

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»

На правах рукописи

СКИРДИН КИРИЛЛ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ОДНОСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТОГО
СТЕКЛОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ ЩЕЛОЧНЫМ АКТИВИРОВАНИЕМ**

2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор Казьмина О.В.

Томск - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. АНАЛИЗ НАУЧНЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОРИСТЫХ СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ	12
1.1 Пористые стеклокомпозиты на основе кремнеземсодержащего сырья.....	12
1.2 Анализ технологических решений получения пористых стеклокомпозитов по щелочной и бесщелочной технологии	19
1.3 Физико-химические процессы, протекающие при гидратации и щелочной активации композиций на основе кремнезёмистого сырья.....	25
1.4 Применение пористых стеклокомпозитов различной структуры и свойств	33
1.5 Постановка цели и задач исследования	42
2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ	44
2.1 Характеристика кремнеземистых материалов.....	44
2.2 Щелочной компонент и вспомогательные сырьевые материалы	51
2.3 Методы исследования основных характеристик материалов.....	54
2.4 Физико-химические методы анализа свойств стеклокомпозита и сырьевых материалов.....	57
2.4 Методология работы и структурно-методологическая схема исследований	60
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ГИДРОСИЛИКАТА НАТРИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ В СИЛИКАТЫ В КОМПОЗИЦИЯХ КРЕМНЕЗЕМИСТЫЙ КОМПОНЕНТ – ГИДРОКСИД НАТРИЯ.....	62
3.1 Обоснование составов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ в композициях маршалита с гидроксидом натрия для получения пористого стеклокомпозита	62
3.2 Активация физико-химических процессов, протекающих при вспенивании высокомодульных композиций, добавками микрокремнезема	78

3.3 Процессы образования кристаллогидратов гидросиликата натрия и трансформация в силикаты при нагревании в системе маршалит – микрокремнезем – гидроксид натрия – вода.....	87
3.3.1 Процессы образования кристаллогидратов гидросиликата натрия и их трансформация в силикаты при нагревании до 800 °С.....	87
3.3.2 Модель фазовых превращений в системе SiO ₂ – NaOH – H ₂ O при нагревании.....	98
3.3.3 Температурный режим получения пористого материала из композиции с микрокремнеземом.....	107
Выводы по главе.....	112
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ВСПЕНИВАНИЯ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА ...	114
4.1 Влияние оксида кальция на поведение композиции при нагревании	114
4.2 Физико-химические процессы, протекающие при вспенивании композиций с глицерином.....	125
4.3 Влияние на структуру и свойства стеклокомпозита комплексного газообразователя глицерин-жидкое стекло	128
4.4 Исследование процессов вспенивания при нагревании композиций.....	131
Выводы по главе.....	134
5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА.....	135
5.1 Теплоизоляционные и звукопоглощающие свойства пористого стеклокомпозита	135
5.2 Сорбционные свойства стеклокомпозита	141
5.3 Комплексная оценка эффективности применения пористого стеклокомпозита в качестве нефтесорбента	146
5.4 Области применения пористого стеклокомпозита.....	152
5.5 Технологическая схема получения стеклокомпозита.....	155
Выводы по главе.....	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	159

Список сокращений и условных обозначений	162
Список литературы	164
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Дифрактограммы образцов стеклопорошка с маршалитом.	185
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Фотографии пористой структуры стеклокомпозита на основе маршалита.....	187
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Рассчитанный фазовый состав композиций	188
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Дифрактограмма стеклокомпозита на основе маршалита с добавкой микрокремнезема.....	189
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Дифрактограмма стеклокомпозита с добавкой оксида кальция	190

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В настоящее время многофункциональные пористые стеклокомпозиты представляют собой активно развивающееся направление. Одна из ключевых тенденций в производстве материалов данной группы связана с исследованиями и разработкой одностадийной щелочной технологии. Традиционные способы получения основаны на использовании исходного сырья в виде стеклобоя или определенных видов природных материалов и промышленных отходов. Разработаны составы и режимы синтеза стеклокомпозитов по щелочной технологии на основе аморфного кремнеземистого сырья. Использование кварцсодержащих пород рассматривается только через получение промежуточного продукта т.е. относится к двухстадийным технологиям.

Научная задача синтеза пористого материала по одностадийной щелочной технологии на основе кристаллического кремнеземистого сырья осложняется его низкой реакционной способностью при температурах, не превышающих 800 ± 50 °С. Решение научной задачи актуально, так как позволяет расширить сырьевую базу для производства пористых материалов, снизить энергозатраты, повысить экологичность технологии, связанную со снижением выбросов углекислого газа.

Исследование физико-химических процессов, протекающих в композициях маршалит–гидроксид натрия–вода с пониженным содержанием щелочи, и установление закономерностей формирования пористой структуры с заданными характеристиками является актуальным.

Степень разработанности темы. Научные изыскания по разработке новых составов и технологий пеностекольных материалов ведутся различными научными группами БГТУ им. В. Г. Шухова г. Белгород (Н.И. Минько, В.С. Бессмертный, О.В. Пучка и др.), ПГНИУ г. Пермь (А.А. Кетов, А.И. Пузанов), ЮРГПУ (НПИ) им. М. И. Платонова г. Новочеркасск (Б.М. Гольцман, Е.А. Яценко), ВСГУТУ г. Улан-Удэ (В.Е. Павлов и др.), учеными ВлГУ г. Владимир, СФУ г. Красноярск, ИГМ СО РАН г. Новосибирск, Кольского научного центра РАН, а также учеными Белоруссии, Казахстана и других стран.

В настоящее время проводится много исследований в области разработки составов и технологий пористых стеклокомпозитов по одностадийному способу при использовании аморфного кремнеземистого сырья и отсутствуют данные в случае применения кварцевого сырья, не установлены физико-химические закономерности процесса синтеза композитов путем щелочной активации кристаллического кремнеземистого сырья.

Объект исследования – пористый стеклокомпозит, полученный на основе кристаллического маршалита по одностадийной щелочной технологии с добавками микрокремнезема и оксида кальция.

Предмет исследования – физико-химические процессы гидратации композиции, дегидратации при нагревании, и условия формирования пористой структуры стеклокомпозита в системе маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода с различными добавками.

Цель работы – разработка составов и одностадийной технологии пористого стеклокомпозита на основе высокодисперсного кристаллического кремнеземистого сырья щелочным активированием.

Задачи для достижения поставленной цели:

1. исследование физико-химических процессов, протекающих в системе маршалит–гидроксид натрия–вода, и разработка базового состава композиции, пригодной для получения пористого стеклокомпозита по одностадийной щелочной технологии;
2. исследование процессов гидратации и дегидратации при нагревании композиции маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода с различными добавками, включая оксид кальция, глицерин, комплексный газообразователь;
3. исследование влияние добавки оксида кальция на физико-химические свойства и коэффициент размягчения пористого стеклокомпозита;
4. исследование физико-механических и функциональных свойств пористого стеклокомпозита, полученного по разработанной одностадийной щелочной технологии.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что щелочная активация высокодисперсного кварца – маршалита с добавкой аморфного микрокремнезема при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 5,7 обеспечивает образование гидросиликатов натрия с последующей их трансформацией в силикаты, образующие эвтектический расплав и формирование пористой структуры за счет выделения ОН групп из гидросиликатов и гидратированного кремнезема при нагревании в температурном интервале 300–850°C.

2. Установлено, что каркас пористой структуры стеклокомпозита формируется на начальном этапе (130–310 °С) в основном за счет выделения воды из кристаллогидратов гидросиликатов натрия, последующего процесса полной дегидратации и силикатообразования (310–800 °С), частичного растворения остаточного кремнезема в эвтектическом расплаве при температурах 800–850 °С, что является основой предложенной структурной модели превращений, протекающих при нагревании композиции (маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода).

3. Установлено, что введение оксида кальция в количестве $5,0 \pm 0,5\%$ в высокомодульные композиции ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 5,7) на основе маршалита при содержании микрокремнезема 30 мас. % увеличивает коэффициент размягчения композита до 1,5 (в три раза), что обусловлено повышением химической стойкости стеклофазы и кристаллизацией волластонитоподобной фазы при температуре 850°C, присутствие которой фиксируется при добавке СаО в количестве 7,5 мас. %.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых данных по физико-химическим процессам взаимодействия кварцсодержащего сырья с гидроксидом натрия и формирования пористой структуры стеклокомпозита при термообработке системы маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода с добавлением оксида кальция и без него.

Практическая значимость работы:

1. разработаны высокомодульные составы ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3–5,7) композиций, включающие маршалит 44–65 мас. %, микрокремнезем от 6–23 мас.

%, гидроксид натрия 14–19 мас. %, воду 11–25 мас. % для получения пористого стеклокомпозита по щелочной технологии.

2. разработана одностадийная технология пористого стеклокомпозита, согласно которой термообработка композиции маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода при 850 ± 5 °С с выдержкой 30 минут обеспечивает формирование пористой структуры и получение материала плотностью 590 ± 20 кг/м³ и прочностью $6,5 \pm 0,5$ МПа.

3. разработан температурный режим получения пористого стеклокомпозита в системе маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода с добавками оксида кальция в количестве $5,0 \pm 0,5$ мас. % и дополнительного газообразователя, включающий предварительную сушку при 200 °С, нагрев в течение 2 часов до 850 °С с выдержкой 30 минут. При использовании глицерина в количестве 2,5 мас. % материал имеет плотность 418 кг/м³, прочность 2,7 МПа, при использовании комплексного газообразователя в количестве 0,75 мас. % – 560 кг/м³ и 5,7 МПа.

Методология работы построена на гипотезе о возможности получения силикатов натрия через гидросиликаты при щелочной активации высокодисперсного кварцсодержащего сырья и формирования пористой структуры стеклокомпозита за счет выделения воды при температурах вспенивания 850 ± 5 °С. Введение в состав композиции оксидов щелочноземельных металлов, в том числе оксида кальция, предполагает увеличение коэффициента размягчения пористого стеклокомпозита. Работа включает в себя этапы комплексного исследования свойств сырьевых материалов; физико-химических процессов, происходящих при нагревании композиций на основе маршалита с добавкой микрокремнезема; исследование физико-механических свойств стеклокомпозита и влияния на них добавки СаО и газообразователя.

Методы исследования. Для исследования свойств образцов стеклокомпозита и физико-химических процессов, происходящих при нагревании композиций, использован комплекс современных методов анализа, включая метод лазерной дифракции, термогравиметрический и дифференциально сканирующей

калориметрии, растровой электронной микроскопии, рентгенофазовый анализ. Физико-механические свойства стеклокомпозитов, а также исходных сырьевых материалов оценивались согласно общепринятым методикам действующих ГОСТов.

Положения, выносимые на защиту:

1. положение о формировании пористой структуры стеклокомпозита путем щелочной активации кристаллического маршалита с добавкой аморфного микрокремнезема до 23 мас. % за счет выделения ОН групп из образующихся гидросиликатов и гидратированного кремнезема на стадии вспенивания в температурном интервале 300–850 °С.

2. положение о роли дисперсного кремнеземистого сырья на всех этапах превращений, протекающих в системе маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода, с достижением пористой структуры при температуре 850 ± 5 °С.

3. положение о граничных количествах добавки оксида кальция на процессы вспенивания композиции и свойства пористого стеклокомпозита, включая гидролитическую стойкость стеклофазы и коэффициент размягчения материала.

Личный вклад автора – автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, формулировании гипотезы диссертационной работы, выполнении экспериментов по получению пористого стеклокомпозита на основе маршалита и исследовании его свойств и физико-химических процессов, происходящих в композиции при нагревании. По результатам исследования автором подготовлены публикации, принято участие в апробации научных результатов работы. Разработана оптимизированная технология синтеза пористого стеклокомпозита, учитывающая изученные физико-химические процессы.

Степень достоверности результатов работы подтверждается достоверностью статистических данных, полученных с использованием современного аттестованного оборудования с помощью стандартных методик, описанных в ГОСТ, воспроизводимостью экспериментальных данных и

соответствием полученных результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки.

Апробация работы: основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на конференциях: II Международном онлайн-конгрессе «Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека» (Белгород, 2019); IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием (Улан-Удэ, 2020); Международной конференции «Фундаментальные основы развития строительной отрасли. Технологии, материалы, безопасность» (Новосибирск, 2020); XXI-XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (Томск, 2020, 2021, 2022, 2023); XXVIII-XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021» (Санкт-Петербург, 2021, 2022); Международной научно-технической конференции «Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения» (Минск, 2020); XX Международной научно-практической конференции-конкурса «Интеграционные процессы современной научной мысли» (Казань, 2021); Международной научно-практической конференции «Производственные системы будущего: опыт внедрения Lean и экологических решений» (Кемерово, 2022); II Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы науки и техники» (Сарапул, 2022); Научной школы-конференции с международным участием для молодых ученых «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства», GlasSPShool (Санкт-Петербург, 2022); XXIII Международной научно-практической конференция «Металлургия: технологии, инновации, качество», «Металлургия - 2022» (Новокузнецк, 2022); XIX Всероссийской конференции студенческих научно-исследовательских инкубаторов «Радиофизика, измерения, автоматизация» (Томск, 2022), XXVII Международном молодежном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2023).

Публикации: по результатам работы опубликовано 22 работы из них 4 публикации из списка, рекомендованного ВАК, включая 3 публикации в рецензируемых изданиях из списка Scopus и WoS, 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 164 наименований. Работа изложена на 188 листах машинописного текста, содержит 42 таблиц и 89 рисунков.

1. АНАЛИЗ НАУЧНЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОРИСТЫХ СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ

Пористые стеклокомпозиты относятся к современным неорганическим материалам, успешно конкурирующим с традиционными пористыми материалами, типа пеностекла. Композиты обладают совокупностью специфических свойств, благодаря чему применяются в различных областях науки и техники (тепло- и звукоизоляция, сорбция веществ и поглощение электромагнитных волн) [1–5]. При этом актуальными остаются вопросы разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий синтеза пористых стеклокомпозитов на основе кремнеземсодержащего сырья природного и техногенного происхождения.

1.1 Пористые стеклокомпозиты на основе кремнеземсодержащего сырья

В научной периодике и литературе представлено значительное количество информации по составам и технологиям пористых стеклокомпозитов типа пеностекла на основе кремнеземсодержащего сырья [6–101]. Для получения пеностекла традиционно используют стеклобой определенного химического состава. Так, например, ряд иностранных исследований направлено на использование стекла электронно-лучевых трубок, экранов компьютеров, отходов флоат стекла [6–9]. Часть работ рассматривает влияние новых видов газообразователей на пористую структуру и физико-механические свойства пеностекла [10-11]. Масштабное применение стеклобоя в производстве пеностекла в России ограничено ввиду специфических требований и относительно небольшого количества накопленных объемов сортового стеклобоя.

Известные трудности использования стеклянных отходов в качестве сырья для производства пеностекольных материалов привлекают внимание

исследователей к различному сырью природного и техногенного происхождения [12–15].

Отечественные исследователи рассматривают варианты частичной или полной замены стеклобоя на различные виды сырьевых материалов [16-18]. Вместо стеклобоя предлагаются: нефелин, перлит, андезит, цеолитовые породы [19], туф [20], побочные продукты переработки апатит-нефелиновых руд [21], отходов обогащения алмазов [22].

Кремнеземсодержащие алюмосиликатные породы и отходы занимают отдельное место в технологии получения пористых стеклокомпозитов, такие как, цеолит, перлит, базальт, зола и золошлаковые отходы тепловых электростанций [23–29]. Химический состав сырья включает повышенное содержание оксида алюминия (до 20 %), наряду с относительно высоким количеством оксида кремния до 70 % [30-32].

Особенностью природных алюмосиликатных материалов является пористое внутреннее строение. Такая структура обеспечивает высокие адсорбционные характеристики породы и способствует активному обмену катионов в процессе обжига материала [33]. Для перлита характерна высокоразвитая поверхность и кислый состав, что предопределяет высокую химическую активность по отношению к щелочам [34]. В структуре данных пород присутствует конституционная вода, которая играет роль газообразователя в процессе вспенивания силикатного расплава [6-7].

Исследование техногенного алюмосиликатного сырья в виде зол и золошлаковых отходов тепловых электростанций и котельных актуально в связи с тем, что данный вид отходов в России накоплен в огромных количествах и негативно воздействует на окружающую среду [35–37].

В работе [38] показана возможность получения пористого материала на основе золошлаковых отходов с плотностью 467 кг/м³. В качестве флюса использовалась кристаллическая бура, а в качестве вспенивающего агента - антрацит. Установлено, что пористостью материала можно управлять через количество антрацита. При его увеличении пористость образцов увеличивается

более чем в два раза. Известны примеры частичной замены стеклобоя [39] базальтовым и феррохромовым шлаком [40]. В тоже время нужно учитывать, что использование алюмосиликатного сырья требует повышенных температур синтеза (температуры эвтектики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 1585 °С и 1850 °С).

Наиболее привлекательным сырьем для синтеза пористых материалов являются кремнеземистые породы, такие как, диатомит [41], кварцевый песок [42], трепел, опока [43]. Перспективность использования сырья подчеркивается широким распространением кремнезема, составляющего 58,3% земной коры, наряду с существованием широкого спектра самостоятельных кремнеземистых пород, составляющих до 12% земной коры [44]. Согласно данным [45] только разведанные объемы кремнеземистого сырья в России оцениваются в 1,1 млрд. т. Накопленные объемы отходов в том числе кремнеземистых материалов составляют более 80 млрд. тонн [46]. В связи с этим в отечественной научной литературе представлено разнообразие работ, посвященных замене стеклобоя в технологии пеностекольных материалов на этот вид сырья.

Согласно ранее установленным требованиям, кремнеземистое сырье, пригодное для получения пеностекольных материалов, должно отвечать следующим требованиям [1]:

- высокая дисперсность, удельная поверхность не менее 1500 см²/г;
- высокое содержание оксида кремния, не менее 75 %;
- преимущественно аморфное строение, количество кристаллического кварца не более 15 %.

Этим требованиям отвечают такие породы как диатомит, опока, трепел [47–50]. Благодаря вышеперечисленным характеристикам эти природные материалы используются для получения пеностекла не только традиционным способом, через варку стекла, но и путем щелочной активации [51-55]. В частности, много работ посвящено изучению диатомита, что связано с высоким содержанием SiO_2 в аморфной фазе (до 70 %) и особенностями его строения, наличием собственных газообразующих веществ (вода, органические примеси), усиливающих пенообразование [53-54]. Биогенная структура диатомита обуславливает более

низкую температуру плавления (1500–1550 °С), по сравнению с температурой плавления кристаллического кварца (1713–1728 °С), и тем самым снижает энергозатраты на термообработку.

Работы отечественных ученых и ученых стран СНГ преимущественно направлены на исследование сырья местных месторождений. Например, учеными Казахстана [56-57] получены пористые материалы на основе опоки Кынгарского и Шиповского месторождений, учеными Белоруссии [58] – на основе местных гранитоидных пород и каолинов.

Множество работ отечественных авторов посвящено получению пористых стеклокомпозитов по технологии, в которой щелочной компонент (Na_2O) представлен содой (Na_2CO_3) а кремнеземистый – трепелом или диатомитом [59] с различными добавками [60], опокой с добавкой борсодержащего сырья [61], песчаным шламом [62].

Щелочная активация исходного кремнеземистого сырья способствует образованию расплава стекла без дополнительных компонентов и имеет при нагревании расплав нужной для вспенивания вязкости. В связи с высокой реакционной способностью аморфного кремнеземистого сырья данная технология активно развивается [63-64]. В работе [65] представлены результаты исследования по получению пористых стеклокомпозитов с применением щелочи на основе диатомита. В работе [43] показаны возможности щелочной технологии для композиций щелочи с кварцевым песком, опокой и диатомитом. В данной работе из шихты, содержащей 80 % кварцевого песка Чалганского месторождения и 20 % NaOH при температурах вспенивания 800–900 °С получен пористый материал с плотностью от 1091 кг/м³ до 1388 кг/м³, что не соответствует теплоизоляторам. В то время, как на опоке и диатомите с 20 % NaOH при этих же температурах вспенивания плотность материала находится в пределах от 359 кг/м³ до 905 кг/м³.

По щелочной технологии, на основе композиции, содержащей гидроксид натрия, микрокремнезем и воду, разработаны низкотемпературные технологии гранулированных теплоизоляторов [66-71] в диапазоне температур вспенивания 250-400 °С. Заявленное время вспенивания и количество стадий обработки в

работах варьируется от 10-20 минут (при 5 стадийной обработке) [69-73] до 20-30 минут (при 3 стадийной обработке) [67-68]. Водопоглощение и пористость материалов находятся в пределах 4–9 % и 78–92 % соответственно. Обобщенные данные по составу шихты и свойствам синтезируемого пористого стеклокомпозита приведены в таблице 1.1. Примечательно соизмеримое содержание компонентов в представленных составах, мас. %: микрокремнезем 40–53, гидроксид натрия 7–28, вода 27–42, добавки 0,2–7. Значение плотности полученных материалов изменяется в пределах от 70 кг/м³ до 180 кг/м³.

