в строительстве. – 2023. – Т. 15, № 5. – С. 424–437. DOI: 10.15828/2075-8545-2023-15-5-424-437.
4. Бобкова Н.М. Получение пеностекла на основе гранитных отсеков Микашевичского месторождения / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, Е.Е. Трусова // Стекло и керамика. – 2007. – № 2. – С. 13–16.
5. Вайсман Я. И. Утилизация минеральных ват в производстве ячеистого стекла / Я.И. Вайсман, Д.Д. Жуков, Ю.А. Кетов // Строительные материалы. – 2015. – № 12. – С. 89–91.
6. Вайсман Я.И. Вторичное использование пеностекла при производстве пеностеклокристаллических плит / Я.И. Вайсман, А.А. Кетов, П.А. Кетов // Строительные материалы. – 2017. – № 5. – С. 56–59.
7. Вайсман Я.И. Стеклокристаллический ячеистый материал на основе дисперсного стекла / Я.И. Вайсман, П.А. Кетов, А.Д. Потапов // Вестник МГСУ. – 2014. – № 7. – С. 85–92.
8. Васюков В.В. Утилизация автомобильного стекла с получением пеностекла / В.В. Васюков, С.В. Карманова // Строительные материалы. – 2012. – № 7. – С. 103–106.

9. Верещагин В.И. Гранулированный пеностеклокристаллический теплоизоляционный материал из цеолитсодержащих пород / В.И. Верещагин, С.Н. Соколова // Строительные материалы. – 2007. – № 3. – С. 66–68.
10. Герасимов А.И. Звукоизоляционные и звукопоглощающие материалы и их применение в строительстве / А.И. Герасимов // Academia. Архитектура и строительство. – 2009. – № 5. – С. 209–215.
11. Голованов Ю.Н. Зависимость химической стойкости и кристаллизационной способности стекломассы от состава и режима приготовления / Ю.Н. Голованов, Н.Е. Брежнева, С.Н. Озиранер, А.А. Еремин, В.Л. Зотов // Атомная энергия. – 1963. – Т. 15, № 2. – С. 130–138.
12. Гольцман Б.М. Разработка технологии пеностекольных материалов с использованием шлаковых отходов ТЭС и глицериновой порообразующей смеси: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Гольцман Борис Михайлович – Новочеркасск, 2016. – 23 с.
13. Гороховский А.В. Теплоизоляционный материал на основе боя стекла, подвергнутого механохимической активации / А.В. Гороховский, Д.В. Мещеряков, И.Н. Бурмистров, Д.С. Спиричева, Х.И. Эскаланте-Гарсиа, Ф. Пуэртас // Стекло и керамика. – 2010. – № 1. – С. 6–9.
14. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
15. Грушко И.С. Оптимальные параметры температурно-временного режима синтеза пеношлакостекла с применением математического моделирования / И.С. Грушко, Е.А. Яценко, А.П. Зубехин, В.С. Пузин // Стекло и керамика. – 2014. – № 12. – С. 12–14.
16. Грушко И.С. Пути формирования и особенности развития кристаллической фазы в аморфном материале / И.С. Грушко // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46, № 6. – С. 585–604.
17. Демидович Б.К. Пеностекло / Б.К. Демидович. – Минск: Наука и техника, 1975. – 248 с.

18. Демидович Б.К. Производство и применение пеностекла / Б.К. Демидович. – Минск: Наука и техника, 1972. – 301 с.
19. Ермаков А.А. Звукопоглощающие свойства пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород / А.А. Ермаков, А.И. Сафин, А.И. Родин // Вестник МГСУ. – 2024. – Т. 19, № 9. – С. 1521–1529. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.9.1521-1529.
20. Ермаков А.А. Стойкость пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород к воздействию плесневых грибов / А.А. Ермаков, А.И. Родин, Е.А. Захарова // Региональная архитектура и строительство. – 2024. – № 4(61). – С. 73–80. DOI: 10.54734/20722958\_2024\_4\_73.
21. Ерофеев В.Т. Влияние химического и минералогического состава пористой стеклокерамики из цеолитсодержащих пород на ее химическую стойкость / В.Т. Ерофеев, А.А. Ермаков, А.И. Родин // Региональная архитектура и строительство. – 2023. – № 2(55). – С. 4–13. DOI: 10.54734/20722958\_2023\_2\_4.
22. Жакипбаев Б.Е. Использование горных пород для получения пеностекла / Б.Е. Жакипбаев, Ю.А. Спиридонов, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 47–50.
23. Жималов А.А. Использование аморфных кремнистых пород – опок для получения пеностекла с пониженной температурой вспенивания / А.А. Жималов, Л.Н. Бондарева, Ю.Г. Игитханян, Ю.Г. Иващенко // Стекло и керамика. – 2017. – Т. 90, № 1. – С. 14–16.
24. Иванов К.С. Диатомиты в технологии гранулированного пеностекла / К.С. Иванов, С.С. Радаев, О.И. Селезнева // Стекло и керамика. – 2014. – № 5. – С. 15–19.
25. Иванов К.С. Попутный синтез микрогранулированной пеностеклокерамики из диатомовых глин / К.С. Иванов // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95, № 6(1134). – С. 45–50. – DOI: 10.14489/glc.2022.06.pp.045-050.

26. Ивлева И.А. Технология материалов: учебное пособие / И.А. Ивлева, Н.П. Бушуева, О.А. Панова. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. – 100 с.
27. Казанцева Л. К. Особые свойства пеностекла из природного сырья / Л.К. Казанцева, Г.И. Стороженко // Строительные материалы. – 2013. – № 9. – С. 34–39.
28. Казанцева Л.К. Вспененные стеклокерамические теплоизоляционные материалы из природного сырья / Л.К. Казанцева, В.И. Верещагин, Г.И. Овчаренко // Строительные материалы. – 2001. – № 4. – С. 33–34.
29. Казанцева Л.К. Особенности изготовления пеностекла из цеолитщелочной шихты / Л.К. Казанцева // Стекло и керамика. – 2013. – № 8. – С. 3–7.
30. Казанцева Л.К. Пеностекло из механоактивированных бедных цеолитсодержащих пород / Л.К. Казанцева, Т.С. Юсупов, Т.З. Лыгина, Л.Г. Шумская, Д.С. Цыплаков // Стекло и керамика. – 2013. – № 10. – С. 18–22.
31. Казанцева Л.К. Раскристаллизация аморфной фазы в пеностекле как способ уменьшения щелочно-кремниевой реакции / Л.К. Казанцева, И.С. Пузанов // Стекло и керамика. – 2016. – № 3. – С. 3–8.
32. Казанцева Л.К. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья / Л.К. Казанцева, Г.И. Стороженко, А.И. Никитин, Г.А. Киселев // Строительные материалы. – 2013. – № 5. – С. 85–88.
33. Казанцева Л.К. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH / Л.К. Казанцева, Д.В. Железнов, Ю.В. Сереткин, С.В. Ращенко // Стекло и керамика. – 2012. – № 10. – С. 37–42.
34. Казьмина О.В. Использование дисперсных отсеков строительных песков для получения пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, М.А. Душкина, В.И. Верещагин, С.Н. Волланд // Строительные материалы. – 2014. – № 1–2. – С. 93–97.