Таблица 1.1. Составы и свойства пористых материалов с микрокремнеземом

Состав мас. %				Свойства материала		Источник
Мк	NaOH	вода	добавки	плотность, кг/м ³	прочность, МПа	
42-43,6	15,5-16	40-42	-	90-120	0,5-5	[67]
43-51	9-16	40-41	-	80-130	0,5-5	[68]
41,3	21,9	36,4	40% р-р сульфатного мыла	70-120	0,5-1	[69]
40,5	21,1	37,2	H ₂ ВО ₃ : 1,22	89	4,8	[70]
41,2	27,6	30,5	ГКЖ-11Н: 0,21-0,62	80-120	0,5-1	[71]
43-46	7,4-7,8	47,2- 50,7	NaHCO ₃ : 0,57-1,21	160-180	1,5-2	[66]
51,5-52,5	15,2	27	Зола: 5,3-6,3	145-154	22,4-33,9	[73]

Примечание: Мк- микрокремнезем.

Известна технология получения теплоизоляционного материала [74] на основе композиции, включающей мас. %: микрокремнезем 58-68, NaOH 18-20, отход обогащения апатито-нефелиновых руд 10–12, диоксид, отход вермикулита 5–16. Материал имеет плотность 410-550 кг/м³, прочность 4,2-5,8 МПа, теплопроводность 0,096-0,109 Вт/м·К и водопоглощение в пределах 9–13 %. Синтез материала осуществляется путем многостадийной обработки, включающей пять ступеней нагрева с длительной сушкой в течении 24 часов.

Процессы взаимодействия микрокремнезема с раствором NaOH, в результате которых образуется жидкое стекло [75-79], представляют потенциальный интерес для технологии теплоизоляторов.

В этом направлении ведутся исследования по разработке составов композиций с микрокремнеземом и различными добавками [72-73, 80-85]. Получен широкий спектр материалов, теплопроводность которых меняется в пределах 0,14–0,25 Вт/(м·К) [80], 0,0194–0,0198 Вт/(м·К) [81], 0,038–0,06 Вт/(м·К) [84], 0,07–0,18 Вт/(м·К) [83] (таблица 1.2). Возможности получения силикатов натрия на основе микрокремнезема с NaOH при температурах 65-110 °С указывают на его высокую реакционную способность и практическую значимость для производства теплоизоляционных материалов [75-79].

Таблица 1.2. Составы и свойства композитов на основе силиката натрия

Состав мас. %			Свойства материала		Источник
Мк	Na ₂ O·nSiO ₂	добавки	плотность, кг/м ³	прочность, МПа	
21-25	70-74	пенообразователь: 0,17 отвердигель: 4-5	300-840	0,5-7,9	[80]
8,9-16,4	82-89	NaHCO ₃ : 1,6-1,77	150-170	12-13	[81]
5-15	70- 94,9	ГКЖ-94: 0,1-10 наполнитель: 0-5	270-370	2,5-5,5	[84]
23-25	62-64	Na ₂ [SiF ₆]: 6,2-6,4; зола: 6,2-6,4	800-900	8,5-10	[82]
2,3-5,5	2,3-5,9	Al ₂ O ₃ : 2,8-11,6; динас: 77,5-92,5	2000	36-38,5	[85]
21,2-22,6	53,0-56,5	ПБ-2000: 6,77-12,4 Na ₂ [SiF ₆]: 5,5-5,6 Шамот: 7,9-8,5	300-500	0,3-0,7	[83]
6,8-50,5	6,4-12,1	сульфатное мыло: 43-81	-	-	[72]

Примечание: Мк – микрокремнезем.

Таким образом, сырьевая база для получения пеностекольных материалов, наряду с традиционным стеклобоем, может быть расширена как за счет природного, так и техногенного сырья высоко кремнеземистого и кремнеземсодержащего алюмосиликатного составов (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Особенности использования кремнеземсодержащих сырьевых материалов для получения пористого стеклокомпозита

Аналитический обзор показывает, что процесс получения пористых материалов на основе аморфного кремнеземистого сырья сводится к минимальному количеству технологических операций в одну стадию и хорошо изучен. В то время как для кристаллического кремнеземистого сырья (маршалит, кварцевые пески) требуется дополнительная стадия синтеза стеклогранулята. В научной периодике и патентной базе отсутствуют составы и одностадийные технологии получения пористых стеклокомпозитов на основе кристаллического кремнеземистого сырья. Исследование физико-химических процессов, происходящих в шихте при щелочной активации шихт на основе кристаллического кремнеземистого сырья, позволит установить принципиальную возможность использования этого вида материалов для получения пористого стеклокомпозита.

1.2 Анализ технологических решений получения пористых стеклокомпозиатов по щелочной и бесщелочной технологии

Как было показано выше для получения пористых материалов применяют различное природное сырье и отходы, в связи с чем исследователями предлагаются различные технологические решения. Выделим две основных группы кремнеземсодержащего сырья – стеклобой различных марок и кремнеземистое сырье природного и техногенного происхождения, и рассмотрим известные технологии получения из них пористых стеклокомпозиатов с применением щелочи и без нее.

Традиционная технология пеностеклового материала основана на порошке стеклобоя, подготовка которого включает измельчение до удельной поверхности не менее $6000 \text{ см}^2/\text{г}$, смешивание с газообразователем, гранулирование в случае получения готового материала в гранулированном виде. Технологические параметры процесса вспенивания определяются составом стекла, видом и количеством газообразователя и включают следующие этапы [1]:

- размягчение частиц стекла при нагреве;
- физико-химический процесс спекания при незначительной усадке;
- размягчение стеклопорошка и реакцию газообразования;
- порообразование в расплаве и формирование пористой структуры;
- фиксация поровой структуры и переход в твердое состояние при охлаждении материала.

В зависимости от состава стекла кажущаяся плотность пеностекла меняется, например, от 240 кг/м^3 (телевизионные трубки) до 280 кг/м^3 (листовое стекло) [2]. При этом использование несортного стеклобоя из-за неоднородности состава стеклопорошка приводит к нестабильным свойствам готового материала [3, 4]. В связи с чем предлагаются различные технологические решения, позволяющие повысить качество пеностекла. В частности, при получении пеностекла из разносортного стеклобоя порошок активируют раствором гидроксида или силиката натрия, что способствует частичному выщелачиванию стекла и образованию

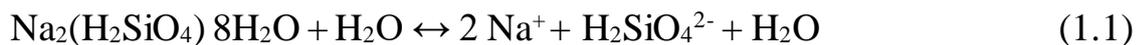
монолитной заготовки при сушке композиции, которую затем вспенивают при температуре выше 800 °С [2].

Другой вариант увеличения вспенивающей способности расплава стекла и улучшения свойств пористого материала предусматривает использование комплексного газообразователя, например, включающего сульфат бария, строительный гипс и карбоксилметилцеллюлозу [5]. Сульфат кальция (CaSO_4) и сульфат бария (BaSO_4) расширяют температурный интервал газообразования, при этом сульфат бария способствует образованию мелких пор, а сульфат кальция способствует увеличению их количества. Изменяя соотношение добавок в шихте, регулируется структура и плотность пеностекла. Однако следует отметить, что при использовании комплексного газообразователя процесс подготовки шихты усложняется из-за большого количества добавок.

Введение в состав шихты жидкого стекла позволяет использовать его не только в качестве связующего, но и обеспечивает повышение содержания связанной воды в композиции при подготовке пенообразующей смеси, которая снижает вязкость расплава. Показано, что введение в состав шихты 0,1 % связанной воды снижает вязкость расплава при температурах 740 – 840 °С в 2,5 – 4 раза [86].

В другой работе [87] установлено, что вспенивание при 800 °С композиции порошка вторичного силикатного стекла с добавкой силиката натрия в количестве 20 % позволяет получить пористый материал с плотностью 540 кг/м³ и прочностью $5,3 \pm 0,7$ МПа. Повышенная прочность объясняется компенсацией изменений вязкости и образования пор в образце в процессе вспенивания. Авторы считают, что гидратированный силикат натрия $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{SiO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ может быть, диссоциирован в четыре последовательные стадии. На первом этапе молекулы воды частично испаряются с поверхности при температуре окружающей среды. При этом гидратированный силикат натрия вступает в реакцию (1.1). На втором этапе образующаяся кремниевая кислота гидролизуется. Гидролиз происходит поэтапно в разбавленной среде (рН 8–9) (реакции 1.2 и 1.3). На последнем этапе выход газа из пор и разложение гидрата силиката натрия осуществляется по

реакции 1.4 и завершается при температуре 700 °С. Количество и скорость выхода H₂O, а также вязкость расплава определяют пористую структуру материала.



Трудности, связанные с отсутствием вторичного стекла одного состава в достаточных для производства пеностекла объемах и его разнородность, решаются частичной заменой стекла на доступное и распространенное сырье или отходы. Так в работе [88] приводятся данные по использованию для этих целей перлита и базальта. Установлено, что для получения пеностекла с плотностью 300–725 кг/м³ и прочностью при сжатии 1,5–7,5 МПа при частичной замене стеклосырья необходима предварительная механоактивация пород с последующей щелочной обработкой смеси. В данной работе был опробован двухщелочной эффект химической активации. Для этого использованы щелочные растворы NaOH и KOH. Установлено снижение плотности обжигового материала при переходе от KOH к NaOH. Данный эффект авторы работы объяснили большей подвижностью ионов натрия в условиях самодиффузии, которая при обжиге приводит к интенсификации процесса поризации и как следствие снижению плотности готового материала.

По результатам исследования, проведенного в БГТУ им. В.Г. Шухова, установлено, что механоактивация натрий-кальций-силикатного стекла в жидкой среде приводит к образованию щелочного раствора, который взаимодействуя с поверхностью частиц стекла формирует коллоидный раствор из полимеров кремниевой кислоты и силиката натрия [89-90]. Дополнительно введенный в суспензию кремнефтористый натрий позволяет управлять процессом твердения и образования монолита. Последний в свою очередь вспенивается в интервале температур 810–825 °С за счет химически связанной воды, содержащейся в порах монолита, и образует пористую структуру.

При получении пористых материалов полностью из природного кремнеземистого сырья предлагаются варианты как одно- так и двухстадийной

технологии. Одностадийный способ хорошо изучен и реализован на практике на примере аморфных кремнеземистых пород с использованием щелочи [6-7, 91-94]. К преимуществам одностадийной технологии по сравнению с двухстадийной относятся: более простая организация технологического процесса, более низкие энергозатраты, возможность совмещения синтеза стекла и формирования его ячеистой структуры в одну стадию [8].



Рисунок 1.2 – Схема одностадийной технологии гранулированного пористого материала

В производстве пористых материалов по двухстадийной технологии возможно использование природного кремнеземистого аморфного и кристаллического сырья. При этом первая стадия может быть организована через варку стекла (1300 – 1450 °С) и получение стекла заданного состава [12], либо через низкотемпературный синтез стеклогранулята (до 900 °С). В зависимости от вида используемого сырья стеклогранулят содержит большее или меньшее количество остаточной непрореагировавшей кристаллической фазы [13].

Для организации процесса силикатообразования в состав шихты вводят кальцинированную соду и карбонатсодержащий материал, например доломит. Синтез стеклогранулята осуществляется путем термообработки подготовленной шихты. Далее из порошка стеклогранулята готовят пенообразующую смесь путем смешивания с газообразователем и вспенивают в температурном интервале 790 – 850 °С в зависимости от состава (рисунок 1.3).

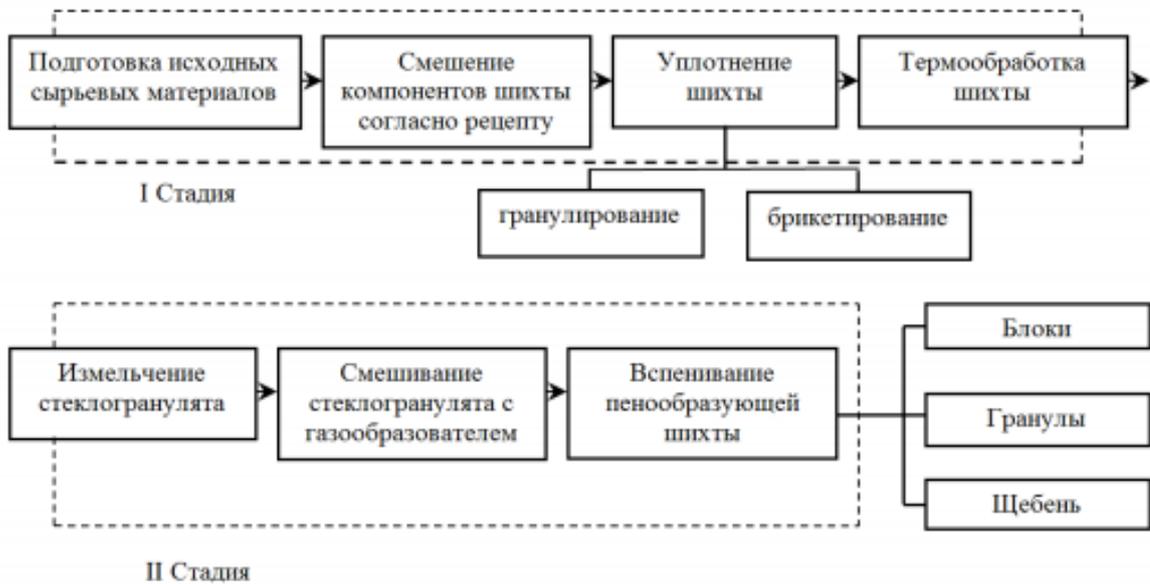


Рисунок 1.3 – Схема двухстадийной технологии пористого материала

Присутствующая в стеклогрануляте остаточная кристаллическая фаза неоднозначно влияет на синтез пеностекла. В зависимости от размера ее частиц и количества возможно снижение вспенивающей способности расплава или наоборот стабилизация пены. То же самое относится и к прочности готового материала, его механическая прочность может как увеличиваться, так и уменьшаться [19]. Кристаллизация меняет величины вязкости и поверхностного натяжения, являющихся основными факторами при вспенивании. Как правило, крупные кристаллы затрудняют вспенивание вследствие повышения поверхностного натяжения и вязкости [14]. Кроме того, наличие кристаллов крупных размеров в стекле способствует разрушению межпоровых перегородок, увеличению значения показателя водопоглощения и, как следствие, снижению долговечности и морозостойкости. Повышенная кристаллизационная способность стекол препятствует процессам вспенивания [2]. В тоже время кристаллизация в виде наноразмерных частиц увеличивает прочность пористого материала, в этом случае частицы кристаллической фазы не являются центрами напряжений [95]. Таким образом, в каждом конкретном случае при получении пористого материала из определенного вида сырья необходимо оценивать кристаллизационную

способность расплава и условия, влияющие на размеры и количество кристаллических частиц.

Анализ одно- и двухстадийной технологий пористых стеклокомпозитов с использованием щелочи и без нее показывает следующие преимущества одностадийного способа:

- организация технологического процесса в одну стадию обеспечивает более высокую производительность;

- получение пористого материала без синтеза промежуточного полуфабриката (стеклогранулята), являющегося основой пенообразующей смеси, подготовка которого требует дополнительного помола, обеспечивает снижение энергозатрат на технологический процесс;

- расширение сырьевой базы для получения пористых материалов за счет распространенного и доступного аморфного кремнеземистого сырья с использованием дополнительно введенного стеклобоя, так и без него;

- регулирование пористой структурой материала и получение заданных характеристик (плотность и прочность) путем подбора специальных добавок, а также вида и количества газообразователя, и управлением кристаллизационных процессов в расплаве;

- большая экологичность способа, связанная со снижением выбросов углекислого газа.

В тоже время вопрос получения по одностадийной щелочной технологии пористого материала из кристаллического высокодисперсного кремнеземистого природного и техногенного сырья не изучен. Данная технология имеет перспективы развития и большую практическую значимость, поэтому разработка соответствующих составов и режимов актуальна.

1.3 Физико-химические процессы, протекающие при гидратации и щелочной активации композиций на основе кремнезёмистого сырья

Известно, что увлажнение шихт сопровождается сложными физико-химическими процессами (диспергирование, растворение, кристаллизация, химическое взаимодействие), влияющими на свойства синтезируемого материала [96]. Для увлажнения шихт, как правило, используется вода, которая создает на поверхности тугоплавких компонентов шихты пленку из растворов растворенных в ней щелочных компонентов, что в конечном итоге ускоряет процессы силикатообразования.

Благодаря специфической структуре молекул воды, высокой полярности и наличию водородных связей, вода значительно влияет на физико-химические процессы, протекающие в системе, и находится в различных формах связи (таблица 1.3), в зависимости от действия сил молекулярного поля (F_m) и силы тяжести ($F_{гр}$) [97].

Таблица 1.3 – Формы связи воды

Форма связи воды с материалом	Подгруппы воды, выделенные по соотношению сил		Типы связей
химическая	кристаллизационная и химически связанная в $Si(OH)_4$		ионная и ковалентная связь групп OH к Si
физико-химическая	связанная ($F_m > F_{гр}$)	прочносвязная	силанольные связи
		рыхлосвязная	водородные связи со связанной группой OH
физико-химическая и физико-механическая	капиллярная ($F_m > F_{гр}$)		силы Ван-дер-Ваальса
физико-механическая	свободная ($F_m < F_{гр}$)		–

Химически связанная вода находится непосредственно в структуре тетраэдров $[SiO_4]$ и образует ионные и ковалентные связи. Прочность ковалентной связи (O-H) составляет 461,3 кДж/моль. Химически связанная вода находится в гидросиликатах и геле кремневой кислоты. В гидросиликатах (Si-OH-xOH) и в кремнегеле (Si-OH-O-Si) группа OH фиксируется химически за счет встраивания в тетраэдрическую

структуру вместо кислорода (рисунок 1.4, а). Прочность связи кристаллогидратов значительно меньше, что обусловлено присоединением следующих групп –ОН к существующей ОН группе. В случае кремнегеля удаление группы –ОН происходит при большей температуре.

Физико-химическая форма связи воды представлена прочносвязанной и рыхлосвязанной. Прочносвязанная (силанольная) вода локализуется в ближних слоях адсорбированной воды и включает отдельно стоящие ОН-группы, которые строго ориентированы под прямым углом к поверхности и удерживаются силовым молекулярным полем (F_m) твердой фазы (рисунок 1.4, б). Прочность связи такой воды составляет 8–40 кДж/моль.

Рыхлосвязанная вода удерживается за счет вторичной ориентации дипольных молекул вследствие диполь-дипольного взаимодействия с молекулами прочносвязанной воды (рисунок 1.4, в). Кроме того, вода может находиться в виде реакционноспособных групп ОН связанных между собой водородной связью (рисунок 1.4, г). Такие образования наиболее часто встречаются в тонкодисперсных кремнеземах, в которых соседние ОН- группы образуют дополнительные водородные связи. В результате дегидратации могут образовываться дополнительные силоксановые связи (рисунок 1.4, д). Разность в прочности связей определяет температуры удаления влаги различных форм связей.

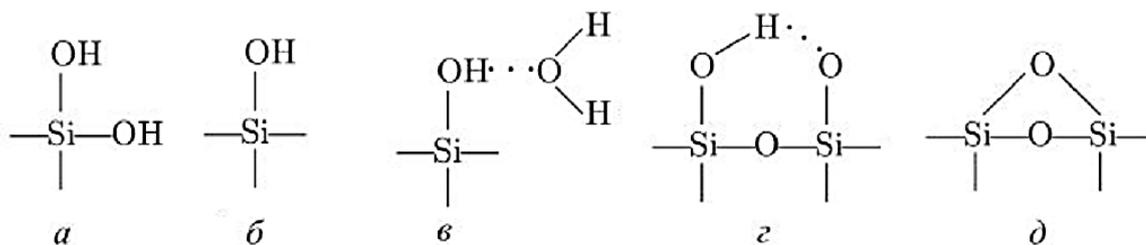


Рисунок 1.4 – Структуры связи ОН-группы с кремнием

В шихте на основе высокодисперсного маршалита с добавкой высоко реакционноспособного микрокремнезема можно предположить, что связанная вода преимущественно будет иметь физико-химическую и химическую связь. Физико-химической связью будет обладать адсорбированная на поверхности влага,

химической связью – вода в кристаллогидратной форме, виде ОН групп гидросиликатов и гидратированного кремнезема.

Известно существование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ следующих гидросиликатов натрия [98, 99]: пиросиликат натрия ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 2, 3, 5, 11$); метасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9$); трисиликат натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 5, 11$); $\text{Na}_2\text{O}\cdot 13\text{SiO}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20,5}(\text{OH})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для некоторых форм установлены физические свойства (таблица 1.5) и известны температуры их разрушения (рисунок 1.6).