35. Казьмина О.В. Получение высокоэффективного теплоизоляционного строительного материала на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций / О.В. Казьмина, Н.А. Кузнецова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 1–2. – С. 78–82.
36. Казьмина О.В. Свойства пеностекольного материала, модифицированного наноразмерным диоксидом циркония / О.В. Казьмина, Б.С. Семухин, А.В. Вотинов, В.П. Казьмин // Стекло и керамика. – 2016. – № 2. – С. 3–6.
37. Казьмина О.В. Химическая технология стекла и ситаллов: учебное пособие / О.В. Казьмина, Э.Н. Беломестнова, А.А. Дитц. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 170 с.
38. Кетов А.А. Перспективы пеностекла в жилищном строительстве / А.А. Кетов // Строительные материалы. – 2016. – № 3. – С. 79–81.
39. Кетов П.А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов / П.А. Кетов // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – С. 22–23.
40. Кешишян Т.Н. О режиме отжига пеностекольных изделий / Т.Н. Кешишян. – Текст: непосредственный // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1952. – № 17. – С. 118—122.
41. Китайгородский И.И. Пеностекло / И.И. Китайгородский, Т.Н. Кешишян. – М.: Промстройиздат, 1953. – 132 с.
42. Китайцев В.А. Технология теплоизоляционных материалов. / В.А. Китайцев. – М.: Стройиздат, 1970. – 386 с.
43. Котляр В.Д. Классификация кремнистых опоковидных пород как сырья для производства стеновой керамики / В.Д. Котляр // Строительные материалы. – 2009. – № 3. – С. 36–39.
44. Кулаева Н.С. Пеностекло из стеклобоя / Н.С. Кулаева, М.С. Гаркави // Строительные материалы. – 2007. – № 3. – С. 74–75.
45. Логанина В.И. Известково-диатомитовый раствор для отделки стен зданий / В.И. Логанина // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-

- журнал. – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 96–104. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-2-96-104.
46. Лотов В.А. Кинетика процесса формирования пористой структуры пеностекла / В.А. Лотов, Е.В. Кривенкова // Стекло и керамика. – 2002. – Т. 75, № 3. – С. 14–17.
  47. Лотов В.А. Получение пеностекла на основе природных и техногенных алюмосиликатов / В.А. Лотов // Стекло и керамика. – 2011. – № 9. – С. 34–37.
  48. Макридин Н.И. Влияние фазовых превращений в процессе обжига опоки на ее физико-механические свойства / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Ю.В. Полубарова // Региональная архитектура и строительство. – 2020. – № 1(42). – С. 77–85.
  49. Маневич В.Е. Диатомит – кремнеземосодержащий материал для стекольной промышленности / В.Е. Маневич, Р.К. Субботин, Е.А. Никифоров Н.А. Сенник, А.В. Мешков // Стекло и керамика. – 2012. – № 5. – С. 34–39.
  50. Маневич В.Е. Пеностекло и проблемы энергосбережения / В.Е. Маневич, К.Ю. Субботин // Стекло и керамика. – 2008. – № 4. – С. 3–6.
  51. Маневич В.Е. Подготовка пенообразующей смеси для получения пеностекла на основе диатомита / В.Е. Маневич, Е.А. Никифоров, А.В. Мешков, Н.А. Сенник, Р.К. Субботин // Строительные материалы. – 2012. – № 7. – С. 100–102.
  52. Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение / Р.Г. Мелконян. – М.: НИИ-Природа, 2002. – 262 с.
  53. Мелконян Р.Г. Вспененные стекловидные материалы из горных пород и техногенного сырья / Р.Г. Мелконян, Н.К. Манакова, О.В. Суворова, Д.В. Макаров // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9, № 2–2. – С. 873–877. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.873-877.
  54. Мелконян Р.Г. Производство стеклообразных пеноматериалов: проблемы и решения / Р.Г. Мелконян, О.В. Суворова, Д.В. Макаров, Н.К. Манакова // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 133–156. DOI: 10.25702/KSC.2307-5228-2018-10-1-133-156.

55. Минько Н.И. Пеностекло – современный эффективный неорганический теплоизоляционный материал / Н.И. Минько, О.В. Пучка, Е.И. Евтушенко, В.М. Нарцев, С.В. Сергеев // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 6–4. – С. 849–854.
56. Минько Н.И. Теплоизоляционные стекломатериалы. Пеностекло / Н.И. Минько, О.В. Пучка, М.Н. Степанова, С.С. Вайсера. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – 262 с.
57. Мусафирова Г.Я. Блочное пеностекло на основе стеклобоя, доломитовой муки и жидкого стекла / Г.Я. Мусафирова, Э.В. Мусафиров, М.В. Лыщик // *Техника и технология силикатов*. – 2017. – Т. 24, № 1. – С. 7–11.
58. Никитин А.И. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения / А.И. Никитин, Г.И. Стороженко, Л.К. Казанцева, В.И. Верещагин // *Строительные материалы*. – 2014. – № 8. – С. 34–36.
59. Никонов А.С. Разработка теплоизоляционного материала с высокими эксплуатационными свойствами из отходов листового стекла: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Никонов Александр Сергеевич – Иваново, 2017. – 18 с.
60. Орлов А.Д. Оптимизированная одностадийная технология гранулированного пеностекла на основе низкотемпературного синтеза стеклофазы / А.Д. Орлов // *Строительные материалы*. – 2015. – № 1. – С. 24–26.
61. Осипов А.Н. Энергоэффективный, пожаробезопасный теплоизоляционный материал – пеностекло / А.Н. Осипов // *Кровельные и изоляционные материалы*. – 2013. – № 2. – С. 17–18.
62. Павлов В.Е. Пеностекло с повышенными конструктивными свойствами на основе эффузивных пород и стеклобоя: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Павлов Виктор Евгеньевич – Улан-Удэ, 2006. – 30 с.
63. Павлушкина Т.К. Использование стекольного боя в производстве строительных материалов / Т.К. Павлушкина, Н.Г. Кисиленко // *Стекло и керамика*. – 2011. – № 5. – С. 27–34.

64. Патент № 2225289 Российская Федерация, МПК В28В 5/00 (2006.01). Способ изготовления пенодиатомитовых кирпичей: № 2002120640/03 : заявл. 29.07.2002 : опубл. 10.03.2004 / Е.А. Никифоров; заявитель Никифоров Е. А. – 5 с.
65. Патент № 2415817 Российская Федерация, МПК С03С 11/00 (2006.01). Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностеклокристаллических материалов: № 2009128383/03 : заявл. 22.07.2009 : опубл. 10.04.2011. / О.В. Казьмина, А.Н. Абияка, В.И. Верещагин, С.Н. Соколова; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет. – 6 с.
66. Патент № 2420493 Российская Федерация, МПК С04В 38/08 (2006.01). Способ изготовления пенодиатомитовых кирпичей: № 2009128799/03 : заявл. 27.07.2009 : опубл. 10.06.2011 / Е.А. Никифоров; заявитель Общество с ограниченной ответственностью Производственно-инвестиционная компания «Диатомит-Инвест», Никифоров Евгений Александрович. – 6 с.
67. Патент № 2439005 Российская Федерация, МПК С03С 11/00 (2006.01). Гранулированная шихта для изготовления пеностекла и способ ее получения: № 2009139009/03 : заявл. 22.10.2009 : опубл. 10.01.2012. / В.В. Егоров, С.Б. Родин, С.С. Родин; заявитель ЗАО «СТИКЛОПОРАС». – 12 с.
68. Патент № 2780914 Российская Федерация, МПК С04В 35/14, С04В 35/64, С04В 38/00 (2006.01). Способ получения газокерамических материалов : № 2021131302 : заявл. 25.10.2021 : опубл. 04.10.2022 / Е.В. Снадин, В.А. Береговой; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства». – 7 с.
69. Полляк В.В. Технология строительного и технического стекла и шлакоситаллов: учеб. для техникумов пром-сти строит. материалов / В.В. Полляк, П.Д. Саркисов, В.Ф. Солинов, М.А. Царицын. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

70. Пузанов А.И. Утилизация стеклобоя путем получения пеносиликатного теплоизоляционного материала: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.16 / Пузанов Алексей Игоревич – Пермь, 2004. – 24 с.
71. Пучка О.В. Оценка качества и стоимости теплоизоляционных материалов для ограждающих конструкций зданий / О.В. Пучка, М.Н. Степанова, Я.Г. Наумова // Строительные материалы. – 2008. – № 12. – С. 22–24.
72. Радоуцкий В.Ю. Современные звукопоглощающие материалы и конструкции / В.Ю. Радоуцкий, В.Н. Шульженко, М.Н. Степанова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 6. – С. 76–79.
73. Ремизова В.М. Пеностекло – теплоизоляционный материал для строительства / В.М. Ремизова, А.А. Сидорук // Университетская наука. – 2016. – № 1. – С. 76–78.
74. Родин А.И. Влияние алюмосиликатов на свойства пористой стеклокерамики из кремнистых пород / А.И. Родин, А.А. Ермаков, П.И. Абрашин, В.Т. Ерофеев // Строительство и реконструкция. – 2022. – № 3(101). – С. 119–130. DOI: 10.33979/2073-7416-2022-101-3-119-130.
75. Родин А.И. Пористая стеклокерамика из опоки, кальцинированной соды и корректирующих добавок / А.И. Родин, А.А. Ермаков, В.М. Кяшкин, А.М. Асташов, Д.А. Буянкин // Строительство и реконструкция. – 2024. – № 3(113). – С. 123–134. DOI: 10.33979/2073-7416-2024-113-3-123-134.
76. Родин А.И. Структура и свойства пористой стеклокерамики из шихты на основе кремнистых пород, модифицированной бокситами / А.И. Родин, А.А. Ермаков, В.Т. Ерофеев // Региональная архитектура и строительство. – 2022. – № 2(51). – С. 5–16. DOI: 10.54734/20722958\_2022\_2\_5.
77. Селяев В.П. Кинетический анализ химического сопротивления наполненных цементных композитов действию минеральных кислот / В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина, А.А. Седова // Эксперт: теория и практика. – 2023. – № 2(21). – С. 68–74. DOI: 10.51608/26867818\_2023\_2\_68.

78. Семейных Н.С. Анализ использования различных сырьевых компонентов в производстве гранулированного пеностекла / Н.С. Семейных, Г.В. Сопегин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. – 2017. – Т. 8, № 1. – С. 60–74. DOI: 10.15593/2224-9826/2017.1.05.
79. Смирнов В.Ф. Экологические аспекты биокоррозии и повышение биостойкости строительных материалов / В.Ф. Смирнов, Д.А. Светлов, М.М. Зоткина, Д.Д. Светлов, М.Е. Бажанова, М.В. Вильдяева, Е.А. Захарова // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. – 2021. – № 4. – С. 14–26. DOI: 10.25686/2542-114X.2021.4.14.
80. Сопегин Г.В. Анализ существующих технологических решений производства пеностекла / Г.В. Сопегин, Д.Ч. Рустамова, С.М. Федосеев // Вестник МГСУ. – 2019. – Т. 14, № 12. – С. 1584–1609. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.12.1584-1609.
81. Сопегин Г.В. Анализ существующих технологических решений производства пеностекла / Г.В. Сопегин, Д.Ч. Рустамова, С.М. Федосеев // Вестник МГСУ. – 2019. – Т. 14, № 12. – С. 1584–1609. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.12.1584-1609.
82. Сосунов Е.Г. Пеностекло. На пути из прошлого в будущее / Е.Г. Сосунов // Архитектура и строительство. – 2004. – № 5. – С. 110–111.
83. Спиридонов Ю.А. Проблемы получения пеностекла / Ю.А. Спиридонов, Л.А. Орлова // Стекло и керамика. – 2003. – № 10. – С. 10–11.
84. Суворова О.В. Использование отходов и побочных продуктов переработки апатито-нефелиновых и эвдиалитовых руд для получения теплоизоляционных пеностеклокристаллических материалов / О.В. Суворова, Н.К. Манакова // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. – 2017. – Т. 20, № 1–2. – С. 189–196. DOI: 10.21443/1560-9278-2017-20-1/2-189-196.

85. Суворова О.В. Утилизация горнопромышленных отходов Кольского полуострова с получением гранулированного пористого материала / О.В. Суворова, Н.К. Манакова // Экология промышленного производства. – 2014. – № 1(85). – С. 2–5.
86. Терещенко И.М. Состояние и перспективы развития производства стекловидных вспененных теплоизоляционных материалов / И.М. Терещенко, О.Б. Дормешкин, А.П. Кравчук, Б.П. Жих // Стекло и керамика. – 2017. – № 6. – С. 29–32.
87. Травуш В.И. Биологическая стойкость цементных композитов / В.И. Травуш, Н.И. Карпенко, В.Т. Ерофеев, А.И. Родин, В.Ф. Смирнов, Н.Г. Родина // Гидротехническое строительство. – 2017. – № 8. – С. 13–19.
88. Цыремпилов А.Д. Снижение энергозатрат при производстве пеностекла / А.Д. Цыремпилов, Ю.С. Алексеев, Ч.С. Лайдабон // Строительные материалы. – 1998. – № 3. – С. 20–21.
89. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г.Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
90. Чумаченко Н.Г. Роль шлифовального шлама в процессе кристаллизации стекла / Н.Г. Чумаченко, В.В. Тюрников, В.П. Попов // Градостроительство и архитектура. – 2023. – Т. 13, № 2(51). – С. 85–89. DOI: 10.17673/Vestnik.2023.02.12.
91. Шашкеев К.А. Пористые звукопоглощающие материалы (обзор) / К.А. Шашкеев, Е.М. Шульдешов, О.В. Попков, И.Д. Краев, Г.Ю. Юрков // Труды ВИАМ. – 2016. – № 6(42). – С. 46–54. DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-6-6-6.
92. Шилл Ф. Пеностекло / Ф. Шилл. – М.: Стройиздат, 1965. – 307 с.
93. Шишкин А.Ю. Фунгицидная активность сложного оксида тяжелых металлов в условиях темноты и действия видимого света / А.Ю. Шишкин, В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова, Н.А. Аникина, Д.Г. Фукина, А.В. Корягин, Е.В. Сулейманов // Успехи медицинской микологии. – 2022. – Т. 23. – С. 237–239.