Таблица 1.5 – Свойства некоторых гидросиликатов натрия

Гидросиликат натрия	Температура плавления, °С	Плотность г/см ³	Давление пара (25°С), мм. рт. ст.
$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	72,2	1,749	10
$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62,8	1,807	11
$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	48,4	1,672	9
$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47,8	1,646	16
$3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$	88,0	2,01	7,3

Низкая температура разрушения гидросиликатов натрия связана с ослабляющим действием группы -ОН на кристаллическую решетку силикатов. Энергия разрушения кристаллической решетки гидратированных форм составляет порядка 320 Дж/моль, в то время как у безводных форм около 1360 Дж/моль. Образование гидросиликатов натрия ускоряет химическое взаимодействие компонентов шихты за счет разрушения гидросиликатов при достаточно низких температурах 47–80 °С с образованием жидкой фазы, увеличивающей площадь контакта фаз, уменьшающей вязкость и поверхностное натяжение в системе.

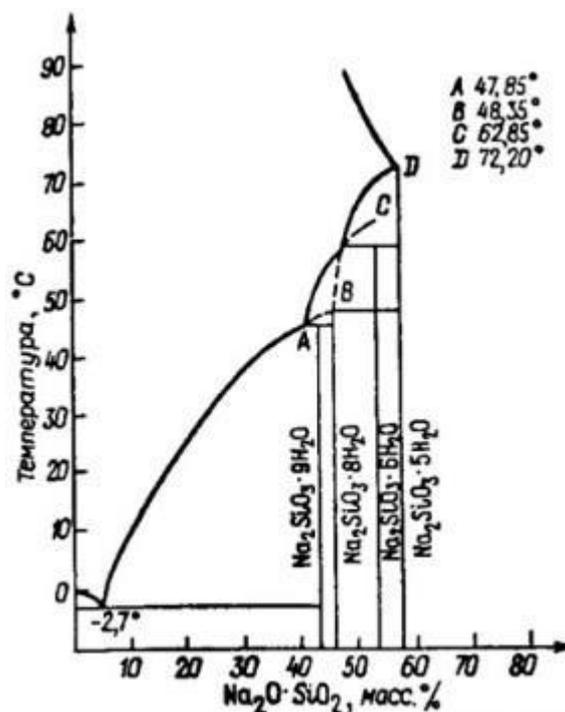
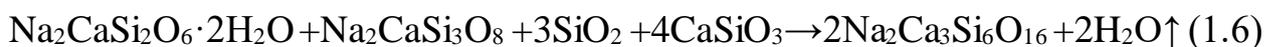


Рисунок 1.6 – Температуры образования кристаллогидратов в системе $Na_2SiO_3-H_2O$

Образование различных форм воды, кристаллогидратов, гидросиликатов и гидратированного кремнезема возможно при щелочной активации кремнезема. Под щелочной активацией понимается обработка сырья раствором гидроксида щелочного металла, в результате которой изменяются физико-химические свойства обрабатываемого вещества и увеличивается его реакционная способность, в данном случае способность к вспениванию расплава, образующегося при нагревании. Щелочная активация или «гидратный» способ получения вспененных силикатных материалов основан на взаимодействии кремнезема с раствором щелочи и образованием смеси гидросиликатов натрия, дальнейший нагрев которых приводит к выделению паров воды и поризации пиропластичной силикатной массы [1].

Гидратный механизм имеет место как при взаимодействии природного кремнеземистого сырья с гидроксидом натрия, так и при смешивании гидроксида натрия с порошкообразными стекольными отходами. В работе [2] установлено, что композиции, подготовленные из смеси отходов листового стекла (90 мас. %),

гидроксида натрия (5 мас. %) и буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 мас. %), вспениваются при 830°C с образованием пористого материала плотностью 288 кг/м^3 . К особенностям поведения такой композиции при термообработке относится кристаллизация расплава с образованием кристаллической фазы в виде девитрита $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, который стабильно присутствует вплоть до 900°C . Образование девитрита авторы работы [2] связывают с химической реакцией $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ и $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в результате которой при температурах выше 830°C выделяется водяной пар, что согласуется с данными термогравиметрического анализа. По результатам, описанным в [2], предложена упрощенная схема, иллюстрирующая химические реакции между гидроксидом натрия и отходами стекла (реакции 1.5 и 1.6):



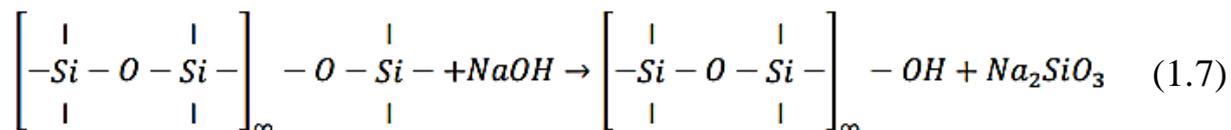
В зависимости от условий активации и вида активируемого материала при щелочной обработке протекают различные физико-химические процессы, включая кристаллизацию расплава. В работе [3] на примере взаимодействия микрокремнезема и гидроксида натрия показаны три типа щелочно-кремнеземистых реакций:

1. взаимодействие щелочей с реакционноспособным аморфным кремнеземом или слабо кристаллизованным кварцем (опалом, халцедоном);
2. взаимодействие жидкого стекла с тонкоизмельченным кремнеземистым материалом (кварц, андезит, диабаз и др.);
3. реакции между щелочными компонентами, присутствующими в карбонатах, гидроксидах, силикатах с различными кремнеземсодержащими добавками.

В результате всех щелочно-кремнеземистых реакций, основанных на взаимодействии аморфного SiO_2 и NaOH , образуются гидраты щелочных силикатов. В зависимости от условий реакций композиции обладают разными свойствами и по-разному ведут себя в процессе сушки и нагрева. В случае, когда содержание NaOH превышает 20% (от массы микрокремнезема) и соотношение воды к твердой составляющей более 0,75, происходит расширение композиции уже

во время затвердевания в форме. Образцы, изготовленные из смесей, содержащие 20 % NaOH и менее, имеют стабильный объем [3].

При взаимодействии щелочей с силикатными стеклами образуются орта-, мета- и другие силикаты и гидросиликаты щелочных металлов, а также стабильные анионы SiO_4^{4-} и $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ [4]. Показатели щелочестойкости незначительно меняются от состава стекла и лежат в пределах 0,2-4,4 мкм/г при действии 0,5 N раствора NaOH с температурой 90 °С. С учетом того, что раствор щелочей относится ко второй группе реагентов по воздействию на стекло, механизм взаимодействия сводится к разрушению непосредственно кремнекислородного каркаса. Это указывает на то, что аналогичные процессы будут протекать и при взаимодействии щелочи с аморфным кремнеземистым сырьем.



Большое количество работ посвящено исследованию неорганических геополимеров, синтез которых обычно проводится путем смешивания аморфного кремнеземистого или кремнеземсодержащего алюмосиликатного материала с высококонцентрированным раствором щелочи или раствором силиката щелочных металлов [5, 86-87, 89].

На примере материала, полученного на основе летучей золы, вяжущего вещества и гидроксида натрия, показано, что гели имеют высоковязкую трехмерную сетчатую структуру, состоящую из каркаса алюминатных и силикатных тетраэдров. При образовании геля одновременно образуется вода, как показано на рисунке 1.7 [90], при нагревании композиций она испаряется при температурах, близких к образованию пиропластичных расплавов, что способствует их вспениванию.

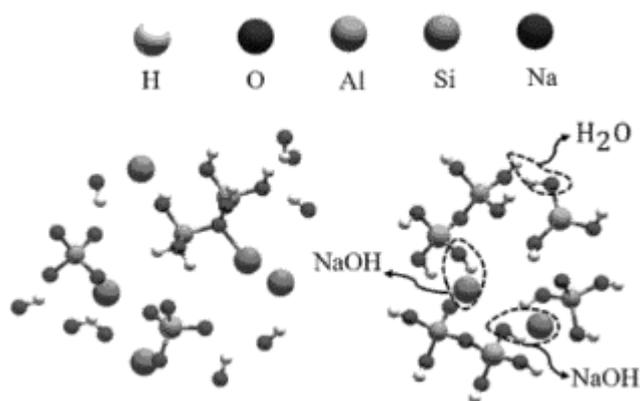
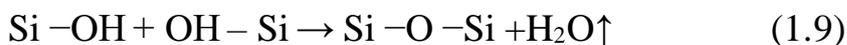


Рисунок 1.7 – Процесс образования воды в композиции с NaOH [89]

Установлена возможность вспенивания отвержденных композиций с образованием пористого материала очень низкой плотности 85 кг/м^3 [91]. Авторы данного исследования установили, что более высокая концентрация раствора щелочи и более высокие температуры термообработки, как правило, приводят к образованию пены с более низкой плотностью. Наиболее оптимальными условиями получения материала с наиболее однородной пористой структурой является: концентрация раствора NaOH 12 М, отношение NaOH к порошку микрокремнезема равное единице, отверждение при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и термическая обработка при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Механизм поризации представлен следующими уравнениями в упрощенном виде:



По данным ИК – спектроскопии и спектров ЯМР подтверждено, что отверждение приводит к образованию силанольных групп. Порообразование достигается за счет потери водяного пара в результате поликонденсации силанольных групп при $200\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$. Более плотные образцы сохраняют больше исходной воды после отверждения, так как поверхностные группы OH входят в твердую структуру. Больше увеличение объема при термообработке обусловлено размягчением матрицы [91]. Известно также, что водяной пар способен снижать поверхностное натяжение силикатных расплавов более чем на 30 %. В работе [92]

показано, что увеличение парциального давления водяных паров сдвигает начало процесса вспенивания в сторону более низких температур.

На примере цеолитовых пород также показана возможность получения пористых материалов с использованием гидроксида натрия. В этом случае NaOH используется в качестве связующего вещества на стадии грануляции и активатора порообразования при последующей термической обработке гранул [93]. Установлено, что в гранулах, высушенных и выдержанных на воздухе, образуется гидратированный карбонат натрия $\text{Na}_3[\text{CO}_3][\text{HCO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который способствует образованию углекислого газа на стадии вспенивания и тем самым снижает плотность готового материала до 100–150 кг/м³. При этом образование гидратированного карбоната натрия наблюдается не только в поверхностном слое гранул, но и внутри пор и каналов цеолитов.

В работах Мелконяна Г. С. и Мелконяна Р. Г. разработана гидротермально-щелочная обработка различных горных пород, продуктом которых является химически активный полуфабрикат – каназит [6, 94]. Каназит представляет собой сцементированные агрегаты гидросиликатов, состав которых выражается формулой $x\text{R}_2\text{O} \cdot y\text{RO} \cdot z\text{R}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Из каназита, синтезированного на основе аморфных горных пород типа диатомит, перлит и т.п., с добавлением стеклобоя получены пористые материалы в виде пеностекла и пенотуфа.

Учеными Белорусского национального технического университета получены пористые материалы путем щелочной активации глинистого сырья. По результатам исследований установлено, что смесь глины с гранитоидным отсевом, содержащая свободный диоксид кремния, способна вспучиваться под действием щелочи при температурах обжига до 950 °С. Методами термогравиметрии и ИК-анализа подтверждено, что под действием щелочной активации вода удерживается в исходной смеси за счет образования дополнительных гидроксильных связей вплоть до 500 °С, при дальнейшем обжиге наличие таких гидроксильных связей способствует переходу материала в пиропластическое состояние и его вспучиванию [7, 8]. На электронных снимках полученного пористого керамического материала видно, что толщина между крупными порами составляет

примерно 100–300 мкм, в самих перегородках содержатся мелкие поры с толщиной стенок 10–50 мкм (рисунок 1.8). Материал с такой структурой характеризуется плотностью 265 кг/м³ и прочностью на сжатие 3,8 МПа.

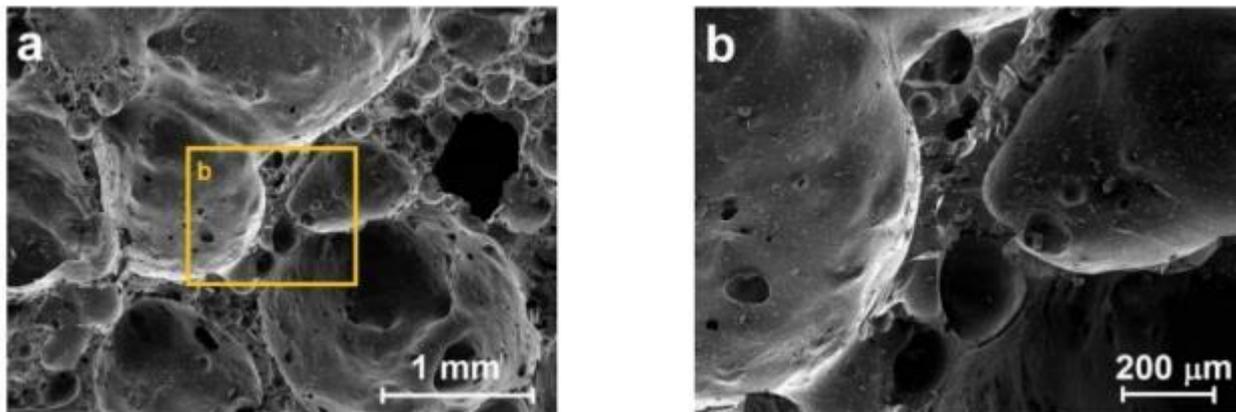


Рисунок 1.8 – Электронные микроснимки пористого керамического материала, полученного щелочной активацией глинистого сырья [7]

Таким образом, в упрощенном виде взаимодействие аморфных и кристаллических кремнеземсодержащих материалов с гидроксидом щелочных металлов сводится к образованию гидросиликатов, которые влияют на процессы вспенивания при переходе массы в пиропластичное состояние.

1.4 Применение пористых стеклокомпозитов различной структуры и свойств

В зависимости от состава исходной композиции и технологии готовый пористый стеклокомпозит может иметь различную форму, что делает удобным использование материала на практике для решения различных функциональных задач. Кроме того, через введение в состав композиции добавок и регулирование температурным режимом вспенивания, можно управлять размером и видом пор, а соответственно плотностью и прочностью готового материала.

Основным направлением использования пористых материалов является теплоизоляция. Исследования в области экономии энергии и материалов за счет применения эффективных теплоизоляторов остаются чрезвычайно актуальными во

всем мире [2-5, 54, 86]. Несмотря на то, что существует множество разновидностей теплоизоляционных материалов, есть ограничения по их использованию в строительной области. С точки зрения эксплуатационных характеристик материалов, есть такие проблемы как низкая огнестойкость, низкая прочность, несоответствие коэффициентов расширения теплоизолятора и бетонных или кирпичных стеновых материалов. Поскольку большинство теплоизоляционных материалов являются органическими, они поддаются старению со снижением эксплуатационных свойств. Данные проблемы отсутствуют при использовании теплоизоляционных материалов неорганической природы, типа пеностекла. Современное высокоэффективное пеностекло для утепления зданий обладает теплопроводностью $0,036 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при плотности менее 100 кг/м^3 [87].

Известно, что для теплоизоляции во влажной среде наиболее подходящим является материал с закрытыми порами. С увеличением пористости снижается плотность и теплопроводность пористого материала. Пористость материала в свою очередь, наряду с составом пенообразующей смеси, напрямую зависит от температуры вспенивания и дисперсности исходного стеклопорошка. Так, в работе [89] установлено, что с увеличением температуры с $800 \text{ }^\circ\text{C}$ до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и размера частиц стекла с 75 мкм до 250 мкм пористость материала растет с $82,4 \%$ до $86,4 \%$. Средний размер пор также увеличивается по мере роста температуры и размера частиц стеклянного порошка с $0,13 \text{ мм}$ до $1,2 \text{ мм}$. Микроструктура пеностекла, полученного при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$, более неоднородна, в ней преобладают мелкие поры, и незначительное количество крупных и закрытых пор. Неоднородность структуры авторы объясняют агломерацией исходных частиц стекла и плохим диспергированием пенообразователя в виде жидкого стекла, а также температурным градиентом в печи. Закрытые поры связаны с тем, что жидкое стекло герметизирует поры. Большие размеры пор указывают на то, что количество пор уменьшается, а стенки, разделяющие поры, становятся толще [89]. Таким образом, нет однозначных доказательств относительно наилучшего, с точки зрения теплофизических свойств, размера пор.

На теплопроводность готового пористого материала также влияет процесс кристаллизации, протекающий на стадии вспенивании силикатного расплава. На примере пеностекла из отходов электронно-лучевой стеклянной трубки с различными видами добавок, получены образцы с открытой и закрытой пористостью (рисунок 1.9) [90].

Установлено, что теплопроводность открыто пористых образцов с плотностью 116–143 кг/м³ при 10 °С составляет 57,2–65,6 мВт/(м К), для закрыто пористых с плотностью 107–245 кг/м³ 37,5–56,2 мВт/(м К). Теплопроводность в твердой фазе вносит основной вклад в эффективную теплопроводность (52–72 %). Теплопроводность в газовой и твердой фазах, соответственно, выше в пеностекле, с открытой пористостью, из-за различного состава газа (воздуха) и различного состава твердого тела (состав стекла и содержание кристаллов). Основным результатом сводится к тому, что большая часть различий между теплопроводностью образцов с открытой и закрытой пораами обусловлена проводимостью в твердой фазе.

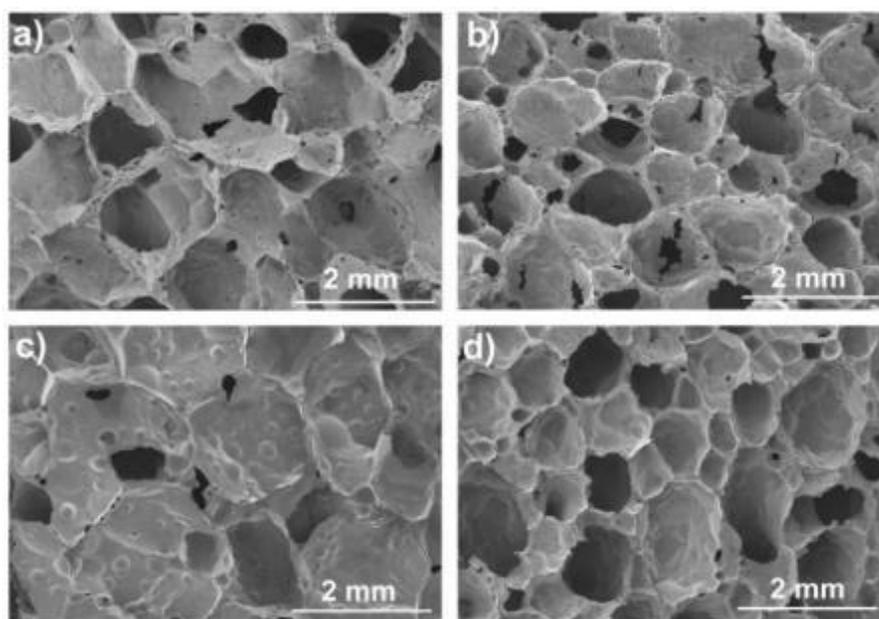


Рисунок 1.9 – СЭМ-изображения открытых пористых образцов плотностью 116 кг/м³ (a) и 143 кг/м³ (b), и закрытых образцов плотностью 113 кг/м³ (c), 147 кг/м³ (d) [90]

Для теплоизоляции зданий чаще всего используется плиточное или блочное пеностекло. В гранулированном виде или в виде щебня пористый материал применяется для теплоизоляции грунта, при этом продукт может быть изготовлен из многих стеклообразных отходов, например, из золы- уноса, чему посвящены многие исследования [91-94]. Опыт дорожного строительства ведущих мировых стран (Германия, Норвегия и др.) подтверждает, что применение пеностекольных материалов в виде гравия, щебня, также структурно модифицирующих добавок (жидкое стекло) является обязательным стандартным приемом при проектировании и строительстве автострад, обеспечивающим максимальный эффект по долговечности и высоким нагрузкам в различных гидрогеологических условиях.

К следующему важному направлению использования пористых стеклокомпозитов относится звукоизоляция. Шум окружающей среды, как известно, неприятен и вреден для здоровья. Один из способов решения этой проблемы – применение эффективных звукопоглощающих и звукоизоляционных материалов. Для оценки эффективности шумоподавления звукопоглощающими материалами измеряют коэффициент звукопоглощения, для звукоизоляционных материалов – потери звукопередачи. Первый коэффициент зависит от пористости материала и распределения пор по размерам, во втором случае определяющим является толщина и поверхностная плотность [6].