94. Яценко Е.А. Ресурсосберегающая технология теплоизоляционно-декоративного стеклокомпозиционного материала на основе золошлаковых отходов / Е.А. Яценко, А.П. Зубехин, В.А. Смолий, И.С. Грушко, А.С. Косарев, Б.М. Гольцман // *Стекло и керамика*. – 2015. – № 6. – С. 34–38.
95. Яценко Е.А. Физико-химические свойства и структура пеношлакостекла на основе отходов ТЭС / Е.А. Яценко, В.А. Смолий, А.С. Косарев, Е.Б. Дзюба, И.С. Грушко, Б.М. Гольцман // *Стекло и керамика*. – 2013. – № 1. – С. 3–6.
96. Abdel-Hameed S.A.M. Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the  $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO}$  system from raw materials / S.A.M. Abdel-Hameed, A.A. Elkheshen // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 29(3). – P. 265–269. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00114-1.
97. Almasri K.A. Effect of sintering temperature on physical, structural and optical properties of wollastonite based glass-ceramic derived from waste soda lime silica glasses / K.A. Almasri, H.A.A. Sidek, K.A. Matori, M.H.M. Zaid // *Results in Physics*. – 2017. – Vol. 7. – P. 2242–2247. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.04.022.
98. Bagani M. Nepheline syenite as an alternative source for aluminum production / M. Bagani, E. Balomenos, D. Panias // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11(7). – Article No. 734. DOI: 10.3390/min11070734.
99. Bai J. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash / J. Bai, X. Yang, S. Xu, W. Jing, J. Yang // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 136. – P. 52–54. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.07.028.
100. Bogatyreva E.V. Estimation criteria for chemical resistance of minerals / E.V. Bogatyreva // *Journal of Mining Science*. – 2013. – Vol. 49. – P. 138–152. DOI: 10.1134/S1062739149010176.
101. Chen X. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent / X. Chen, A. Lu, G. Qu // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, No. 2. – P. 1923–1929. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.08.042.
102. Chernykh T.N. Temperature reduction during brucite-based magnesia cement production / T.N. Chernykh, A.A. Orlov, L.Y. Kramar, B.Y. Trofimov,

- A.V. Perminov // Magazine of Civil Engineering. – 2013. – Vol. 38. – P. 29–35. DOI: 10.5862/MCE.38.4.
103. Costa F.P.D. Microstructure and physico-mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped sustainable glass-ceramic foams / F.P.D. Costa, C.R.D.S. Morais, H.C. Pinto, A.M. Rodrigues // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 256. – Article No. 123612. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123612.
104. Dal Pozzo A. CO<sub>2</sub> Uptake and Cyclic Stability of MgO-Based CO<sub>2</sub> Sorbents Promoted with Alkali Metal Nitrates and Their Eutectic Mixtures / A. Dal Pozzo, A. Armutlulu, M. Rekhtina, P.M. Abdala, C.R. Müller // ACS Appl. Energy Mater. – 2019. – Vol. 2. – P. 1295–1307. DOI: 10.1021/acsaem.8b01852.
105. Ding L. Preparation and characterization of glass-ceramic foams from blast furnace slag and waste glass / L. Ding, W. Ning, Q. Wang D. Shi, L. Luo // Materials Letters. – 2015. – Vol. 141. – P. 327–329. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.11.122.
106. Dunstan M.T. CO<sub>2</sub> Capture at Medium to High Temperature Using Solid Oxide-Based Sorbents: Fundamental Aspects, Mechanistic Insights, and Recent Advances / M.T. Dunstan, F. Donat, A.H. Bork, C.P. Grey, C.R. Müller // Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 121(20). DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00100.
107. Erofeev V.T. Structure, composition and properties of geopolymers from mineral wool waste / V.T. Erofeev, A.I. Rodin, V.V. Yakunin, M.N. Tuvin // Magazine of Civil Engineering. – 2019. – No. 6(90). – P. 3–14. – DOI 10.18720/MCE.90.1.
108. Erofeev V.T. The formation mechanism of the porous structure of glass ceramics from siliceous rock / V.T. Erofeev, A.I. Rodin, V.S. Bochkin, A.A. Ermakov // Magazine of Civil Engineering. – 2020. – No. 8 (100). – Article No. A6. DOI: 10.18720/MCE.100.6.
109. Fernandes H.R. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents / H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35, No. 1. – P. 229–235. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2007.10.019.
110. Fernandes H.R. Production and characterization of glass ceramic foams from recycled raw materials / H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira //

- Advances in Applied Ceramics. – 2009. – Vol.108, No. 1. – P. 9–13. DOI: 10.1179/174367509X344971.
111. Fernandes H.R. The use of egg shells to produce cathode ray tube glass foams / H.R. Fernandes, A.N. Maria, B. Luisa; L. Isabella; M.J. Pascual; J.M.F. Ferreira // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 9071–9078. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.05.002.
112. Guo H.W. Preparation of high strength foam glass-ceramics from waste cathode ray tube / H.W. Guo, Y.X. Gong, S.Y. Gao // Materials Letters. – 2010. – Vol. 64. – P. 997–999. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.02.006.
113. Guo Y. Novel glass ceramic foams materials based on red mud / Y. Guo, Y. Zhangn, H. Huangn, K. Meng, K. Hu, P. Hu, X. Wang, Z. Zhang, X. Meng // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40(5). – P. 6677–6683. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.11.128.
114. Harada T. Alkali Metal Nitrate-Promoted High-Capacity MgO Adsorbents for Regenerable CO<sub>2</sub> Capture at Moderate Temperatures / T. Harada, F. Simeon, E.Z. Hamad, T.A. Hatton // Chemistry of Materials. – 2015. – Vol. 27(6). – P. 1943–1949. DOI: 10.1021/cm503295g.
115. Ivanov K.S. Optimization of the structure and properties of foam-glass ceramics / K.S. Ivanov // Magazine of Civil Engineering. – 2019. – Vol. 89(5). – P. 52–60. DOI: 10.18720/MCE.89.5.
116. Jia, R., Deng, L., Yun, F., Li, H., Zhang, X., Jia, X. Effects of SiO<sub>2</sub>/CaO ratio on viscosity, structure, and mechanical properties of blast furnace slag glass ceramics. Materials Chemistry and Physics. 2019. No. 233. Pp. 155–162. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.05.065.
117. Kahlenberg V. Devitrite (Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>) – structural, spectroscopic and computational investigations on a crystalline impurity phase in industrial soda-lime glasses / V. Kahlenberg, D. Girtler, E. Arroyabe, R. Kaindl, D.M. Többens // Mineralogy and Petrology. – 2010. – Vol. 100. – P. 1–9. DOI: 10.1007/s00710-010-0116-8.

118. Kalinkin A.M. Chemical interaction of calcium oxide and calcium hydroxide with CO<sub>2</sub> during mechanical activation / A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina, O.A. Zalkind, T.I. Makarova // *Inorganic Materials*. – 2005. – Vol. 41, No. 10. – P. 1073–1079. DOI: 10.1007/s10789-005-0263-1.
119. Kalinkin A.M. Mechanochemical interaction of alkali metal metasilicates with carbon dioxide: 1. Absorption of CO<sub>2</sub> and phase formation / A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina, O.A. Zalkind, T.I. Makarova // *Colloid Journal*. – 2008. – Vol. 70(1). – P. 33–41. DOI: 10.1007/s10595-008-1006-1.
120. Kang M. Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on the crystallization mechanism and properties of diopside/anorthite hybrid glass-ceramics for LED packaging materials / M. Kang, S. Kang // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – Vol. 326(1). – P. 124–127. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.01.081.
121. Kazantseva L.K. Chemical processes during energy-saving preparation of lightweight ceramics / L.K. Kazantseva, S.V. Rashchenko // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 97(6). – P. 1743–1749. DOI: 10.1111/jace.12980.
122. Kazantseva L.K. Optimization of porous heat-insulating ceramics manufacturing from zeolitic rocks / L.K. Kazantseva, S.V. Rashchenko // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42(16). – P. 19250–19256. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.091.
123. Kazantseva L.K. Preparation of Sound-Insulating Lightweight Ceramics from Aluminosilicate Rocks with High CaCO<sub>3</sub> Content / L.K. Kazantseva, T.Z. Lygina, S.V. Rashchenko, D.S. Tsyplakov // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 98(7). – P. 2047–2051. DOI: 10.1111/jace.13581.
124. Keyvani N. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on crystallization behavior, microstructure, and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO glass-ceramics / N. Keyvani, V.K. Marghussian, H.R. Rezaie, M. Kord // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2011. – Vol. 8(1). – P. 203–213. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02428.x.