Как показано в работе [7] коэффициент звукопоглощения увеличивается с уменьшением плотности, независимо от частоты. Большое количество хорошо связанных пор в образцах благоприятно влияет на рассеивание звуковой энергии, такие образцы имеют высокое значение водопоглощения. Потери звука в пористых образцах обусловлены их общей пористостью и количеством хорошо связанных пор. Как видно из рисунка 1.10, потери при передаче звука увеличиваются с ростом их плотности с 0,4 до 1,0 г/см³. С другой стороны, по значению водопоглощения образцов, количество хорошо связанных пор уменьшается с увеличением относительной плотности. По результатам исследования установлено, что

оптимальная плотность образцов, обеспечивающая наибольшие потери при передаче звука, составляет $0,7 \text{ г/см}^3$ [7].

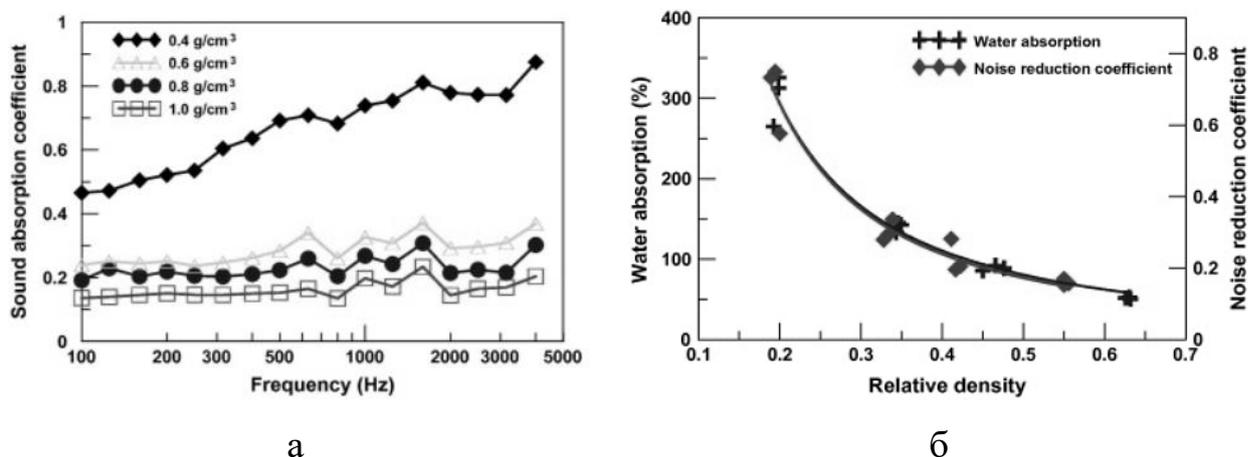


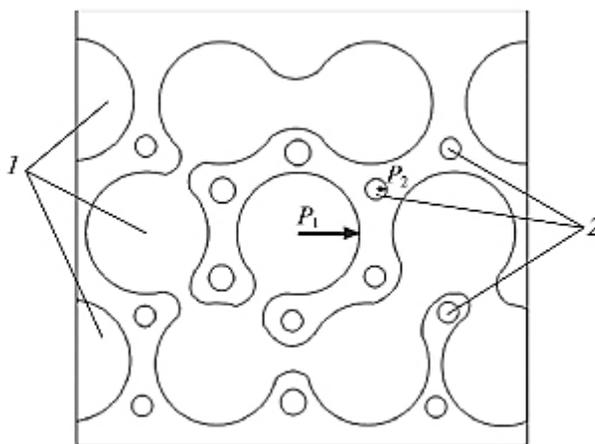
Рисунок 1.10 – Зависимости коэффициента звукопоглощения (SAC), снижения уровня шума (NRC) и водопоглощения для образцов с различной плотностью 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,85 и $1,0 \text{ г/см}^3$ [7]

Учеными БГТУ им. В.Г. Шухова разработаны технологические принципы проектирования акустических (звукопоглощающих и звукоизоляционных) стеклокомпозитов на основе аморфно-кристаллической матрицы [8, 12-13]. Установлено, что повышению звукопоглощения материала в широком частотном диапазоне способствует полимодальная сообщающаяся структура с открытыми тупиковыми порами, а также наличие пор микронного размера, расположенных в межпоровых перегородках (стенках) [14]. Кроме того, показано влияние кристаллизационных процессов на плотность и прочность готового материала и как следствие на акустические свойства композита.

Для увеличения коэффициента звукопоглощения материала в работе [15] предложен способ применения газообразователя неоднородного гранулометрического состава, что в конечном итоге способствует образованию дополнительных эллипсных пор. Таким образом, не только путем использования определенного вида и количества газообразователя изменяют пористую структуру пеностекла и его акустические характеристики, но и гранулометрическим составом

и введением модифицирующих добавок. В частности, введение в пенообразующую смесь колеманита в количестве 4–4,5% увеличивает коэффициент звукопоглощения в среднем в два раза. Введение комплексного газообразователя в виде смеси колеманита и мела уменьшает количество пор размером менее 100 мкм (не активных для поглощения звуковых волн) в сторону увеличения количества более крупных пор (200–250 мкм) и способствует образованию равномерной пористой структуры [14].

Пористый стеклокомпозит на основе стеклобоя листового стекла с добавкой колеманита (4,5 мас. %) и мела (0,3 мас. %), полученный при температуре вспенивания 800 ± 10 °С, при средней плотности 230 кг/м^3 и водопоглощении 45 % имеет высокие значения коэффициента звукопоглощения. Авторы исследования объясняют данный эффект большим объемом полимодальных взаимосвязанных пор, что в свою очередь создает высокий акустический импеданс (рисунок 1.11).



*Рисунок 1.11 – Полимодальная структура пористого материала:
1 – макропоры, полученные путем разложения CaCO_3 и микропоры
2 – образующиеся при разложении колеманита [100]*

Уменьшение коэффициента пропускания звуковой волны в широком диапазоне частот наблюдается у пеностекла, модифицированного малым количеством (0,3 мас. %) наноразмерного диоксида циркония. Введение ZrO_2 уменьшает коэффициент пропускания звуковых волн более чем в два раза в

высокочастотном диапазоне от 2000 до 8000 Гц, по сравнению с образцом без добавок, и не более чем на 30 % - в диапазоне малых частот (от 250 до 2000 Гц). Авторами эффект объясняется тем, что акустические сигналы на низких частотах в основном распространяются путем огибания, а не рассеивания на порах [95].

Одним из функциональных свойств пеностеклового материала является его способность поглощать электромагнитное излучение. Разработка материалов для поглощения радиоволн в настоящее время становится актуальной темой для защиты здоровья людей, а также защиты устройств от внешних электромагнитных помех [23-24, 101]. В зависимости от размера пор, пористости материала и его химического состава пеностекло эффективно поглощает как в области микроволн, так и длинноволнового диапазона. Так, в работе [25] представлены результаты исследования цинксодержащего пеностекла в качестве эффективного поглотителя микроволн. Установлено, что образец с массовым отношением цинкового наполнителя к массе стекла 3/18 имеет потери отражения ниже -10 дБ в диапазоне 11,3–12,4 ГГц, минимальная отражательная способность составляет -15,6 дБ на частотах 12,0 и 12,4 ГГц. Микроволновые абсорбционные свойства образцов контролируются изменением массового отношения цинкового наполнителя к пеностеклу. Изменяя содержание в стеклянной матрице цинка, можно регулировать диэлектрическую проницаемость и импеданс пеностекла.

Влияние среднего размера пор на радиопоглощающие свойства пористого стеклокомпозита в диапазоне крайневисоких частот показано в работе [26]. В зависимости от размера пор значение коэффициента поглощения пористым материалом толщиной 2 мм волна на частоте 120–250 ГГц изменяется от 74 до 95 %. Предпочтительным размером пор для поглощения волн коротковолнового диапазона (190–250 ГГц) являются поры не более 1,6 мм, а для длинноволнового диапазона (120–180 ГГц) – не более 2-3 мм.

Существует еще одно специфическое направление использования пористых материалов, типа пеностекла, в качестве сорбентов для очистки окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами. Данные исследования проводятся учеными Санкт-Петербургского горного университета под руководством проф. В.

Е. Когана [27-30]. В их работах показано, что механизм поглощения нефти сорбентами со стеклообразной поверхностью обусловлен как открытыми порами на поверхности материала, так и капиллярными силами в пространстве порозности между образцами сорбента. Для этих целей опробованы пеностекла, полученные на основе различных стекол, включая электровакуумное стекло марки С95-2, фосфатные стекла системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$ и малощелочные алюмоборосиликатные стекла [31-34].

Экспериментально доказано, что нефтесорбент, полученный из стекла системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$ с добавлением в качестве газообразователя торфа, характеризуется разным временным максимумом поглощения нефти (10 минут) и дизельного топлива (5 минут). Причем абсолютные значения поглощения дизельного топлива составляют $837,8 \text{ кг/м}^3$, в то время как нефти - $863,3 \text{ кг/м}^3$. Авторы статьи [35] объясняют этот факт более низкой плотностью и кинематической вязкостью дизельного топлива по сравнению с нефтью. Также влияние на данный показатель оказывает структура пеностекла, с увеличением количества торфа более 4 % пористость уменьшается, а плотность соответственно увеличивается. Кинетика поглощения нефти и дизельного топлива сорбентами, полученным при разном количестве торфа показана на рисунке 1.12. Установлено, что наибольшей сорбционной емкостью обладают образцы с газообразователем в количестве 1%, имеющие более крупные поры.

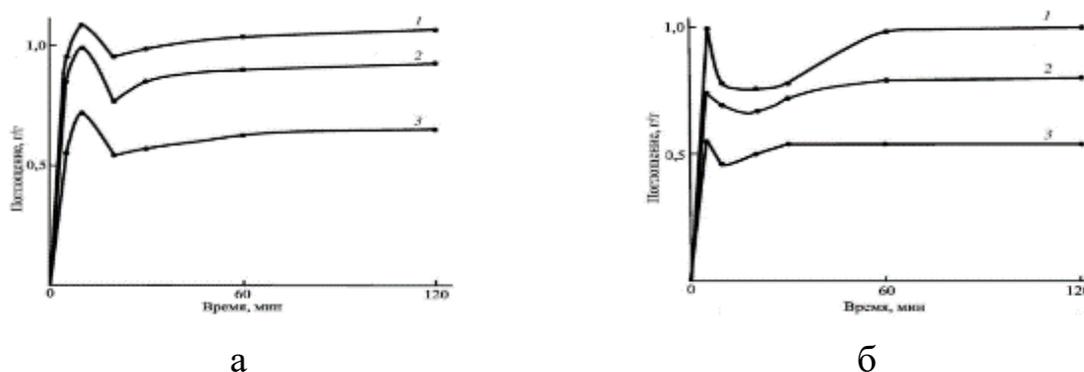


Рисунок 1.12 – Кинетика поглощения нефти (а) и дизельного топлива (б) сорбентами, полученными при использовании торфа в количестве на 100 г стекла:
1 – 1 г; 2 – 2 г; 3 – 4 г [35]

Таким образом, области использования пористых стеклокомпозитов широки и разноплановы. В зависимости от эксплуатационных характеристик, таких как плотность и прочность, а также от особенностей пористой структуры (открытые или закрытые поры), среднего размера пор материал находит применение как в традиционных отраслях в качестве тепло- и звукоизолятора, так и специальных областях, в виде радиопоглотителя электромагнитных волн различных частот, а также сорбента нефтепродуктов для очистки сточных вод и загрязненных почв (рисунок 1.13). В каждом конкретном случае определяются оптимальные свойства материала и форма готового продукта, который можно получать как в виде блоков (плит), скорлуп, так и в виде гранул и щебня.

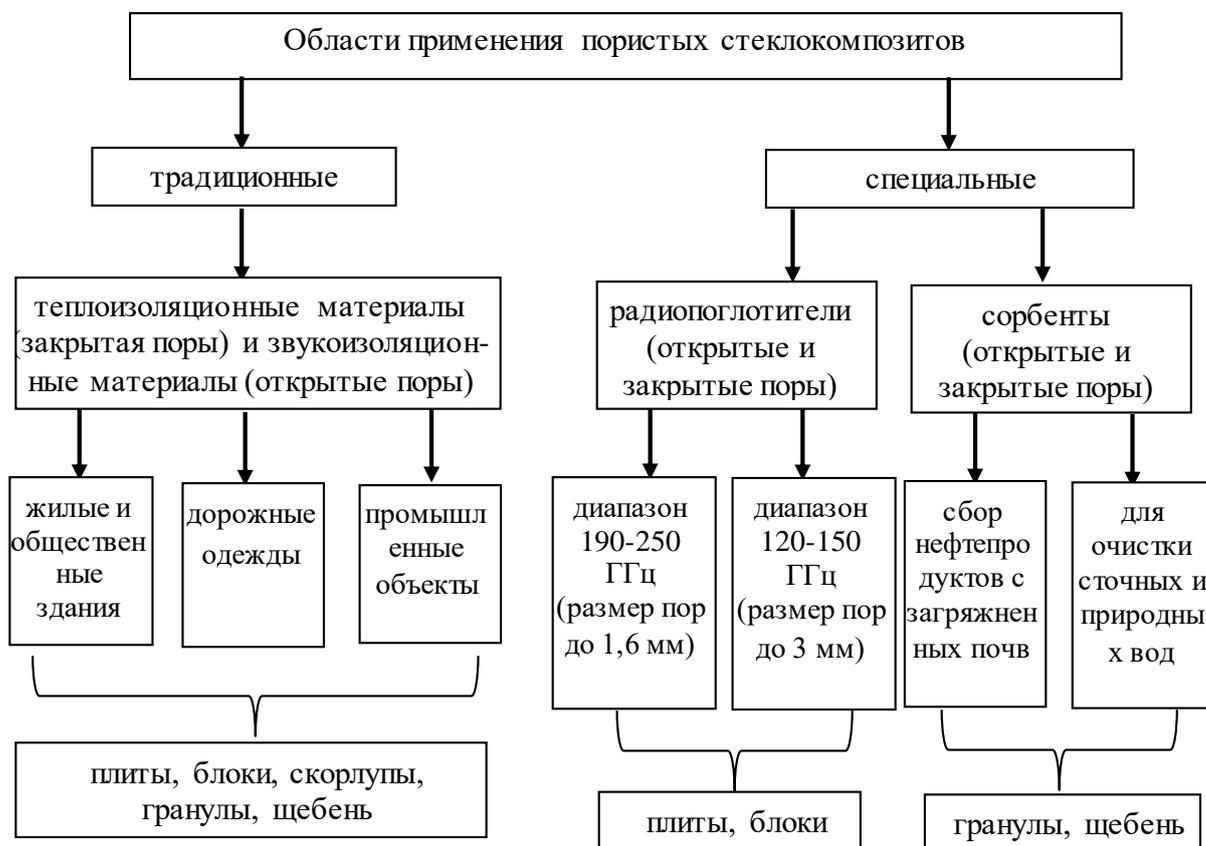


Рисунок 1.13 – Области применения пористого стеклокомпозита в зависимости от формы и пористой структуры

Благодаря комплексу свойств и процессу изготовления, основанному на использовании как техногенного, так и доступного природного сырья пористый

стеклокомпозит может успешно применяться в разных отраслях, включая тепло- и звукоизоляцию для строительного и промышленного сектора.

1.5 Постановка цели и задач исследования

Неорганические пористые материалы, аналогичные пеностеклу, относятся к перспективным материалам широкого применения в различных отраслях. В мире активно ведутся исследования, направленные на расширение сырьевой базы для данной группы материалов. Среди сырья рассматриваются различные виды отходов, включая разные сорта стеклобоя, и природные материалы, которые имеются в достаточных для производства объемах и мало используются промышленностью, в основном это касается аморфных кремнеземсодержащих пород. Вовлечение недорогого сырья и промышленных отходов – ресурсосберегающий подход к производству пеностекольных материалов, повышающий его эффективность.

Аналитический обзор технологий пористых материалов показал актуальность и перспективность получения стеклокомпозитов путем одностадийной щелочной активации. Энергосберегающий подход, снижение вредных выбросов, которые имеют место быть при использовании в качестве исходного сырья сульфатсодержащих стекол различных сортов, делают данное направление актуальным и перспективным. Полученные на основе диатомитов, опок, трепелов и других видах кремнеземистых аморфных пород пеностекольные материалы обладают хорошими теплофизическими и механическими свойствами. В тоже время в литературе отсутствуют данные по получению пористых материалов на основе кристаллического кремнеземистого сырья по одностадийной технологии, исключающей варку стекла при высоких температурах 1300–1400 °С.

Использование недорогого, доступного высокодисперсного кремнеземистого материала – маршалита, подготовка которого не требует энергозатратного измельчения, для получения пористых стеклокомпозитов одностадийным способом относится к перспективным направлениям. Требуется

исследовать физико-химические процессы, протекающие при щелочной активации маршалита с последующим вспениванием композиции, что позволит формировать пористую структуру композита с необходимыми характеристиками и управлять данным процессом.

Введение кальцийсодержащей добавки в исходную композицию вероятно позволит улучшить химическую стойкость материала за счет образования водостойких силикатов кальция. Подбор оптимальной концентрации добавки, способ ее введения и температурный режим вспенивания смогут обеспечить формирование устойчивой пористой структуры с нужной пористостью. Возможность управления структурой стеклокомпозита, получение его в гранулированном и блочном виде расширит области применения и сделает возможным применять как в традиционных направлениях (тепло- и звукоизоляция), так и в новых областях – в качестве сорбента нефти.

Целью данной работы является разработка составов и одностадийной технологии пористого стеклокомпозита на основе высокодисперсного кремнеземистого сырья щелочным активированием.

Для решения поставленной цели решался ряд задач:

- исследование свойств компонентов и физико-химических процессов образования гидросиликатов натрия в системе $\text{SiO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ и их трансформации в силикаты при нагревании;
- разработка базового состава и определение факторов, обеспечивающих формирование пористой структуры стеклокомпозита;
- исследование влияния добавок на процессы вспенивания композиций с микрокремнеземом и свойства пористого стеклокомпозита;
- разработка одностадийной щелочной технологии получения пористого стеклокомпозита.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

Сырье для получения пористого материала по одностадийной технологии включает два вида основных (кремнеземистые, щелочные) и вспомогательных компонентов. В качестве кремнеземистого сырья выбраны материалы кристаллической и аморфной природы, такие как маршалит и микрокремнезем, щелочной компонент представлен гидроксидом натрия.

Вспомогательные компоненты вводятся в шихту для увеличения водостойкости и прочности готового материала, а также увеличения вспенивающей способности пиропластичной силикатной матрицы. К этому виду компонентов отнесены, такие материалы оксид кальция (CaO), глицерин ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$).

2.1 Характеристика кремнеземистых материалов

Выбор кремнеземистого материала в виде *маршалита* (Елбашенское месторождение, Новосибирская обл.) обусловлен следующими факторами:

- высокая дисперсность, увеличивающая реакционную способность тугоплавкого компонента;
- высокое содержание кремнезема SiO_2 (основное условие образования силикатной стеклофазы);
- доступность материала (запасы Елбашинского месторождения составляют порядка 1,8 млн. тонн) [102];
- низкая энергоёмкость подготовки сырья (отсутствие необходимости энергоёмкой операции измельчения);
- относительная недороговизна материала (по сравнению с кварцевым песком);

- кристаллическое строение обуславливает присутствие в стеклофазе пористого композита непрореагировавшего кварца, который может выступать в качестве упрочняющего наполнителя [103].

Для экспериментов использован маршалит, предварительно просеянный через сито 0,5 мм. Его истинная плотность, установленная пикнометрическим методом, составила 2800 кг/м³, насыпная плотность – 1030 кг/м³ (ГОСТ 19440-94). Удельная поверхность порошка маршалита, определенная по методу ПСХ (ГОСТ 21043-87), составила 2300 см²/г.

По химическому составу (таблица 2.1), исследуемый материал является высококремнеземистым, содержание SiO₂ составляет 96%. Состав также включает до 2,4 мас. % Al₂O₃ и прочие оксиды, содержание которых не превышает одного процента. Незначительные вариации содержания компонентов показывают стабильность химического состава маршалита Елбашенского месторождения и перспективность его использования в качестве сырьевого материала.

Таблица 2.1 – Химический состав маршалита Елбашенского месторождения

Показатель	Содержание оксидов, мас. %					Δ п.п
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
колебания состава	95 – 97	1,7– 2,4	0,03–0,3	0,5–1,0	0,2–0,4	–
средняя проба, используемая в работе	95,7	2,1	0,3	1,0	0,4	0,5

Согласно данным дифракционной рентгенограммы, маршалит представляет собой материал кристаллического строения (рисунок 2.1), с присутствующими на дифрактограмме рефлексами кварца (d/n , Å: 3,42, 1,85, 1,57), имеющему тригональную сингонию с межплоскостными расстояниями 0,490 нм и 0,539 нм [104]. Отсутствие рефлексов прочих оксидов объясняется ограничениями чувствительности метода.