125. Kim E.S. Thermal properties of CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glass–ceramics with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / E.S. Kim, W.J. Yeo // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38(1). – P. S547–S550. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.05.074.
126. König J. Application of foaming agent-oxidizing agent couples to foamed-glass formation / J. König, R.R. Petersen, N. Iversen, Y. Yue // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – No. 553. – P. 120469. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120469.
127. König J. Synthesis and properties of open- and closed-porous foamed glass with a low density / J. König, A. Lopez-Gil, P. Cimavilla-Roman, M.A. Rodriguez-Perez, R.R. Petersen, M.B. Østergaard, N. Iversen, Y. Yue, M. Spreitzer // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 247. – 118574. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118574/.
128. Kruszewski Ł. Mineralogical, geochemical, and rock mechanic characteristics of zeolite-bearing rocks of the hatrurim basin, israel / Ł. Kruszewski, V. Palchik, Y. Vapnik, K. Nowak, K. Banasik, I. Galuskina // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11, No. 10. DOI: 10.3390/min11101062.
129. Kyaw Oo D'Amore G. Innovative thermal and acoustic insulation foam from recycled waste glass powder / G. Kyaw Oo D'Amore, M. Caniato, A. Travan, G. Turco, L. Marsich, A. Ferluga, C. Schmid // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – No. 165. – P. 1306–1315. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.214.
130. Li Y. Effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of ceramics from steel slag / Y. Li, L.-H. Zhao, Y.-K. Wang, D.-Q. Cang // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2018. – Vol. 25(4). – P. 413–419. DOI: 10.1007/s12613-018-1586-7.
131. Liu T. Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from lead-zinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties / T. Liu, X. Li, L. Guan, P. Liu, T. Wu, Z. Li, A. Lu // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42(1). – P. 1733–1739. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.09.131.
132. Liu Z.B. Effect of (CaO+MgO)/SiO<sub>2</sub> ratio on crystallisation and properties of slag glass-ceramics / Z.B. Liu, Y.B. Zong, H.Y. Ma, W.B. Dai, S.H. Li // *Advances in*

- Applied Ceramics. – 2014. – Vol. 113(7). – P. 411–418. DOI: 10.1179/1743676114Y.0000000187.
133. Lu Z. Effect of MgO addition on sinterability, crystallization kinetics, and flexural strength of glass-ceramics from waste materials / Z. Lu, J. Lu, X. Li, G. Shao // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42(2). – P. 3452–3459. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.10.142.
134. Ma J. Effect of MgO addition on the crystallization and in vitro bioactivity of glass ceramics in the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system / J. Ma, C.Z. Chen, D.G. Wang, X. Shao, C.Z. Wang, H.M. Zhang // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38(8). – P. 6677–6684. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.05.056.
135. McClane D.L. Nepheline crystallization and the residual glass composition: Understanding waste glass durability / D.L. McClane, J.W. Amoroso, K.M. Fox, M.C. Hsieh, M.R. Kesterson, A.A. Kruger // International Journal of Applied Glass Science. – 2020. – Vol. 11(4). – P. 649–659. DOI: 10.1111/ijag.15418.
136. Mueller A. Characteristics of lightweight aggregates from primary and recycled raw materials / A. Mueller, S.N. Sokolova, V.I. Vereshagin // Construction and Building Materials. – 2008. – No. 22. – P. 703–712. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.06.009.
137. Piscicella P. Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes / P. Piscicella, S. Crisucci, A. Karamanov, M. Pelino // Waste Management. – 2001. – Vol. 21(1). – P. 1–9. DOI: 10.1016/S0956-053X(00)00077-5.
138. Qiao Y. Alkali Nitrates Molten Salt Modified Commercial MgO for Intermediate-Temperature CO<sub>2</sub> Capture: Optimization of the Li/Na/K Ratio / Y. Qiao, J. Wang, Y. Zhang, W. Gao, T. Harada, L. Huang, T.A. Hatton, Q. Wang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Vol. 56(6). P. 1509–1517. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04793/
139. Rekhtina M. Effect of molten sodium nitrate on the decomposition pathways of hydrated magnesium hydroxycarbonate to magnesium oxide probed by in situ total scattering / M. Rekhtina, A. Dal Pozzo, D. Stoian, A. Armutlulu, F. Donat,

- M.V. Blanco, Z.-J. Wang, M.-G. Willinger, A. Fedorov, P.M. Abdala, C.R. Muller // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12. – P. 16462–16473. DOI: 10.1039/d0nr01760d.
140. Ren X.-Z. Effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on microstructure and mechanical properties of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system / X.-Z. Ren, W. Zhang, Y. Zhang, P.-X. Zhang, J.-H. Liu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. – 2015. – Vol. 25(1). – P. 137–145. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63588-9.
141. Rodin A. Effect of chlorides content on the structure and properties of porous glass ceramics obtained from siliceous rock / A. Rodin, A. Ermakov, I. Erofeeva, V. Erofeev // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 9. – 3268. DOI: 10.3390/ma15093268.
142. Rodin A. Porous glass ceramics from siliceous rocks with high operating temperature / A. Rodin, A. Ermakov, V. Kyashkin, N. Rodina, V. Erofeev // *Magazine of Civil Engineering*. – 2022. – No. 8(116). – Article No. 11615C. DOI: 10.34910/MCE.116.15.
143. Rodin A.I. Processes of foaming and formation of the structure of porous glass ceramics from siliceous rocks / A.I. Rodin, A.A. Ermakov, V.M. Kyashkin, N.G. Rodina, V.T. Erofeev // *Magazine of Civil Engineering*. – 2023. – Vol. 121(5). – 12109. DOI: 10.34910/MCE.121.9.
144. Rodin A.I. Structure and properties of porous glass ceramics from siliceous rocks with the addition of Mg(OH)<sub>2</sub> / A.I. Rodin, A.A. Ermakov, I.V. Erofeeva, V.T. Erofeev // *Materials physics and mechanics*. – 2023. – Vol. 51, No. 5. – P. 127–141. DOI: 10.18149/MPM.5152023\_13.
145. Sanjurjo-Sánchez J. Biomineral deposits and coatings on stone monuments as biodeterioration fingerprints / J. Sanjurjo-Sánchez, C. Alves, M. Freire-Lista David // *Science of The Total Environment*. – 2024. – Vol. 912. – 168846. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168846.
146. Tang B. Preparation of glassceramic foams from the municipal solid waste slag produced by plasma gasification process / B. Tang, J. Lin, S. Qian, J. Wang, S. Zhang // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 128, No. 10. – P. 68–70. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.04.097.