По результатам гранулометрического анализа маршалита (рисунок 2.2), проведенного методом лазерной дифракции, построена гистограмма с трехвершинным распределением (0,40; 10,0; 6,26 мкм). Порядка 62 об. % частиц маршалита имеют дисперсность менее 25 мкм, средний размер частиц – 11 мкм.

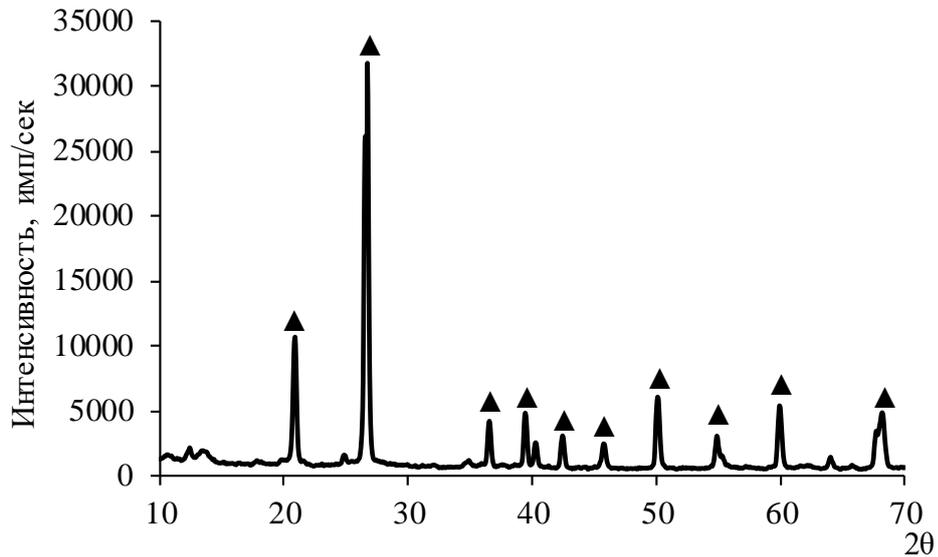


Рисунок 2.1 – Рентгеновская дифрактограмма маршалита:

▲ - кварц

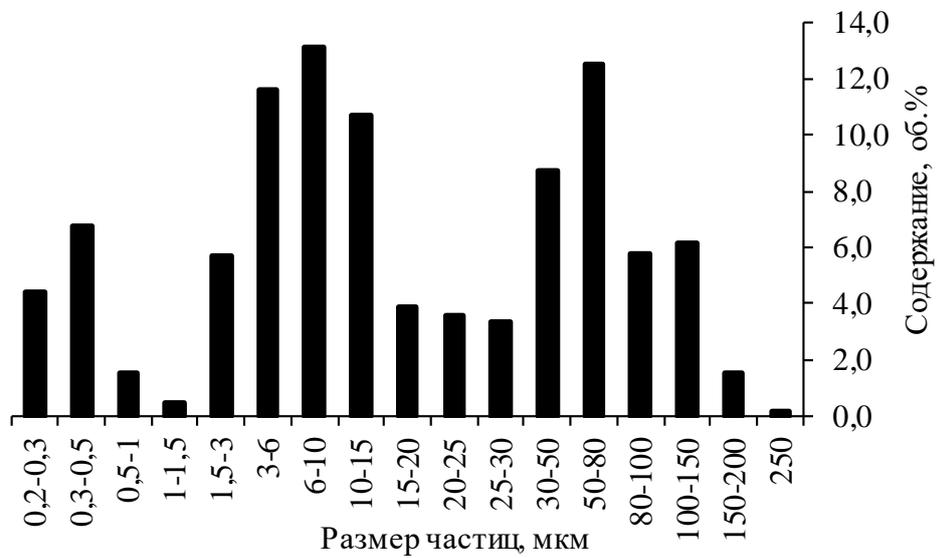


Рисунок 2.2 – Гистограмма распределения частиц маршалита

Елбашинского месторождения по результатам

гранулометрического анализа

На электронно-микроскопических снимках маршалита (рисунок 2.3) показаны мелкодисперсные частицы различной дисперсности, что согласуется с данными гранулометрического анализа.

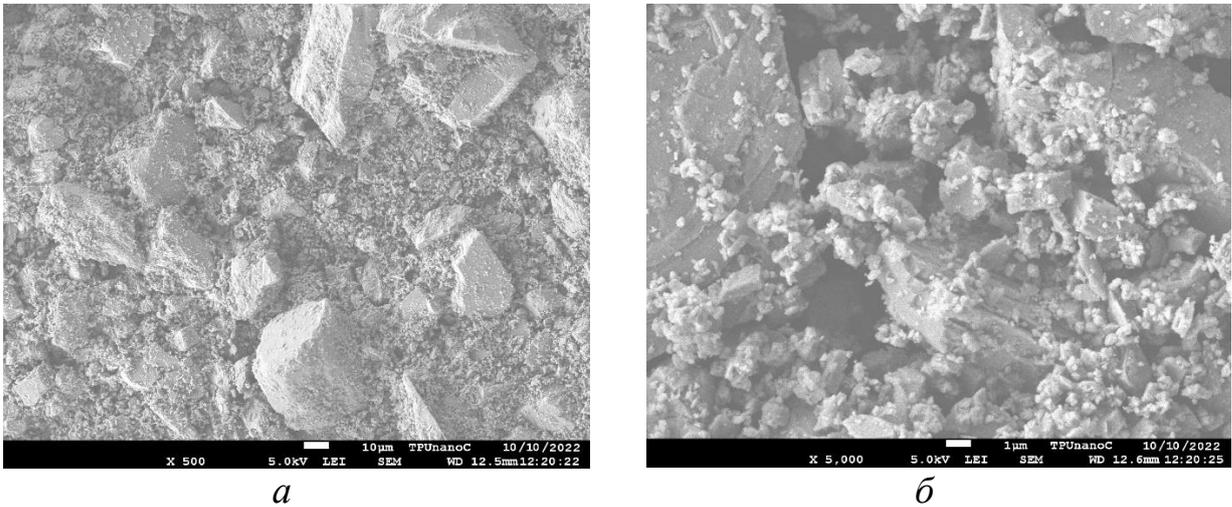


Рисунок 2.3 – Электронно-микроскопические снимки маршалита Елбаашинского месторождения при увеличении, раз: а – 500; б – 5000

На термограмме маршалита (рисунок 2.4), полученной по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), показано наличие эндотермических пиков, соответствующих процессам удаления адсорбционной влаги (77 °С), химически связанной воды (383 °С), полиморфного превращения кварца (575 °С) и плавления маршалита (1013 °С).

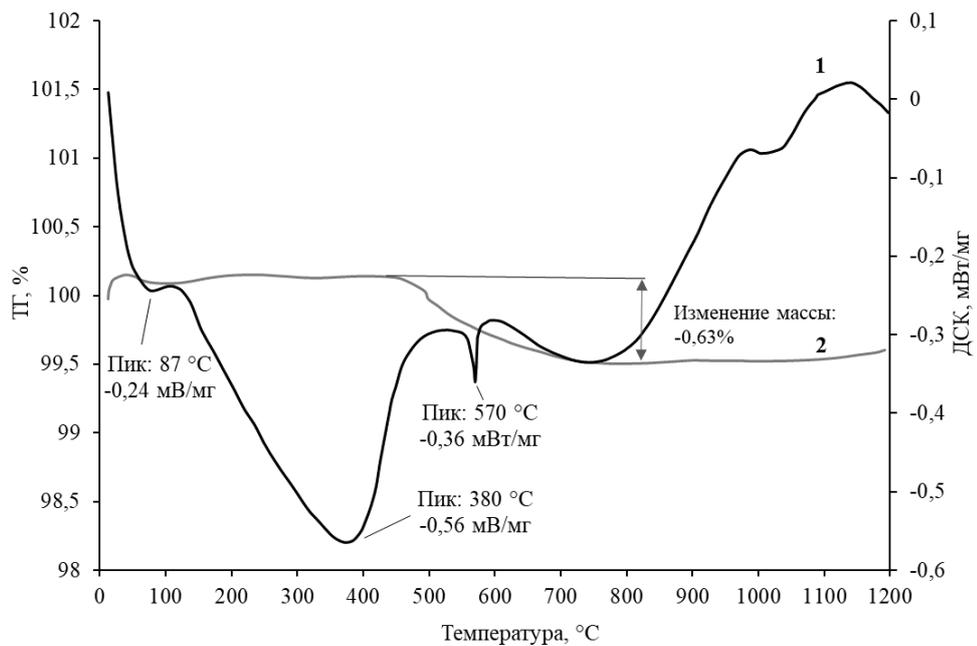


Рисунок 2.4 – Термограмма маршалита Елбаашинского месторождения:
1 – ДСК, 2 – ТГ

По данным ИК-спектрометрии маршалита (рисунок 2.5) установлены полосы поглощения 1600 см^{-1} , соответствующая адсорбированной воде, полосы 3750 см^{-1} и 3696 см^{-1} [105], принадлежащие связанным Н-связью силанольным группам (Si-O-H). Характерными для силанольных связей являются полосы поглощения 695, 780 и 1080 см^{-1} [106].

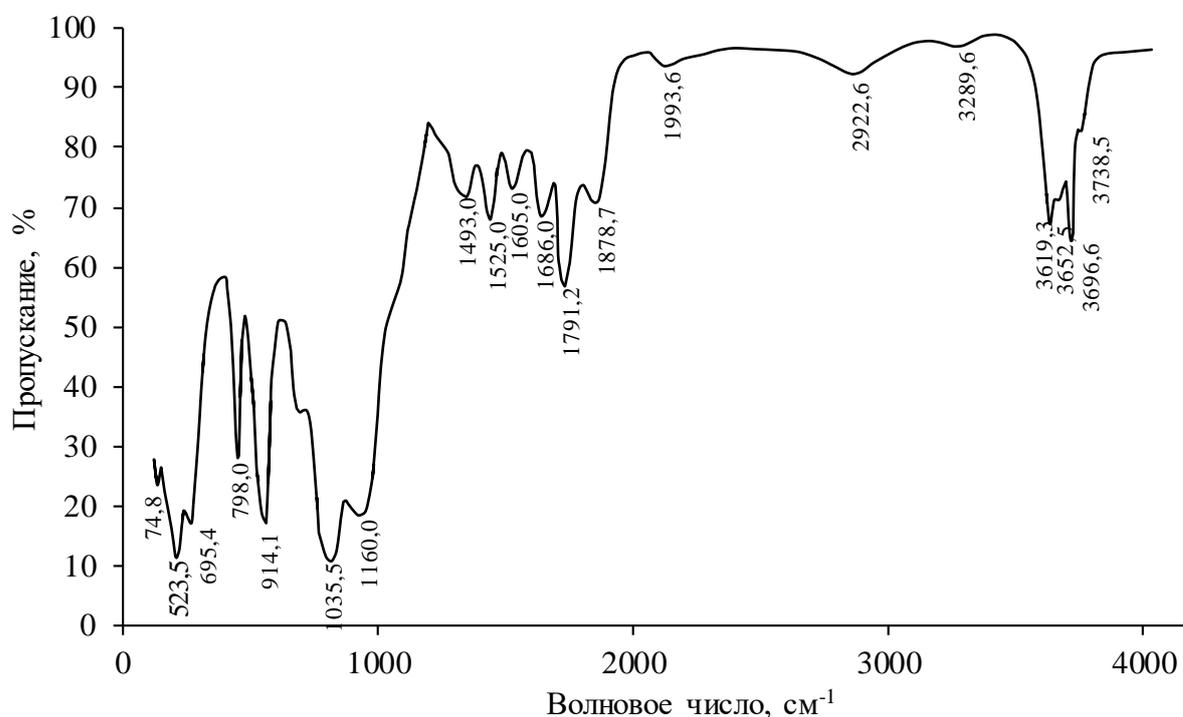


Рисунок 2.5 – ИК-спектрометрия маршалита Елбаинского месторождения

В работе использован **микрокремнезем** – техногенный отход производства ООО «Братского завода ферросплавов». Выбор кремнеземистого материала в виде микрокремнезема обусловлен следующими факторами:

- аморфное строение кремнезема, обуславливающее высокую реакционную способность материала;
- высокая дисперсность, увеличивающая реакционную способность тугоплавкого компонента;
- доступность материала (ежегодные объемы производства составляют порядка 150 тыс. т/год [107]).

Предварительная подготовка микрокремнезема заключалась в просеивании через сито 0,5 мм. Пикнометрическим методом была определена истинная плотность микрокремнезема 2100 кг/м³. По ГОСТ 19440-94 методом с использованием воронки определена насыпная плотность порошка микрокремнезема, которая составляет 400 кг/м³. По результатам гранулометрического анализа (рисунок 2.6) построена гистограмма с двухвершинным распределением (0,32; 12,6). Большая часть частиц (81 об. %) имеет размер менее 10 мкм. Методом ПСХ (ГОСТ 21043-87) определена удельная поверхность порошка, которая составила 6900 см²/г.

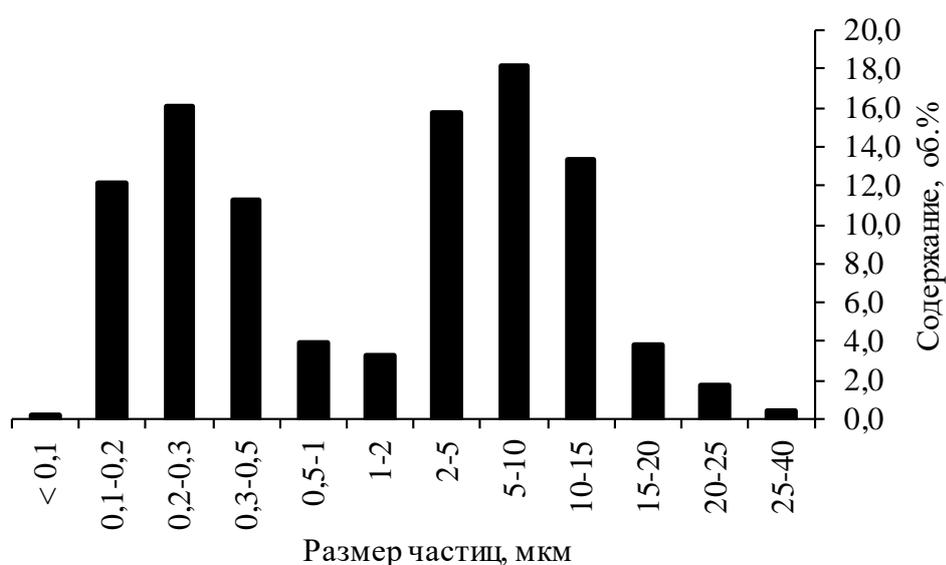


Рисунок 2.6 – Гистограмма распределения частиц микрокремнезема по размерам по результатам гранулометрического анализа

Химический состав микрокремнезема, приведенный в таблице 2.2, показывает, что материал является высококремнеземистым, содержание SiO₂ составляет 92 %, состав включает до 1,3 % CaO и прочие оксиды.

Таблица 2.2 – Химический состав микрокремнезема

Показатель	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Δ п.п.
колебания состава	70,6-93,0	0,2-1,3	0,7-0,98	0,14-0,5	0,2-1,1	4,2-5,4
средняя проба, используемая в работе	91,7	1,2	0,9	0,5	0,9	4,8

Согласно результатам дифракционной рентгенограммы (рисунок 2.7) микрокремнезем представлен аморфной фазой без кристаллических включений.

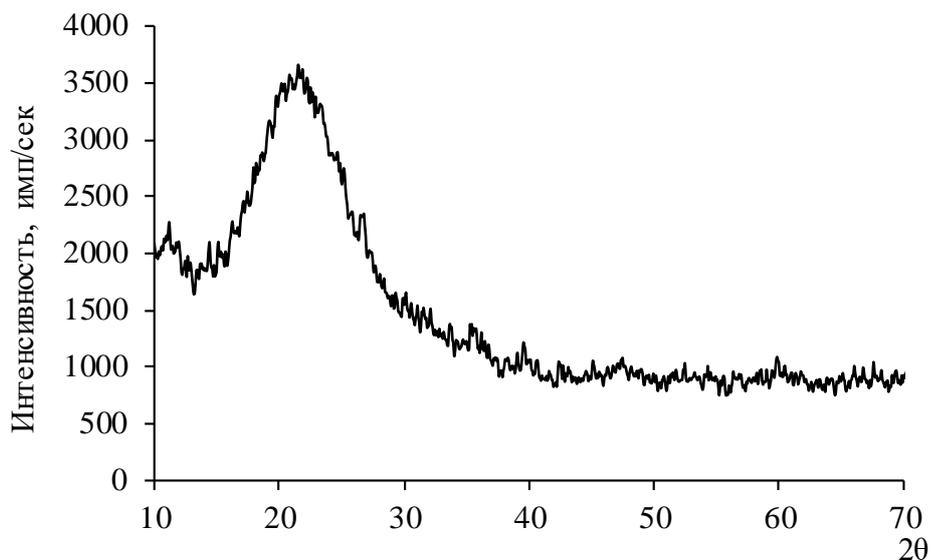


Рисунок 2.7 – Рентгеновская дифрактограмма микрокремнезема

На электронных микроснимках микрокремнезема наблюдаются мелкие частицы шарообразной формы и укрупненные (коагулировавшие) частицы неправильной формы размером до 300 мкм (рисунок 2,8, а). Частицы микрокремнезема имеют ярко выраженную пористую структуру (рисунок 2,8, б).

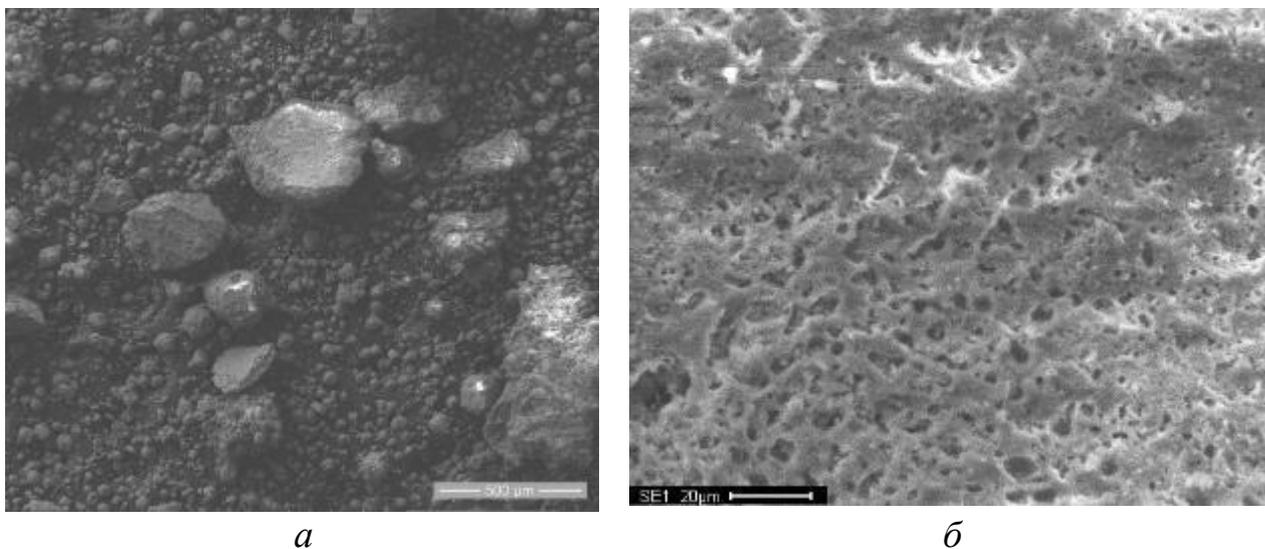


Рисунок 2.8 – Электронно-микроскопический снимок микрокремнезема

Представленные на ИК-спектроскопии (рисунок 2.9) полосы поглощения в диапазоне 1120-460 см^{-1} характерны для колебаний связей SiO_4^- [108]. Характерными для деформационных колебаний (связи Si-O и Si-O-Si) кремнезема являются полосы поглощения 468 см^{-1} , 805 см^{-1} , 1118 см^{-1} [106].

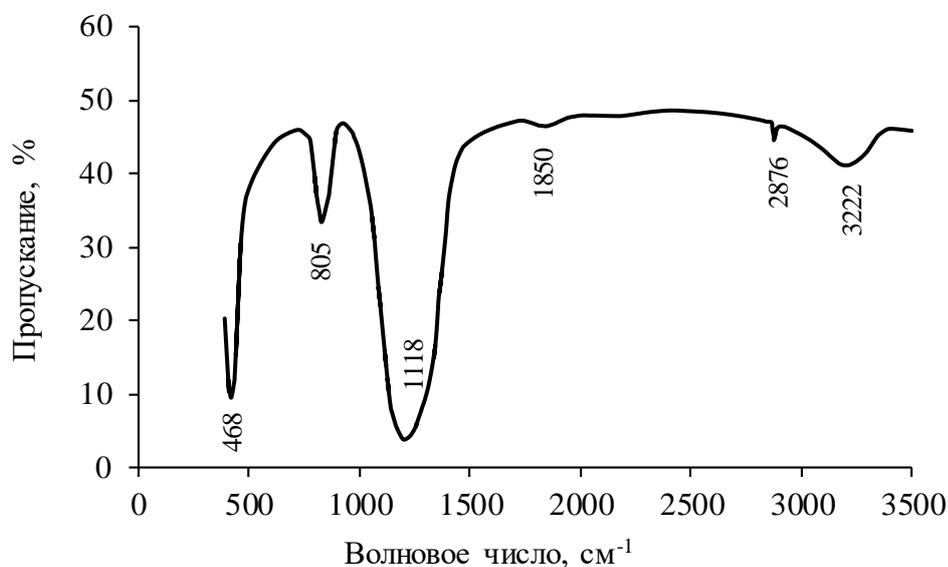


Рисунок 2.9 – ИК-спектроскопия Братского микрокремнезема

2.2 Щелочной компонент и вспомогательные сырьевые материалы

Гидроксид натрия использован в качестве щелочного компонента шихты, который, как известно ускоряет процессы силикатообразования. Согласно термодинамическим расчетам реакции силикатообразования возможны при температуре от 0 $^{\circ}\text{C}$, в то время как при использовании Na_2CO_3 температуры начала реакций составляют 500-600 $^{\circ}\text{C}$ [109]. При замене Na_2CO_3 на NaOH показано снижение порога теплоты протекания реакций силикатообразования, что способствует более экспрессному появлению жидкой фазы. Обобщённые данные представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики Na_2CO_3 и NaOH [110]

Характеристики щелочного компонента	Na_2CO_3	NaOH
Температура плавления, °С	854	320
Минимальная температура взаимодействия с SiO_2 , °С	500	0
Растворимость в H_2O при 20 °С, г/100 мл	21,8	108

В работе использован гранулированный гидроксид натрия в виде фракции размером 1 мм, марки ЧДА (NaOH не менее 98 мас. %) с плотностью 2130 кг/м³, соответствующий требованиям ГОСТ 4328-77.

Оксид кальция использован в работе в качестве дополнительного компонента, повышающего гидролитическую стойкость пористого композита. Вводился в состав шихты в виде порошка марки ЧДА (ГОСТ 8677-76) с содержанием CaO 99,4 мас. %, CaCO_3 0,07 мас. % и незначительным количеством прочих примесей. Данный компонент доступен (4 млн. тонн в год, [111]), обладает высокой химической активностью (тепловой эффект гашения 1,16 кДж/г, [112]).

По результатам изменения температуры от времени взаимодействия рисунок 2.10, по методике ГОСТ 22688-2018 ($\text{CaO} / \text{H}_2\text{O} = 1:2,5$) установлено, что используемый в работе оксид кальция химически высокоактивен, экспрессно взаимодействует с водой с выделением большого количества тепла.

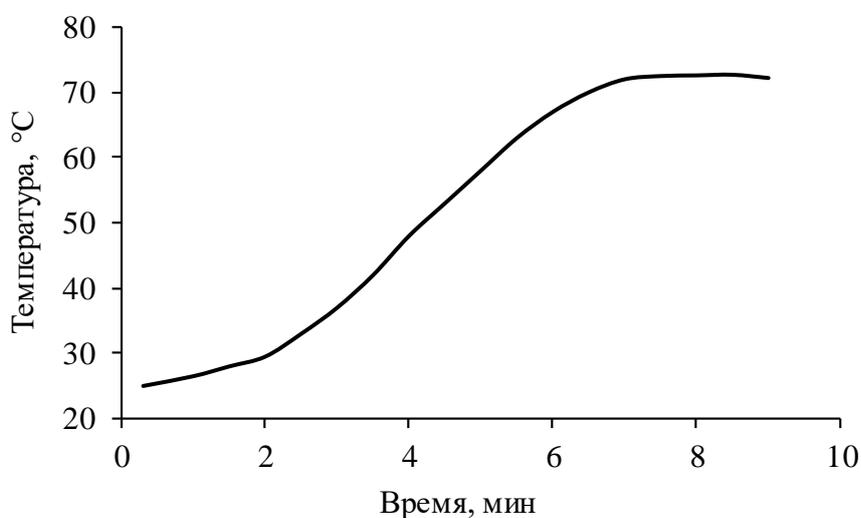


Рисунок 2.10 – Кинетика температурного взаимодействия оксида кальция с водой

В качестве газообразователя в работе использован раствор **глицерина** 85 мас. %, отвечающий требованиям ГОСТ 6259-75 «Реактивы. Глицерин. Технические условия», с плотностью 1260 кг/м³. Этот компонент достаточно часто применяется в производстве пеностекла, является нетоксичным и негорючим. Жидкое агрегатное состояние глицерина позволяет равномерно распределять газообразователь по всему объему шихты, с получением равномерной пористой структуры. На термограмме глицерина (рисунок 2.11) показан эндотермический эффект -3,62 мкВ/мг при 245 °С соответствующий процессам дегидратации и разложения. Потери массы глицерина при нагревании до 260 °С составили 99,45%.

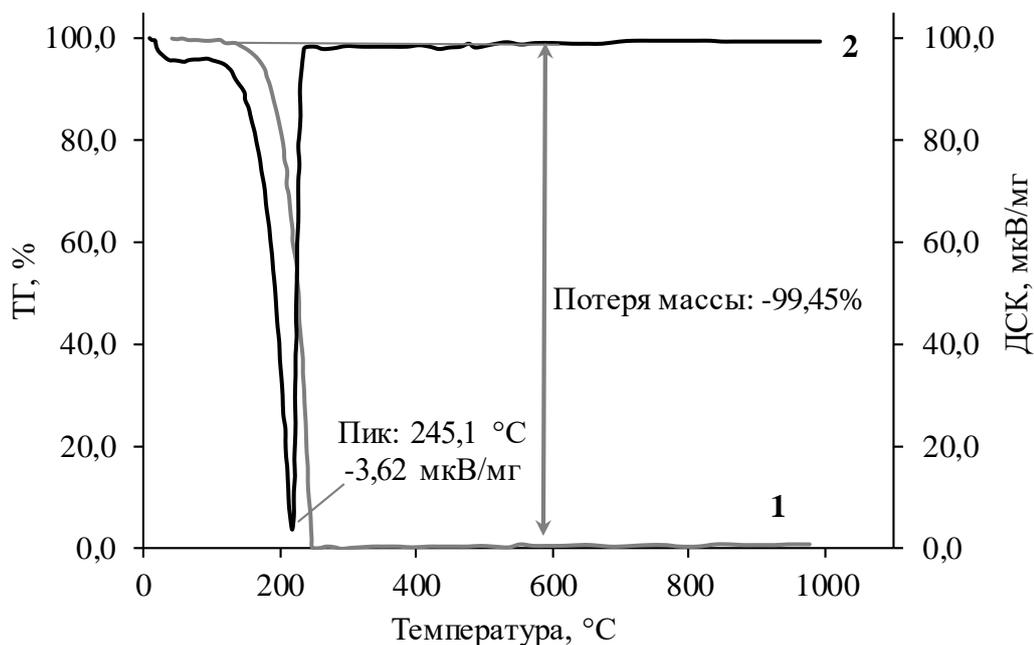


Рисунок 2.11 – Термограмма глицерина:

1 – ТГ, 2 – ДСК

Жидкое стекло, введенное в композицию в качестве газообразователя, обладает с одной стороны высокой вспенивающей способностью, свойствами связующего и жидким агрегатным состоянием, интенсифицирующим процессы силикатообразования. В работе использовано жидкое стекло, отвечающее требованиям ГОСТ 13078-2021 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия».

Согласно химическому составу, приведенному в таблице 2.13, силикатный модуль стекла составляет 2,9.

Таблица 2.13 – Химический состав жидкого стекла

Содержание оксидов и элементов, мас. %					
SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O
32,0	11,0	0,2	0,2	0,3	56,3

По данным термогравиметрического анализа, представленного на рисунке 2.12 потери массы, обусловленные наличием воды, составляют 53 мас. %. Удаление воды сопровождается эндотермическим эффектом на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии.

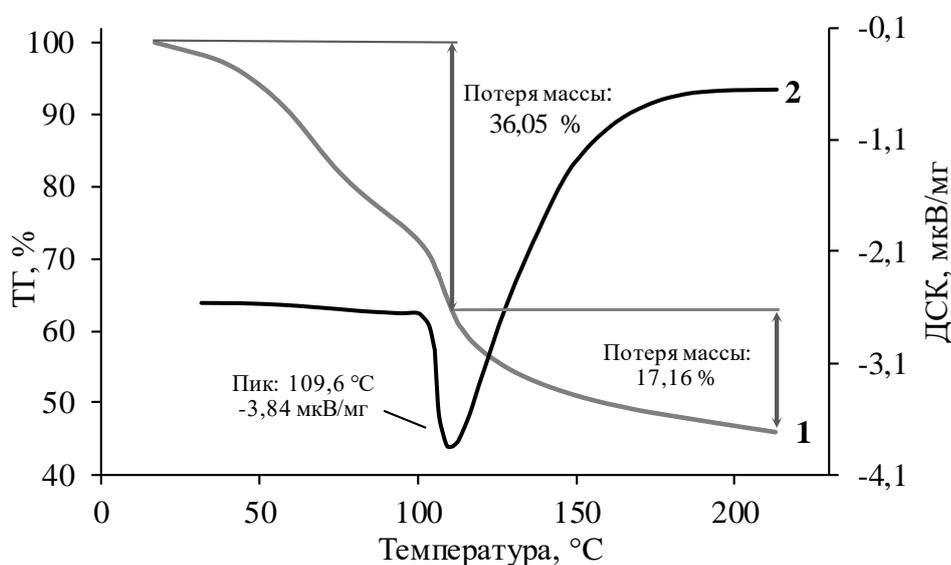


Рисунок 2.12 – Термограмма жидкого стекла:

1 – ТГ; 2 – ДСК

2.3 Методы исследования основных характеристик материалов

Исследование состава и свойств исходных сырьевых материалов, стеклокомпозиата и процессов, протекающих при синтезе, проводилось с использованием современных физико-химических методов анализа:

рентгенофазовый анализ, метод лазерной дифракции, растровая и сканирующая электронная микроскопии, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра «ДРОН-3», с источником излучения – рентгеновская трубка БСВ-29 с медным анодом, порошковым способом. Рентгенофазовый анализ использован для качественного определения состава фаз исходных сырьевых материалов, а также качественного и количественного анализа синтезируемого пористого стеклокомпозита.

Качественное определение состава проводилось полуавтоматически с использованием программы «Crystallographica Search-Match», путем сравнения с рефлексами эталонов, представленных в базе данных. Количественная оценка содержания аморфной и кристаллической фаз стеклокомпозита проводилась согласно методике, описанной в работах [113-114]: методом полнопрофильного внутреннего стандарта, полуавтоматически с использованием программы «Rexp» путем сравнения площадей рефлексов с эталонными показателями.

Относительную интенсивность основного рефлекса кварца оценивали по отношению интенсивности рефлекса в пористом материале к интенсивности рефлекса в исходном сырье, согласно формуле 2.1 [115]:

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_{\text{мат}}}{I_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где $I_{\text{отн}}$ – относительная интенсивность, %; $I_{\text{мат}}$ и $I_{\text{исх}}$ – интенсивности кварца в пористом материале и в исходном сырье, имп./сек.

Термические методы анализа (термогравиметрический, дифференциально-термический, дифференциально- сканирующая калориметрия) позволили определить потери массы и тепловые эффекты, происходящие при нагревании исходных сырьевых материалов и синтезируемого стеклокомпозита. Анализ проводился в окислительной среде воздуха с помощью совмещенного термоанализатора «SDT Q600», оборудованного вакуумной высокотемпературной

печью (20-1500 °С) с регулируемой скоростью нагрева 0,1-100 °С/мин, и весами с чувствительностью 0,1 мкг и термопарой (Pt/Pt-Rh) с чувствительностью 0,001 °С.

Степень завершенности силикатообразования при температуре 700 °С (C_{700}) оценивали согласно формуле:

$$C_{700} = \frac{\Delta m_t}{\Delta m_{\text{общ}}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где Δm_t – потеря массы при температуре, г; $\Delta m_{\text{общ}}$ – общая потеря массы, г.

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использован для проведения качественного элементного анализа исходных сырьевых компонентов и исследования макро- и микроструктуры материалов с применением электронного микроскопа «JEOL JSM-6000» компании «JEOL Ltd», позволяющего получить увеличение изображения от 10 до 60000 раз.

Метод лазерной дифракции использован для определения гранулометрического состава исходных сырьевых материалов с помощью лазерного анализатора Shimadzu SALD-7101 в водной среде. Диапазон измерений прибора составляет 0,01-300 мкм, с источником излучения в виде полупроводникового ультрафиолетового лазера с длиной волны 375 нм.

Инфракрасная спектроскопия использована для интерпретации физико-химических превращений в композициях, синтезируемых стеклокомпозитов при нагревании. Для регистрации ИК-спектров был применен ИК-Фурье спектрофотометр «IRPrestige-21» регистрирующий в интервале длин волн 4000-400 см⁻¹ с разрешением 0,001 см⁻¹. Пробоподготовка образцов заключалась в измельчении в агатовой ступке до дисперсности менее 100 мкм, с последующим добавлением порошка KBr марки ЧДА и прессованием в тонкие прозрачные диски.

2.4 Физико-химические методы анализа свойств стеклокомпозита и сырьевых материалов

Измерения физико-химических и механических свойств пористого композита проводили по стандартным методикам.

Плотность (истинная, насыпная, кажущаяся) порошковых материалов и готового стеклокомпозита определялась пикнометрически, методом воронки и взвешиванием в соответствии с ГОСТами 33949-2016, 19440-94 и EN 1602 по формуле 2.3:

$$\rho_k = \frac{m}{V}, \quad (2.3)$$

где m – масса образца, кг; V – объем образца, m^3 .

Прочность композита определяли на образцах кубической формы (70x70x70 мм) на гидравлическом прессе ПГМ–100МГ4, согласно ГОСТ 33949-2016 по формуле 2.4:

$$\sigma_{сж} = 0,1 \cdot \frac{P_k}{S}, \quad (2.4)$$

где $\sigma_{сж}$ – прочность на сжатие, МПа; P_k – предельное давление сжатия, кН; S – площадь образца, $см^2$.

Размер пор композита определяли с применением программы ImageJ-FiJi (модуль «Analyze Particles», программное обеспечение с открытым кодом, разработчик Wayne Rasband), методом секущих. Пористость рассчитывалась по формуле 2.5:

$$П = \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_u}\right) \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

где ρ_c и ρ_u – кажущаяся и истинная плотность материала, $кг/м^3$.

Водопоглощение пористого стеклокомпозита определяли методом погружения в воду с выдержкой 24 часа в соответствии с рекомендацией ГОСТ 59574-2021 по формуле 2.6:

$$W^П = \frac{m_1 - m_2 - m_3}{m_2} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

где m_1 – масса образца после насыщения водой и поддона для взвешивания, г; m_2 – масса образца, предварительно высушенного до постоянной массы, г;
 m_3 – масса сухого поддона для взвешивания, г.

Коэффициент прочности рассчитывали через отношение предела прочности на сжатие к кажущейся плотности пористого стеклокомпозита по формуле 2.7:

$$K = \frac{\sigma_{сж}}{\rho_k} \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

где K – коэффициент прочности, %, $\sigma_{сж}$ – предел прочности на сжатие, МПа; ρ_k – кажущаяся плотность материала, кг/м³.

Коэффициент размягчения определяли в соответствии с рекомендацией СТО МОН Х-2016 «Система стандартизации. Материалы строительные из пеностекла» по ГОСТ 9758-2012 по формуле 2.8:

$$K_p = \frac{R'_{од.з}}{R_{од.з}}, \quad (2.8)$$

где $R'_{од.з}$ – прочность при сдавливании в насыщенном водой состоянии, МПа; $R_{од.з}$ – прочность при сдавливании в сухом состоянии, МПа.

Водостойкость образцов определяли как гидролитическую стойкость материала в соответствии с ГОСТ 10134.1-2017 (метод А).

Теплопроводность измеряли в соответствии с рекомендацией ГОСТ 33949-2016 на измерителе теплопроводности ИТП-МГ4, с расчетом эффективной теплопроводности по формуле 2.9:

$$\lambda_{eff} = \frac{d}{R}, \quad (2.9)$$

где d – толщина образца, м; R – термическое сопротивление, (м²·К)/Вт.

Звукоизоляционные свойства пористого стеклокомпозита исследованы по методике, описанной в ГОСТ 31296.2-2006 (ИСО 1996-2:2007). В качестве источника звука использованы акустические колонки GENIUS SP-E200 с широким частотным диапазоном до 20000 Гц. Генерация сигнала производилась с помощью звуковой карты компьютера. Оценку уровня шума проводили с помощью шумомера «ОКТАВА-101 АМ».

Измерения коэффициента пропускания звуковых волн материалом проводили на стенде, представленном на рисунок 2.13, микрофон устанавливался вблизи поверхности исследуемого материала, где звуковое поле не подвержено влиянию многократных отражений звука от выступающих поверхностей.

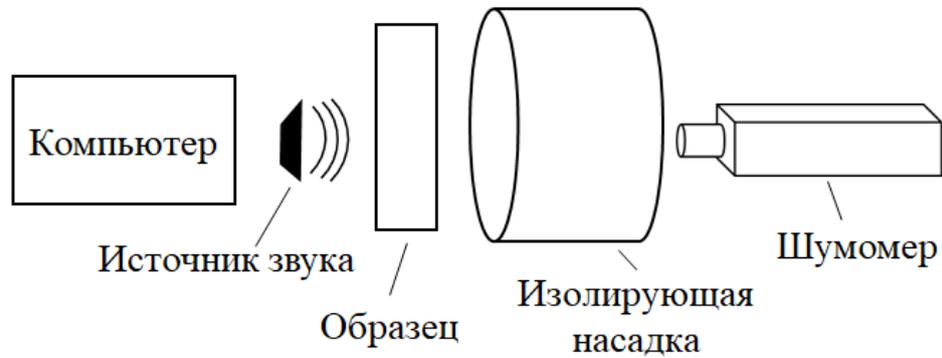


Рисунок 2.13 – Схема стенда для измерения коэффициента пропускания звуковых волн

2.4 Методология работы и структурно-методологическая схема исследований

Методология работы построена на гипотезе образования силиката натрия, формирующего расплав при вспенивании, через гидросиликаты натрия с дополнительно введенным оксидом кальция, что обеспечивает реализацию одностадийной технологии пористого стеклокомпозита на основе дисперсного кристаллического кремнезема (кварца). Работа проводилась согласно этапам, обозначенным на структурно-методологической схеме (рисунок 2.14).

На первом этапе проводится комплексное исследование процессов образования гидросиликатов натрия и их трансформации в силикаты при нагревании композиций $\text{SiO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ до 800 °С. Устанавливается влияние на данные процессы силикатного модуля $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, количества и концентрации щелочного раствора, температуры нагревания композиции, а также частичной замены кристаллического кремнеземистого компонента на аморфный. По результатам анализа полученных данных предлагается модель фазовых превращений при нагревании композиции маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода и разрабатывается базовый состав, пригодный для получения пористого стеклокомпозита.

На втором этапе проводится исследование физико-химических процессов, протекающих в композиции маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода с добавками, и их влияние на процесс вспенивания и свойства пористого стеклокомпозита. В качестве добавок выбраны оксид кальция, глицерин, жидкое стекло. По результатам определения влияния добавок на функциональные свойства пористого стеклокомпозита предлагаются области использования данного материала.

На основании полученных данных разрабатывается технологическая схема одностадийного способа получения пористого стеклокомпозита на основе кристаллического кремнеземистого сырья.



Рисунок 2.14 – Структурно-методологическая схема работы

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ГИДРОСИЛИКАТА НАТРИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ В СИЛИКАТЫ В КОМПОЗИЦИЯХ КРЕМНЕЗЕМИСТЫЙ КОМПОНЕНТ – ГИДРОКСИД НАТРИЯ

3.1 Обоснование составов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ в композициях маршалита с гидроксидом натрия для получения пористого стеклокомпозита

Известны составы композиций кремнеземистый компонент - гидроксид натрия для получения пористых стеклокомпозитов различными способами на основе кремнезёмсодержащих материалов, имеющих аморфное или аморфно-кристаллическое строение [116-117]. В случае использования кристаллического кремнеземистого сырья (маршалит) такие составы неизвестны, что требует обоснования оксидного состава исходной смеси.