147. Türk T. Extraction of potassium from feldspar by roasting with  $\text{CaCl}_2$  obtained from the acidic leaching of wollastonite-calcite ore / T. Türk, Z. Üçerler, F. Burat, G. Bulut, M.O. Kangal // Minerals. – 2021. – Vol. 11(12). – Article No. 1369. DOI: 10.3390/min11121369.
148. Wang H. Effects of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  on the properties of foam glass from waste glass and titania-bearing blast furnace slag / H. Wang, K. Feng, Y. Zhou, Q. Sun, H. Shi // Materials Letters. – 2014. – Vol. 132. – P. 176–178. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.06.018.
149. Wieczorek-Ciurowa K. Influence of foreign materials upon the thermal decomposition of dolomite, calcite and magnesite part I. Influence of sodium chloride / K. Wieczorek-Ciurowa, J. Paulik, F. Paulik // Thermochemica Acta. – Vol. 38(2). – P. 157–164. DOI: 10.1016/0040-6031(80)87056-0.
150. Xi C. Preparation of glass-ceramic foams using extracted titanium tailing and glass waste as raw materials / C. Xi, F. Zheng, J. Xu, W. Yang, Y. Peng, Y. Li, P. Li, Q. Zhen, S. Bashir, J.L. Liu // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 190. – P. 896–909. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.170.
151. Yang S. Recycling of waste glass in cement mortars: Mechanical properties under high temperature loading / S. Yang, J.-X. Lu, C.S. Poon // Resources, Conservation and Recycling. – 2021. – No. 174. – Article No. 105831. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105831.
152. Yang Z. Effect of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag / Z. Yang, Q. Lin, S. Lu, Y. He, G. Liao, Y. Ke // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40(5). – P. 7297–7305. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.12.071.
153. Yatsenko E.A. Peculiarities of foam glass synthesis from natural silica-containing raw materials / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, L.V. Klimova, L.A. Yatsenko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – No. 142. – P. 119–127. DOI: 10.1007/s10973-020-10015-3.
154. Yuan W. Innovated application of mechanical activation to separate lead from scrap cathode ray tube funnel glass / W. Yuan, J. Li, Q. Zhang, F. Saito // Environmental

- Science and Technology. – 2012. – Vol. 46(7). – P. 4109–4114. DOI: 10.1021/es204387a.
155. Yuan W. Lead recovery from cathode ray tube funnel glass with mechanical activation / W. Yuan, J. Li, Q. Zhang, F. Saito, B. Yang // Journal of the Air and Waste Management Association. – 2013. – Vol. 63(1). – P. 2–10. DOI: 10.1080/10962247.2012.711796.
156. Zhang K. Phase Transfer-Catalyzed Fast CO<sub>2</sub> Absorption by MgO-Based Absorbents with High Cycling Capacity / K. Zhang, X.S. Li, W.Z. Li, A. Rohatgi, Y. Duan, P. Singh, L. Li, D.L. King // Advanced Materials Interfaces. – 2014. – Vol. 1. – 1400030. DOI: 10.1002/admi.201400030.
157. Zhang Q. Preparation of high strength glass ceramic foams from waste cathode ray tube and germanium tailings / Q. Zhang, F. He, H. Shu, Y. Qiao, S. Mei, M. Jin, J. Xie // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 111. – P. 105–110. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.01.036.
158. Zhou M. Effect of the CaO content and decomposition of calcium-containing minerals on properties and microstructure of ceramic foams from fly ash / M. Zhou, X. Ge, H. Wang, L. Chen, X. Chen // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43(12). – P. 9451–9457. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.04.122.
159. Zhu M. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass / M. Zhu, R. Ji, Z. Li, H. Wang, L. Liu, Z. Zhang // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 112. P. 398–405. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.183.

**Документы, подтверждающие получение результатов диссертационной  
работы в рамках НИР**

Грант РФФИ грант РФФИ № 18-73-00213



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.П. ОГАРЁВА»  
(ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»)

## П Р И К А З

25.07.2019

№ 2748-л

г. Саранск

## О назначении исполнителя фундаментальной НИР г/б 36-18

Для выполнения фундаментальной НИР г/б 36-18 «Разработка и внедрение энергоэффективных экологически чистых строительных материалов на основе кремнеземсодержащих пород и добавок отечественного производства за один нагрев исходного сырья, стойких в условиях агрессивного воздействия химических и биологических сред, повышенных температур и переменной влажности» считать назначенным с 1 июля 2019 г. исполнителем темы Ермакова Анатолия Анатольевича – магистранта второго года обучения кафедры строительных материалов и технологий архитектурно-строительного факультета на период выполнения темы.

Проректор по научной работе

П.В. Сенин

Грант РФФ № 21-79-10422



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.П. ОГАРЁВА»  
(ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»)

**П Р И К А З**

03.08.2021

№ 2782-л

г. Саранск

**О назначении руководителя и исполнителей по фундаментальной НИР  
г/б 27-21 и предоставлении научному коллективу помещения  
и доступа к имеющейся экспериментальной базе**

Для выполнения фундаментальной НИР г/б 27-21 «Разработка и внедрение энергоэффективных экологически чистых строительных материалов с высокой максимальной температурой эксплуатации, термической и химической стойкостью, полученных на основе кремнистых и карбонатных пород и добавок отечественного производства за один нагрев исходного сырья» (грант РФФ №21-79-10422) приказываю:

## §1

1. Назначить с 29 июля 2021 года на период выполнения темы:
  - Родина Александра Ивановича – доцента кафедры строительных материалов и технологий Архитектурно-строительного факультета – руководителем темы;
  - Ермакова Анатолия Анатольевича – аспиранта первого года обучения кафедры строительных материалов и технологий Архитектурно-строительного факультета – основным исполнителем темы;
  - Кяшкина Владимира Михайловича – доцента кафедры физики твердого тела Института физики и химии – исполнителем темы;
  - Ерофееву Ирину Владимировну – инженера кафедры инженерной и компьютерной графики Архитектурно-строительного факультета – исполнителем темы;
  - Родину Наталью Геннадьевну – главного специалиста-эксперта группы капитального строительства и ремонта ОПФР по Республике Мордовия - исполнителем темы;
  - Абрашина Павла Ивановича – бакалавра 3-го года обучения Факультета математики и информационных технологий – исполнителем темы.
2. Ответственным за табельный учет назначить Родина А.И., доцента кафедры строительных материалов и технологий Архитектурно-строительного факультета.

2

§2

1. Предоставить научному коллективу с 29 июля 2021 года на период выполнения темы помещения №104 и №109 в 5 корпусе ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва».

2. Предоставить научному коллективу с 29 июля 2021 года на период выполнения темы доступ к оборудованию и имеющейся экспериментальной базе Лаборатории рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения и Центра коллективного пользования «Материаловедение» ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва».

3. Контроль за исполнением приказа возложить на начальника Управления научных исследований ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» Давыдкина А.М.

Проректор по научной работе



П.В. Сенин

# Грант Фонда содействия инновациям № 18310ГУ/2023

0086647: Ермаков Анатолий Анатольевич  
Республика Мордовия - 2022

## ДОГОВОР (СОГЛАШЕНИЕ) № 18310ГУ/2023 о предоставлении гранта на выполнение научно-исследовательских работ и оценку перспектив коммерческого использования результатов в рамках реализации инновационного проекта

г. Москва

27 июля 2023 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям), далее именуемое «Фонд», в лице заместителя генерального директора Антропова Алексея Петровича, действующего на основании доверенности от 01.03.2023 г. с одной стороны, и гражданин Российской Федерации Ермаков Анатолий Анатольевич, далее именуемый «Грантополучатель», с другой стороны, совместно именуемые в дальнейшем «Стороны», заключили настоящий Договор (Соглашение), именуемый в дальнейшем «Соглашение», о нижеследующем:

### 1. Предмет Соглашения

1.1. Фонд выделяет денежные средства (далее – «Грант») на условиях, указанных в настоящем Соглашении, для финансирования выполнения научно-исследовательских работ (НИР) и оценки перспектив коммерческого использования результатов НИР (далее – «Работы») по теме «Разработка пористых стеклокерамических материалов на основе кремнеземсодержащих пород посредством модифицирования шихты алюмосиликатными составляющими» победителя конкурса «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК»).