Из ранее проведенных исследований двухстадийной технологии синтеза, установлено, что для формирования пористой структуры из стеклокристаллической матрицы оптимальными условиями являются:

- количество жидкой фазы (расплава), образующегося за счет плавления эвтектик не менее 70 % [118];
- вязкость расплава в момент вспенивания должна находиться в интервале 10^6 – 10^8 Па·с [119];
- температуры плавления смеси и газообразования должен совпадать [120];
- соотношение количества SiO_2 к Na_2O ориентировочно находится в пределах 3–5, что отвечает устойчивому стеклообразованию из силикатных расплавов [121];

При получении пористого материала по щелочной одностадийной технологии из кристаллического кремнеземистого сырья в готовом продукте может присутствовать остаточный кварц, не прореагировавший на стадии вспенивания. Поэтому необходимо учитывать, что присутствие в расплаве частиц

кристаллической фазы микронных размеров в количестве, не превышающем 30 %, способствует устойчивости пены [122].

Количество SiO_2 в составе маршалита составляет в среднем 96 % мас. На втором месте по содержанию оксидов находится Al_2O_3 , в количестве около 2 % и незначительное содержание оксида кальция, не более 1 %. Таким образом, для получения пористого стеклокомпозита по одностадийной технологии компонентный состав шихты будет обеспечивать содержание в стеклофазе в основном двух оксидов SiO_2 и Na_2O .

Температурные условия образования щелочных силикатов в зависимости от соотношения стеклообразователя (SiO_2) и модификатора (Na_2O) предварительно оценивали по диаграмме состояния двухкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. В зависимости от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ силикаты образуются при различных температурах и обладают различными свойствами, что влияет на качество готового пористого стеклокомпозита.

Анализ диаграммы показывает, что самая легкоплавкая эвтектика (788 °C) системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (рисунок 3.1) содержит кремнезем и дисиликат натрия (74 % мас. SiO_2 и 26 % мас. Na_2O). Имеются сведения о существовании других кристаллических модификаций высоко кремнеземистых силикатов натрия, например $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ или $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$ ($\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$). Трисиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ плавится при еще более низкой температуре 750 °C.

В качестве источника Na_2O выбран гидроксид натрия, который не только снижает температуру синтеза силикатов, но и, образуя гидросиликаты, выступает в роли газообразующего агента.

При этом необходимо учитывать недостатки применения щелочи. Во-первых, требуется строгое соблюдение правил техники безопасности, т.к. NaOH является очень агрессивным реагентом. Во-вторых, повышенное содержание щелочи (свыше 20 %) ограничивает применение материала в строительных композитах, например на основе портландцемента. Поэтому актуальными являются исследования направленные на снижение содержания NaOH в смеси

для получения пористых материалов на основе природного или техногенного кремнеземистого сырья.

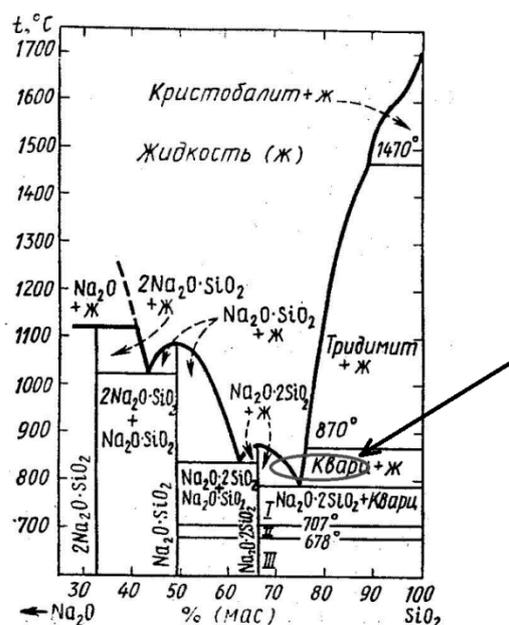


Рисунок 3.1 – Диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Для оценки оптимального соотношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (таблица 3.1) построены кривые плавкости для композиций с содержанием SiO_2 70-88% по данным двойной диаграммы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (рисунок 3.2).

Как видно по данным таблицы 3.2, количество расплава, образующегося при 850 °С, составляет более 70% для всех составов, за исключением составов 6 и 7. С учетом того, что в маршалите присутствуют примеси, а в качестве щелочного компонента используется NaOH , действительное количество расплава при термообработке данного состава может быть больше.

Таблица 3.1 – Компонентный и оксидный состав композиции

Компонент	Содержание компонентов в составе композиции, мас. %						
	1	2	3	4	5	6	7
маршалит	66	70	72	74	78	82	86
NaOH	34	30	28	26	22	18	14
Оксиды	Содержание оксидов в составе композиции, мас. %						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	70	74	76	78	81	85	88
Na ₂ O	30	26	24	22	19	15	12
SiO ₂ / Na ₂ O	2,3	2,8	3,2	3,5	4,3	5,7	7,3

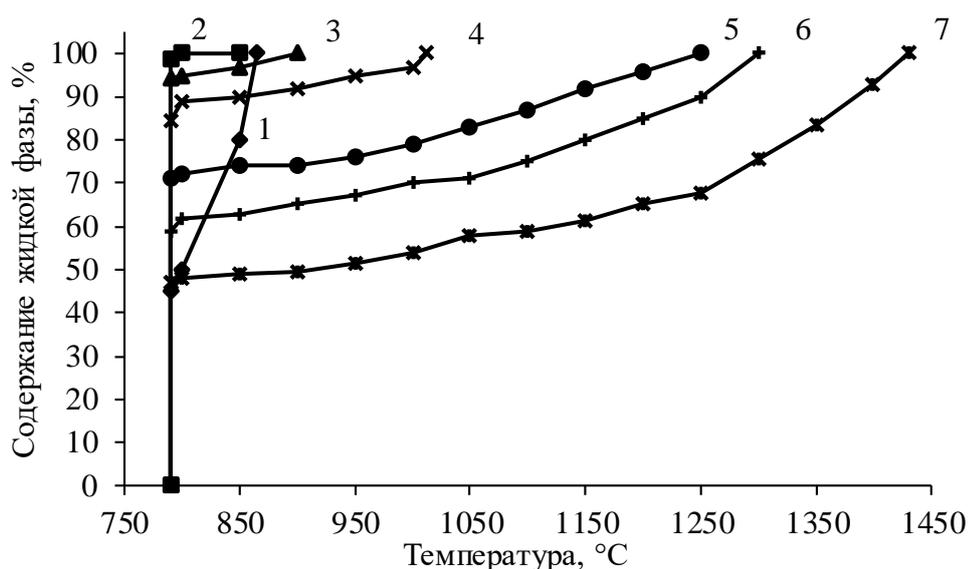


Рисунок 3.2 – Кривые плавкости составов построенные по данным диаграммы Na₂O - SiO₂ с различным соотношением SiO₂/Na₂O:
 1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,2; 4 – 3,5; 5 – 4,3; 6 – 5,7; 7 – 7,3

Таблица 3.2 – Расчётные показатели для рассматриваемых составов

Показатель	Номер состава композиции							
	1	2	3	4	5	6	7	
Содержание жидкой фазы при 850 °С	80	100	97	90	74	63	49	
Температура вязкости, °С	10 ⁶	659	719	746	771	805	847	875
	10 ⁸	553	601	622	643	671	705	728
SiO ₂ / Na ₂ O	2,3	2,9	3,2	3,5	4,3	5,7	7,3	

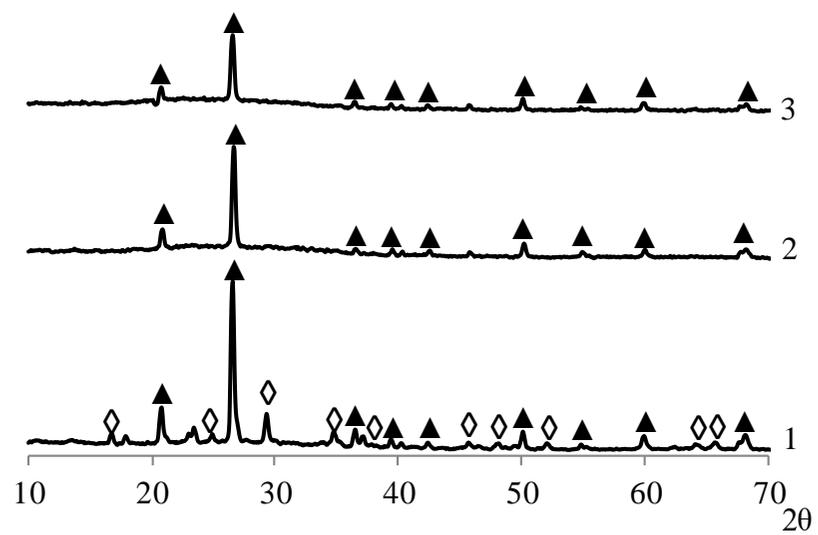
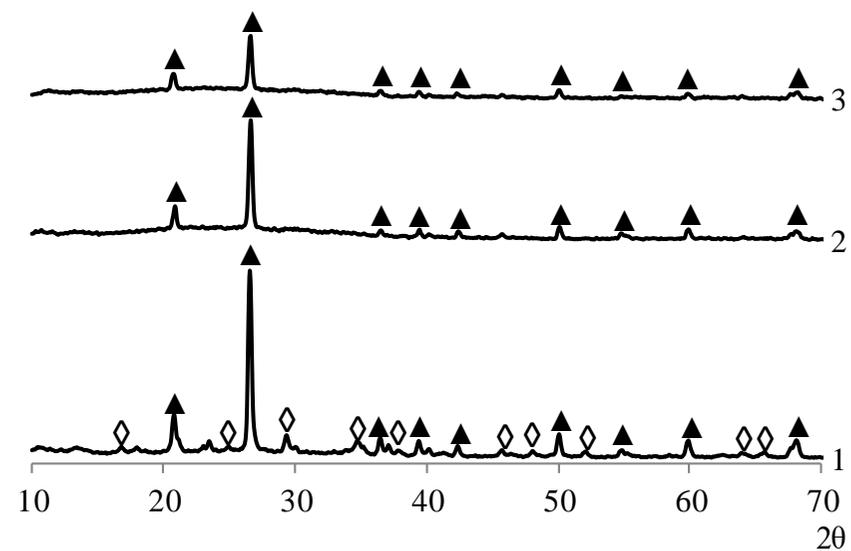
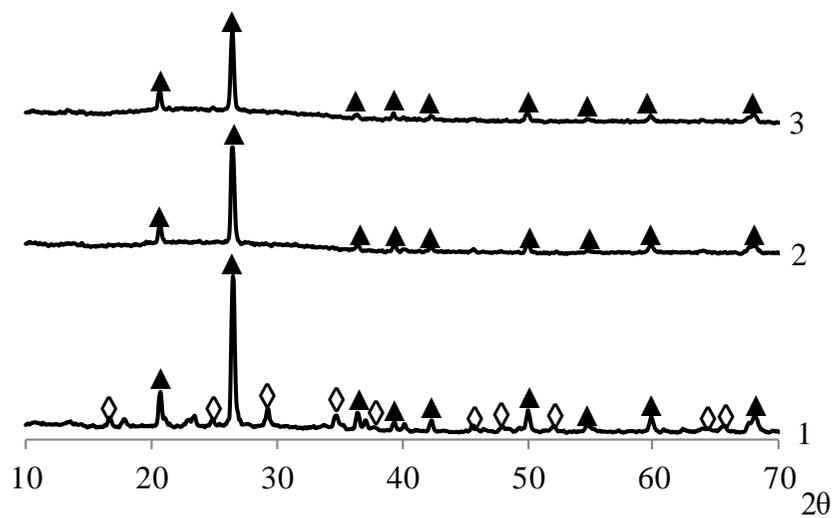
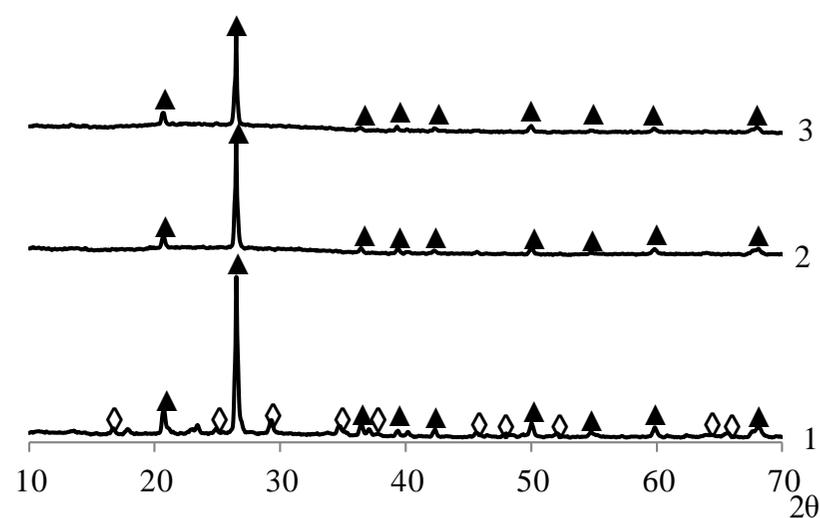
Температуры, соответствующие вязкости расплава в интервале 10^6 – 10^8 Па·с, не выходят за температуру 850 °С для всех составов (исключение 7). Таким образом, составы с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ от 2,3 до 4,3 теоретически отвечают заданным условиям. Состав 2 соответствует составу эвтектики. Наибольшую практическую значимость представляют составы с наименьшим содержанием щелочного компонента с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3 – 7,3 (составы 5–7).

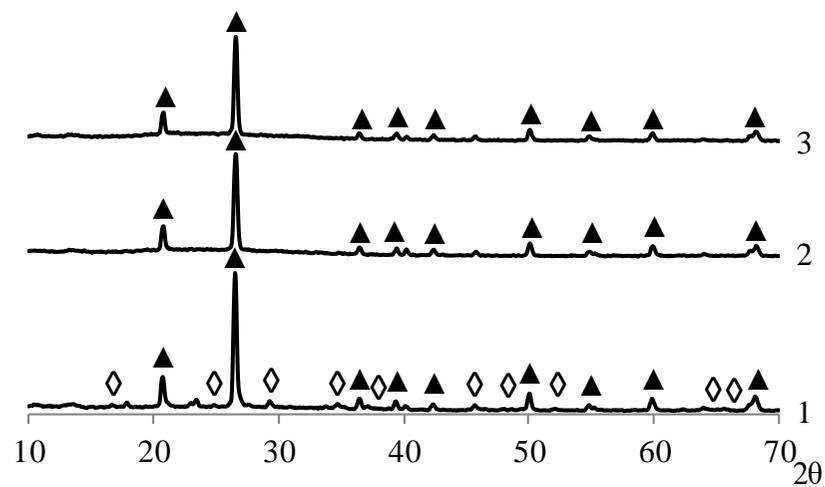
Экспериментальную проверку количества, образующегося при температуре 850 °С, расплава проводили на двухкомпонентных шихтах на основе маршалита и раствора гидроксида натрия (таблица 3.1).

Подготовленные порошки композиций рассматриваемых составов засыпали в металлическую форму и выдерживали при температуре 850 °С различное время. Для полученных образцов по данным количественного рентгенофазового анализа оценивали количество образующегося расплава.

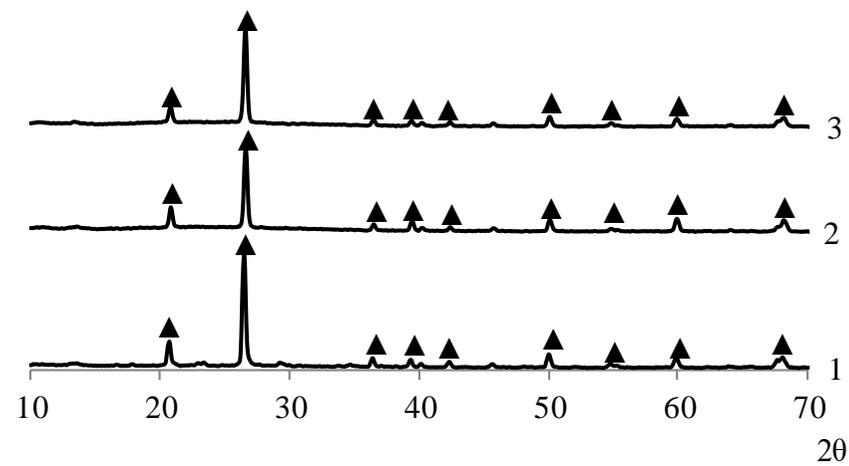
Как видно из рентгенограмм вспененного материала различного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (рисунок 3.3), полученных при разном времени вспенивания (10, 30 и 60 мин), интенсивность основного рефлекса кварца изменяется, появляется новый рефлекс, отвечающий за метасиликат натрия, а также появляется небольшое аморфное гало.

Практически для всех составов интенсивность основного рефлекса кварца с увеличением времени вспенивания уменьшается (рисунок 3.3). При десятиминутной обработке смеси на рентгенограммах всех составов, за исключением составов с высоким соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 5,7 и 7,3 присутствуют рефлексы, соответствующие метасиликату натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$). Дисиликат натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$) на рентгенограммах отсутствует, вероятно, при данной температуре происходит его полное расплавление и переход в аморфную фазу. При более длительном вспенивании рефлексы метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$) исчезают, что говорит о протекании процессов его растворения в образующемся расплаве.

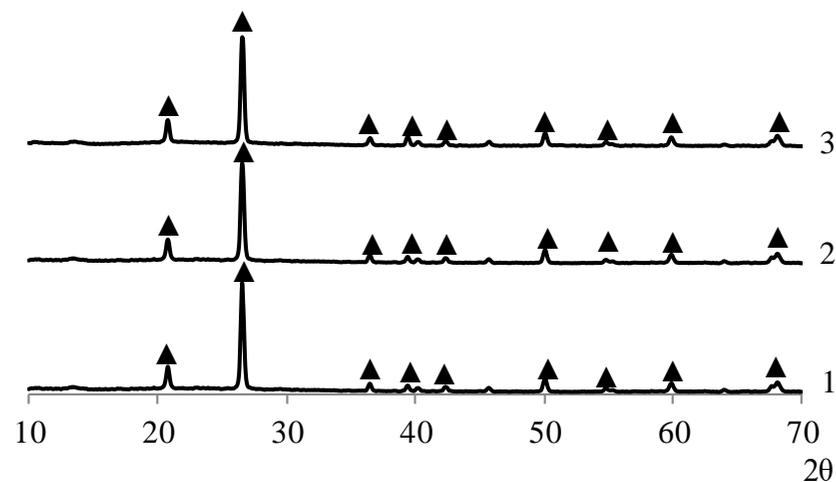
*a**b**c**d*



d



e



ж

Рисунок 3.3 – Рентгеновские дифрактограммы пористого материала, полученного при 850°C , с различной выдержкой (1 – 10 мин; 2 – 30 мин; 3 – 60 мин) и соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: а – 2,3; б – 2,8; в – 3,2; г – 3,5; д – 4,3; е – 5,7; ж – 7,3
 ▲ - кварц, ◇ - Na_2SiO_3

С увеличением времени выдержки композиций, содержащих $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 5,7 и 7,3, с 30 до 60 минут интенсивность основного рефлекса кварца увеличивается, что обусловлено снижением растворения остаточного кварца в высоко кремнеземистом расплаве с высокой вязкостью (рисунок 3.4).