1.2. Грантополучатель принимает Грант от Фонда на реализацию Соглашения и выполняет Работы.

1.3. Основанием для заключения Соглашения на выполнение данной работы является: Протокол заседания дирекции Фонда содействия инновациям № 5 от 19 июня 2023 г.

1.4. Исполнение Соглашения осуществляется за счет бюджетных ассигнований в виде субсидий, предоставляемых из средств Федерального бюджета, на основании Федерального закона Российской Федерации о федеральном бюджете на соответствующий финансовый год.

1.5. Итогом сотрудничества Сторон по Соглашению должны стать научно-технические результаты, заявленные Грантополучателем в Заявке при подаче документов на участие в Конкурсе, проводимом Фондом.

1.6. Предусмотренные Соглашением Работы выполняются Грантополучателем в соответствии с техническим заданием (Приложение №1) и календарным планом (Приложение №2), являющимися неотъемлемой частью Соглашения.

### 2. Сроки исполнения Работ

2.1. Грантополучатель обязуется в течение 12 месяцев со дня подписания Соглашения выполнить Работы и представить в Фонд документы, подтверждающие выполнение вышеуказанных Работ.

2.2. Содержание и сроки выполнения основных этапов Работ определяются календарным планом (Приложение №2), являющимся неотъемлемой частью Соглашения.



**Общество с ограниченной ответственностью «КЕВОД»**  
(ООО «КЕВОД»)

**ПРИКАЗ**

12 ноября 2024 года

№ 1-НИР

О назначении руководителя и исполнителей  
по Договору № 5260ГС1/101600 от 12 ноября 2024 года

Для выполнения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР) по теме: «Разработка рецептур, опытной технологии получения, методов испытания и изготовление опытного вспучивающегося компонента на основе кремнистых пород» (Проект № 101600, заявка №С1-417654 в рамках реализации проекта «Разработка рецептур и двухстадийной технологии производства пористой стеклокерамики на основе кремнистых пород») приказываю:

1. Назначить с 12 ноября 2024 года на период выполнения проекта:  
– Родина Александра Ивановича – директора ООО «КЕВОД» – научным руководителем проекта;  
– Ермакова Анатолия Анатольевича – научного сотрудника ООО «КЕВОД» – основным исполнителем проекта.
2. Ответственным за табельный учет назначить Родина А.И., директора ООО «КЕВОД».
3. Предоставить научному коллективу с 12 ноября 2024 года на период выполнения проекта доступ к оборудованию и имеющейся экспериментальной базе ООО «КЕВОД».
4. Контроль за исполнением приказа оставляю за собой.

Директор

А.И. Родин

С приказом ознакомлен \_\_\_\_\_  
«12» ноября 2024 г.

А.И. Родин

С приказом ознакомлен \_\_\_\_\_  
«12» ноября 2024 г.

А.А. Ермаков

**Акты внедрения**

## Справка № 1 о внедрении результатов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной работе  
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»  
кандидат технических наук

А.И. Лысяков

2025 г.

## СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы  
«Пористые стеклокерамические строительные материалы на основе  
цеолитсодержащих и кремнистых пород»  
(автор Ермаков А.А.)

Результаты диссертационной работы «Пористые стеклокерамические строительные материалы на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород» (автор Ермаков А.А.) были использованы при выпуске партии образцов пористой стеклокерамики (2 м<sup>3</sup>) в форме блока размерами 510×200×250 мм и в форме плиты размерами 510×510×100 мм, с использованием лабораторного оборудования кафедры строительных материалов и технологий Института архитектуры и строительства ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» (г. Саранск, ул. Советская, 24, ауд. 116).

Цеолитсодержащую породу фракции 0–5 мм и влажностью не более 2 % совместно размалывали с содой кальцинированной технической и хлоридом калия в лабораторной вибромельнице «МВ-20-ЭКС» в течение 1,5 часов. Полученную шихту засыпали в металлические формы размером 550×550×250 мм. Формы, заполненные шихтой, обжигали в муфельной печи КЭП-Z384K/1100T6-N по следующей программе: нагрев до температуры +600 °С со скоростью – 1 °С/мин, выдержка при температуре +600 °С в течение 4 часов, нагрев до температуры равной +800 °С со скоростью – 1 °С/мин, выдержка при температуре +800 °С в течение 1 часа. После обжига формы с материалом остывали вместе с печью до температуры не более +50 °С. Затем готовый материал извлекали из форм, распиливали на блоки и плиты соответствующих размеров. Готовые блоки отправляли в лабораторию на испытания.

Состав шихты приведен в таблице 1.

Таблица 1

Компоненты	Расход компонентов, % по массе
Цеолитсодержащая порода	80,5
Сода кальцинированная	19
Хлористый калий	0,5

Цеолитсодержащая порода следующего химического состава: SiO<sub>2</sub> – 67,9%, CaO – 7,7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,6%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,0%, K<sub>2</sub>O – 1,6%, MgO – 1,1%, TiO<sub>2</sub> – 0,3%, Na<sub>2</sub>O – 0,2%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,2%, SO<sub>3</sub> – 0,1%, ППП – 11,2%. Минералогический состав породы следующий: кристобалит (SiO<sub>2</sub>) – 21,1 %, гейландит ((Ca,Sr,K<sub>2</sub>,Na<sub>2</sub>)[Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>]·5H<sub>2</sub>O) – 19,2 %, мусковит (KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>) – 14,4 %, кальцит (CaCO<sub>3</sub>) – 12,8 %, кварц (SiO<sub>2</sub>) – 10,8 %, тридимит (SiO<sub>2</sub>) – 1,7 %, аморфная фаза – 20,0 %.

Кальцинированная сода >99 % состоит из основного вещества Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а хлорид калия >97 % состоит из основного вещества KCl.

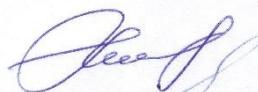
Физико-технические характеристики образцов пористой стеклокерамики, определенные в лабораторных условиях, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование показателя	Значение
Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	245
Предел прочности при сжатии, МПа	3,8
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	0,065
Максимальная температура применения, °С	+850

По многим физико-механическим и теплофизическим свойствам полученные материалы не уступают известным аналогам.

Зав. кафедрой  
строительных материалов технологий  
канд. техн. наук, доцент



А.Д. Богатов

Доцент кафедры  
строительных материалов технологий  
канд. техн. наук, доцент



А.И. Родин

Преподаватель кафедры  
строительных материалов и технологий



А.А. Ермаков

## Справка № 2 о внедрении результатов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»

кандидат технических наук

А.И. Лысяков

09 2025 г.

## СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы  
 «Пористые стеклокерамические строительные материалы на основе  
 цеолитсодержащих и кремнистых пород»  
 (автор Ермаков А.А.) в учебный процесс

Результаты диссертационной работы «Пористые стеклокерамические строительные материалы на основе цеолитсодержащих и кремнистых пород» (автор Ермаков А.А.) используется в учебном процессе Института архитектуры и строительства ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», при подготовке аспирантов по направлению 08.06.01 Техника и технологии строительства.

На основе результатов диссертационной работы подготовлен лекционный материал по теме «Энергоэффективные экологически чистые строительные материалы с высокой максимальной температурой эксплуатации, термической и химической стойкостью, полученные на основе цеолитсодержащих, кремнистых пород и добавок отечественного производства за один нагрев исходного сырья», который включен в программу преподавания дисциплины «Строительные материалы и изделия» (направление подготовки 08.06.01 Техника и технологии строительства) в раздел: «Строительная керамика».

Зав. кафедрой  
 строительных материалов технологий  
 канд. техн. наук, доцент

А.Д. Богатов

Доцент кафедры  
 строительных материалов технологий  
 канд. техн. наук, доцент

А.И. Родин

Преподаватель кафедры  
 строительных материалов технологий

А.А. Ермаков

## Акт внедрения ООО «Ост Клинкер»

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Ост Клинкер»

Н.Н. Крысин

«9» сентября 2025 г.

АКТ

**о внедрении результатов диссертационной работы  
«Пористые стеклокерамические строительные материалы на основе  
цеолитсодержащих и кремнистых пород»  
(автор Ермаков А.А.)**

Мы, нижеподписавшиеся – главный инженер ООО «Ост Клинкер» Карелов А.В.; заведующий кафедрой строительных материалов и технологий ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева» к.т.н., доцент Богатов А.Д.; доцент кафедры строительных материалов и технологий ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева» к.т.н., доцент Родин А.И.; соискатель ученой степени кандидата технических наук, преподаватель кафедры строительных материалов и технологий ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева» Ермаков А.А., составили настоящий акт о том, что на ООО «Ост Клинкер» в с. Ельники Республики Мордовия в феврале 2025 года выпущена опытная партия мелкоштучных блоков из пористого стеклокерамического материала.

Блоки из пористого стеклокерамического материала изготавливались по технологии, описанной в диссертационной работе Ермакова А.А. и в патенте на изобретение № 2836963.

Цеолитсодержащую породу, высушенную до влажности не более 2 % в промышленном сушильном шкафу «ПРО ШС 35/250-1000», раздробленную в щековой дробилке «ЩД б» до фракции 0–5 мм, совместно размалывали с содой кальцинированной технической и хлористым калием в вибромельнице «МВ-20-ЭКС» в течении 1,5 часов. Полученную шихту засыпали в металлические формы размером 550×550×250 мм и обжигали в камерной газовой печи для сушки и обжига керамических изделий «ТГРВ-400.460.235/1100Г» по следующему температурному режиму: нагрев до температуры 550 °С со скоростью – 1 °С/мин, выдержка при заданной температуре в течение 8 часов, нагрев до температуры равной 850 °С со скоростью – 1 °С/мин, выдержка при максимальной температуре в течение 1 часа. После обжига формы с материалом вместе с печью остывали до температуры не более +50 °С. Готовый материал извлекали из форм, распиливали на блоки и плиты соответствующих размеров и испытывали.

Состав шихты приведен в таблице 1.

Таблица 1

Компоненты	Расход компонентов, % по массе
Цеолитсодержащая порода	80,5
Сода кальцинированная техническая	19
Хлористый калий	0,5

Использовали цеолитсодержащую породу следующего химического и минералогического состава. Химический состав: SiO<sub>2</sub> – 67,86 %, CaO – 7,74 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,61 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,99 %, K<sub>2</sub>O – 1,56 %, MgO – 1,07 %, TiO<sub>2</sub> – 0,34 %, Na<sub>2</sub>O – 0,17 %, SO<sub>3</sub> – 0,06 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,15 %. ППП – 11,32 %. Минералогический состав: опал-кристобалит-тридимитовая фаза (SiO<sub>2</sub>) – 20,5 %, гейландит ((Ca,Sr,K<sub>2</sub>,Na<sub>2</sub>)[Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>]-5H<sub>2</sub>O) – 20,4 %, мусковит

( $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ ) – 13,1 %, кальцит ( $CaCO_3$ ) – 10,5 %, кварц ( $SiO_2$ ) – 15,5 %, аморфная фаза – 20,0 %.

Сода кальцинированная техническая марки Б по ГОСТ 5100–85. Химическая формула –  $Na_2CO_3$ . Массовая доля основного вещества  $\geq 99$  %.

Хлористый калий. Химическая формула –  $KCl$ . Массовая доля основного вещества  $\geq 97$  %.

Физико-технические характеристики мелкоштучных блоков пористой стеклокерамики определяли в лабораторных условиях в соответствии с:

- ГОСТ EN 1602–2011 для кажущейся плотности;
- ГОСТ EN 826–2011 для предела прочности при сжатии;
- ГОСТ 30256–94 для коэффициента теплопроводности;
- ГОСТ 5402.2–2000 для максимальной температуры применения;
- ГОСТ 25485–2019 для морозостойкости.

Результаты лабораторных испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование показателя	Значение
Кажущаяся плотность, $кг/м^3$	275
Предел прочности при сжатии, МПа	5
Коэффициент теплопроводности, $Вт/м \cdot ^\circ C$	0,073
Максимальная температура применения, $^\circ C$	+860
Пористость (открытая/закрытая), %	89 (32/57)
Морозостойкость, F	не менее 100

Описанная в диссертационной работе Ермакова А.А. и в патенте на изобретение № 2836963 технология позволяет получать мелкоштучные блоки из пористого стеклокерамического материала, удовлетворяющие требованиям действующей нормативной документации. По многим физико-механическим и теплофизическим свойствам полученные материалы не уступают известным аналогам.

Главный инженер ООО «Ост Клинкер»



А.В. Карелов

Заведующий кафедрой  
строительных материалов и технологий  
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева»,  
к.т.н., доцент



А.Д. Богатов

Доцент кафедры  
строительных материалов и технологий  
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева»,  
к.т.н., доцент



А.И. Родин

Соискатель ученой степени  
кандидата технических наук,  
преподаватель кафедры  
строительных материалов и технологий  
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева»



А.А. Ермаков

**Итоги участия в конкурсах**

Диплом победителя программы «УМНИК»

ФОНД СОДЕЙСТВИЯ  
ИННОВАЦИЯМ

**ДИПЛОМ**

победителя программы «УМНИК»

**Ермаков  
Анатолий Анатольевич**

**2022**



Генеральный директор  
С.Г. Поляков

A blue ink signature of S.G. Polyakov, written in a cursive style.

Диплом победителя в конкурсе «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года»



КОНКУРС  
«ЛУЧШИЙ ИННОВАЦИОННЫЙ ПРОЕКТ  
И ЛУЧШАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
РАЗРАБОТКА ГОДА»



# ДИПЛОМ

награждается

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»

за разработку

Пористая стеклокерамика из кремнистых пород с высокой температурой эксплуатации

в номинации

Лучший инновационный проект (разработка) в следующей области:  
- Новые материалы и технологии, химические продукты, эффективная добыча и глубокая переработка полезных ископаемых, углеводородного сырья

Председатель Конкурсной комиссии,  
академик МАНИПТ

С.П.Фалеев

Директор Северо-Западного центра  
экспертизы ФГБНУ НИИ РИНКЦЭ

Е.Н.Яковлева

Сопредседатель Конкурсной комиссии,  
генеральный директор ООО «ВО «РЕСТЭК»

Д.А.НИКИТИН

В рамках  
выставки:



Организатор:



При поддержке:



26–28 АПРЕЛЯ 2022  
Санкт-Петербург