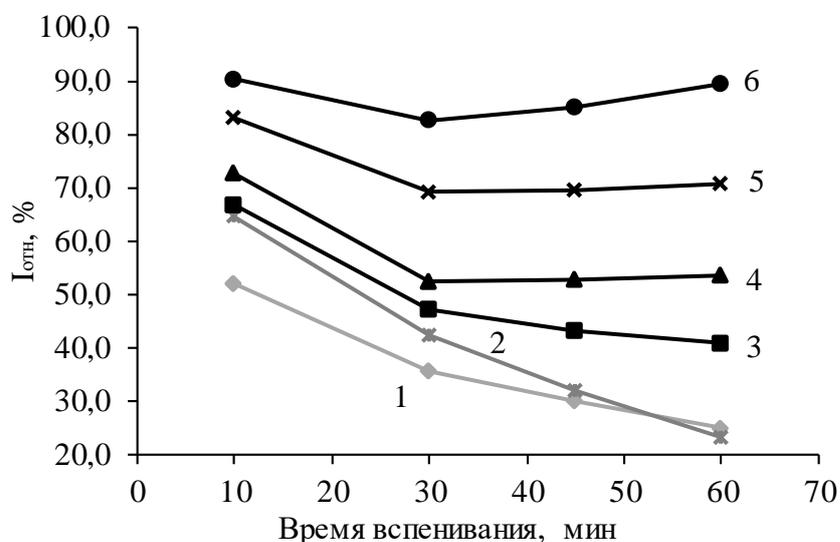


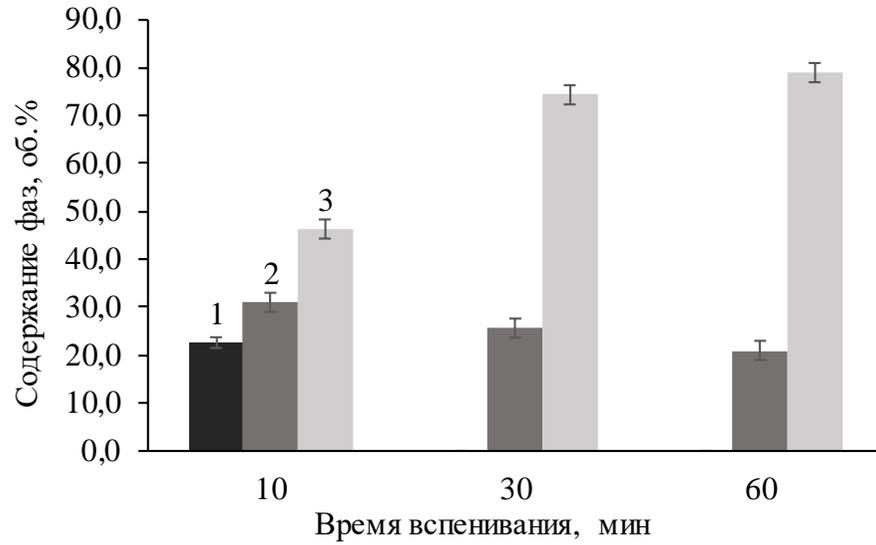
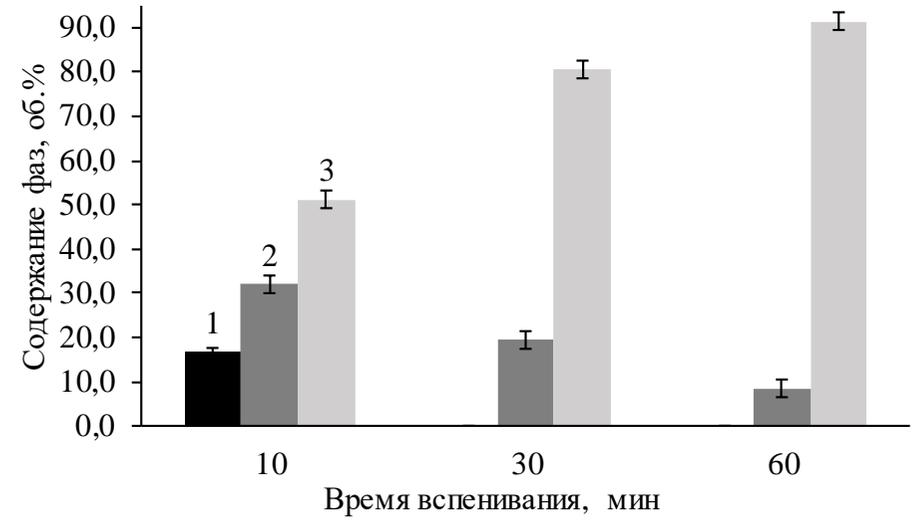
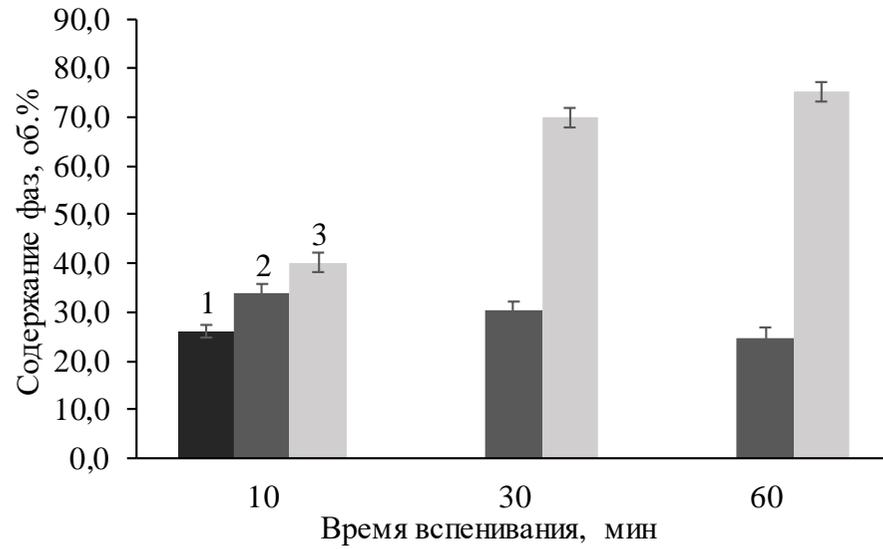
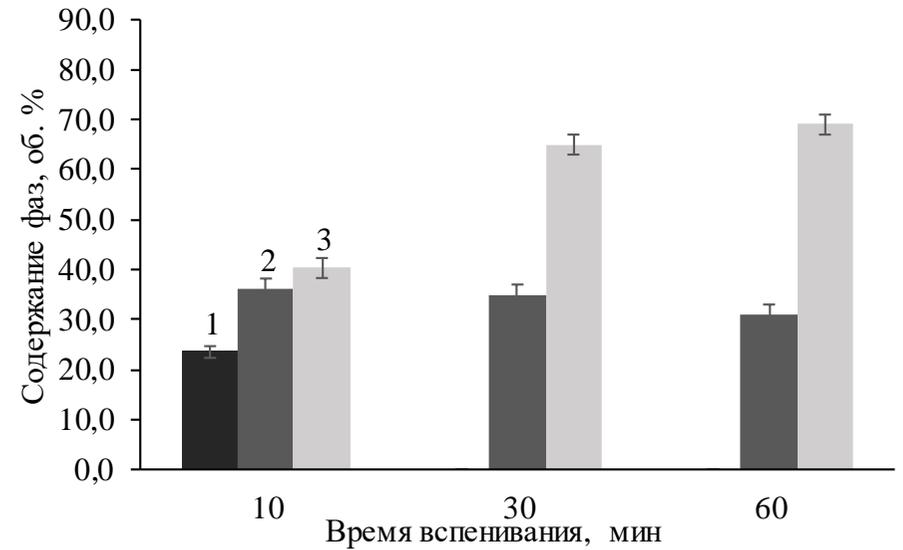
Рисунок 3.4 – Зависимость относительной интенсивности основного рефлекса кварца от времени вспенивания при $850\text{ }^\circ\text{C}$ при разном $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$:
1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,2; 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

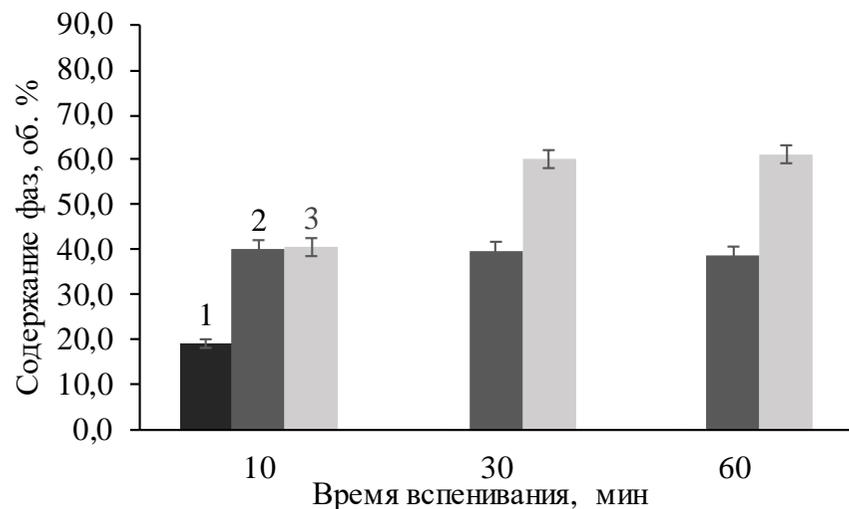
На гистограммах (рисунок 3.5) показано снижение содержания метасиликата, при этом количество, на которое уменьшается содержание метасиликата (13-26 %) и содержание кварца (1-12 %) полностью совпадает с величиной, на которую увеличивается содержание аморфной фазы (16-29 %). Таким образом, увеличение доли аморфной фазы при более длительном вспенивании (30-60 мин) происходит за счет перехода метасиликата в дисиликат натрия. В результате чего образуется эвтектический состав дисиликата натрия и кварца, переходящий в расплав.

Оценку изменения интенсивности проводили через расчет отношения интенсивности основного рефлекса кварца в материале и в исходном маршалите, согласно формуле 2.1.

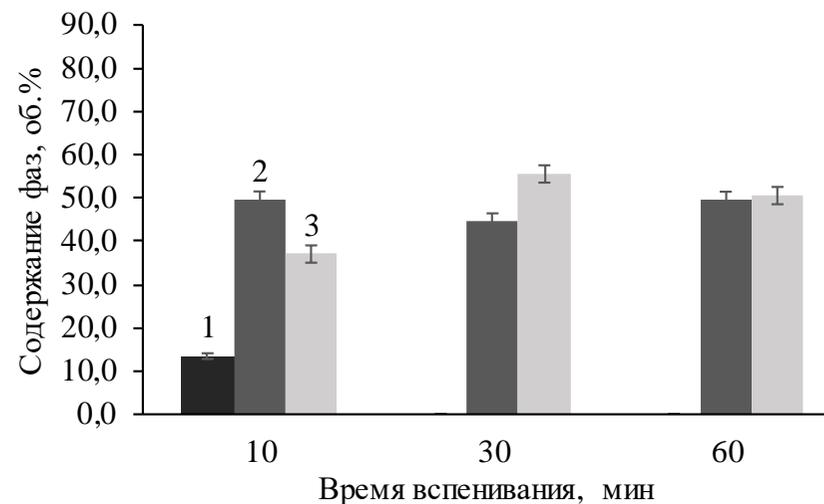
Количественный анализ содержания фаз проводился методом полнопрофильного внутреннего стандарта, полуавтоматически с использованием программы «Renex». Для подтверждения достоверности результатов количественного анализа содержания фаз, определенного с помощью программы «Renex» по данным рентгеновских дифрактограмм (рисунок 3), было проведено сравнение с рентгеновскими дифрактограммами эталонных образцов, с заданным содержанием кристаллической и аморфной фазы. Эталонные образцы были получены путем смешения кристаллического маршалита 10-50 мас. % и аморфного стеклобоя в виде порошков. В результате определения содержания фаз установлено, что отклонение от эталонных значений составляет 1-5 %, что говорит о достоверности метода оценки содержания фаз. Рентгеновские дифрактограммы эталонных образцов представлены в приложении А (рисунок А.1).

На гистограммах (рисунок 3.5) видно, что количество аморфной фазы увеличивается с ростом времени вспенивания с 10 до 60 минут для составов с низким соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ от 2,3 до 3,2. Для высококремнеземистых составов ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,5 – 7,3) количество расплава увеличивается по сравнению с 10 минутной выдержкой, а далее практически не меняется. При этом количество кварца при 30 и 60 минутной термообработке для этих составов незначительно увеличивается, что указывает на низкую растворимость кварца в расплаве.

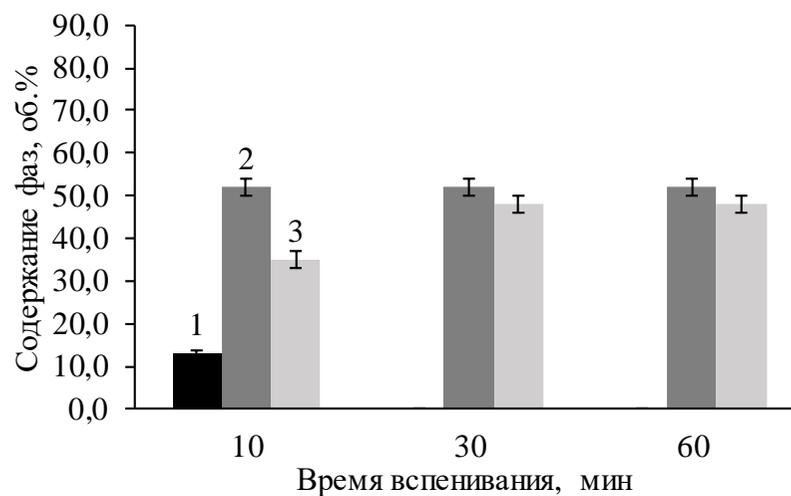
*а**б**в**г*



д



е



ж

Рисунок 3.5 – Гистограммы содержания фаз в материале (1 – метасиликат натрия, 2 – кварц, 3 – аморфная фаза), полученном при 850 °С, и времени вспенивания 10, 30 и 60 минут с различным $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: а – 2,3; б – 2,8; в – 3,2; г – 3,5; д – 4,3; е – 5,7; ж – 7,3

Количество жидкой фазы и ее вязкость коррелируют с коэффициентом вспенивания композиций при термообработке. Установлено, что наибольший коэффициент вспенивания для всех составов наблюдается при 30 минутной продолжительности вспенивания, за исключением эвтектического состава (рисунок 3.6). Уменьшение коэффициента вспенивания при 60 минутной выдержке для всех составов кроме эвтектического обусловлено частичным выходом пузырьков газа из объема пиропластической массы.

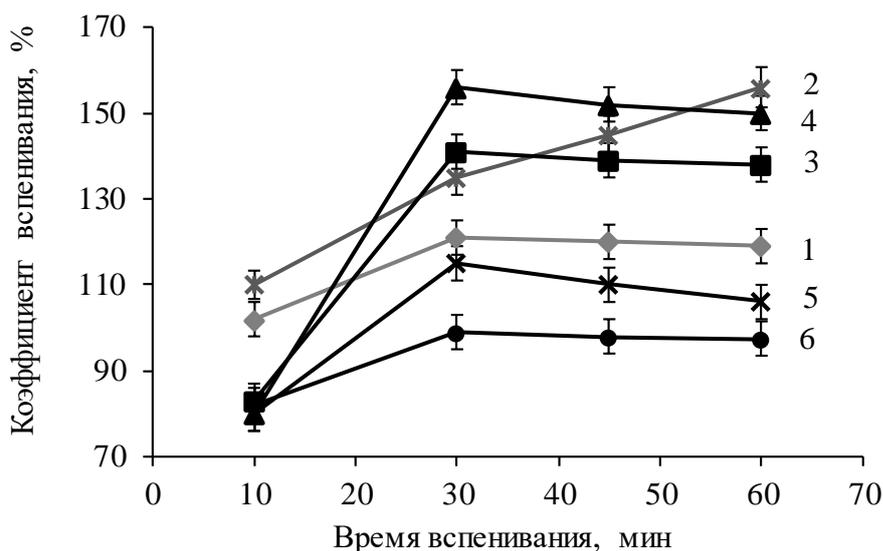


Рисунок 3.6 – Зависимость коэффициента вспенивания материала, полученного при 850 °С, от времени выдержки с различным $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$:

1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,2; 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

Зависимость между размером пор материала, количеством образующегося расплава и временем вспенивания подтверждается фотографиями пористой структуры полученных образцов (рисунок Б1, приложение Б). При 10 минутном вспенивании наблюдается формирование мелких пор неправильной формы. С увеличением времени вспенивания размер пор увеличивается, образец становится более остеклованным. Все образцы ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,3-7,3) при 30-60 минутном вспенивании имеют выраженную пористую структуру.

Зависимость размера пор от времени вспенивания показывает, что при 60 минутной выдержке больший размер пор имеют составы с $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,3-2,8, что связано с большим количеством расплава меньшей вязкости, чем для составов $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,2-7,3 (рисунок 3.7), в которых имеют место процессы коагуляции. Пористая структура материала, полученного при 60 минутном вспенивании, характеризуется более равномерным распределением пор (для высококремнеземистых составов).

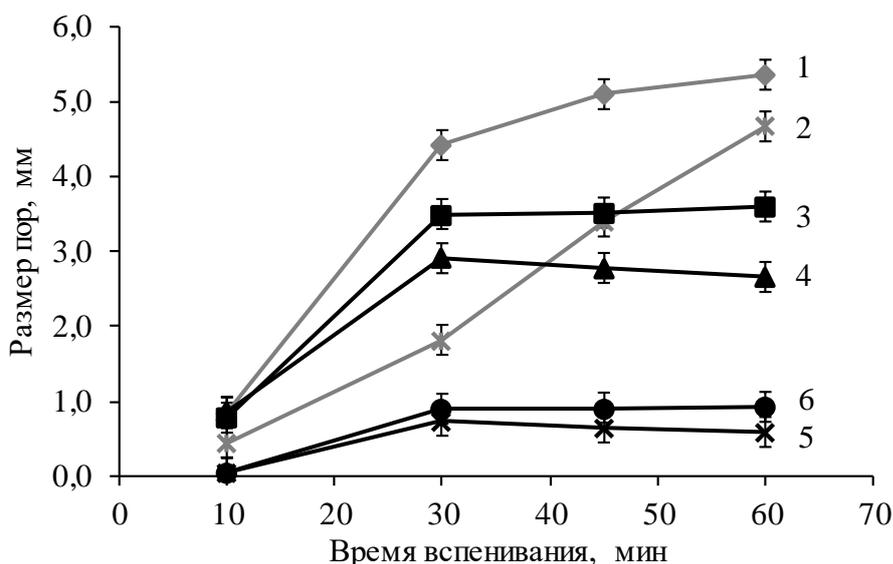


Рисунок 3.7 – Зависимость размера пор материала, полученного при $850\text{ }^\circ\text{C}$, от времени выдержки с различным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$:

1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,2; 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

Для полученных образцов определены основные физико-механические свойства, такие как кажущаяся плотность и прочность на сжатие. Результаты экспериментов показали, что образцы имеют высокую плотность, изменяющуюся в зависимости от состава и времени вспенивания, в большом интервале от 450 до 1250 кг/м^3 (рисунок 3.8). Минимальную плотность имеют образцы, полученные из эвтектического состава, что связано с образованием большого количества расплава в процессе термообработки и вспенивания. Максимальную плотность имеют образцы с высоким содержанием SiO_2 , что

обусловлено низким коэффициентом вспенивания из-за высокой вязкости расплава и его недостаточного количества. Для всех составов минимальное значение плотности наблюдается при 30 минутной выдержке. При более длительной выдержке показано увеличение плотности, связанное с уменьшением размера пор (рисунок 3.7) и увеличением межпоровой перегородки (рисунок 3.10). Плотность состава 2 (эвтектического состава), значительно снижается при длительном вспенивании, за счет увеличения количества расплава.

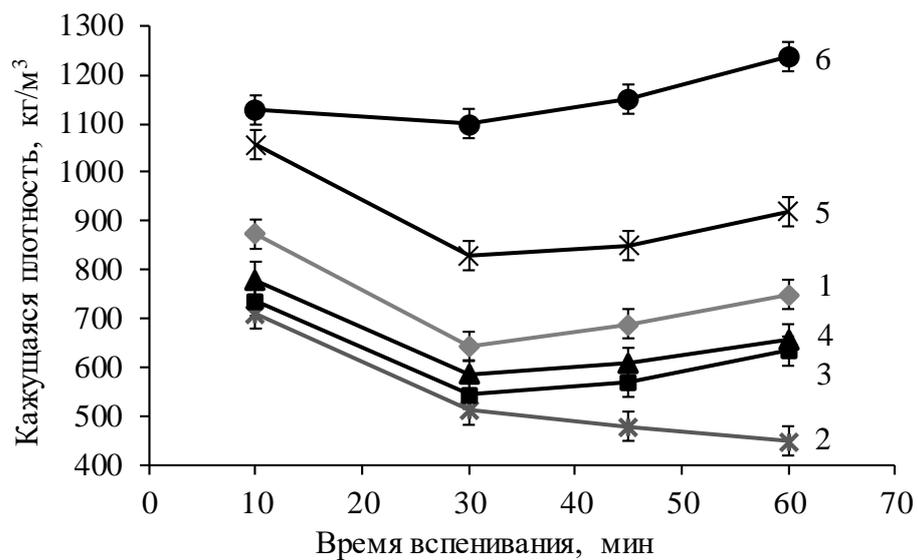


Рисунок 3.8 – Зависимость кажущейся плотности пористого материала, полученного при 850 °С, от времени вспенивания с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,2; 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

Согласно представленной на рисунке 3.9, зависимости прочности образцов от времени вспенивания показано, что для составов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,3-4,3 прочность практически не изменяется, при увеличении размера пор (рисунок 3.7), что связано с компенсирующим действием межпоровых перегородок утолщающихся при коагуляции пузырьков (рисунок 3.10).

Для составов $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 5,7-7,3 прочность увеличивается, что так же связано с изменением размера пор, межпоровых перегородки, а также с процессами замедления растворения SiO_2 в расплаве.

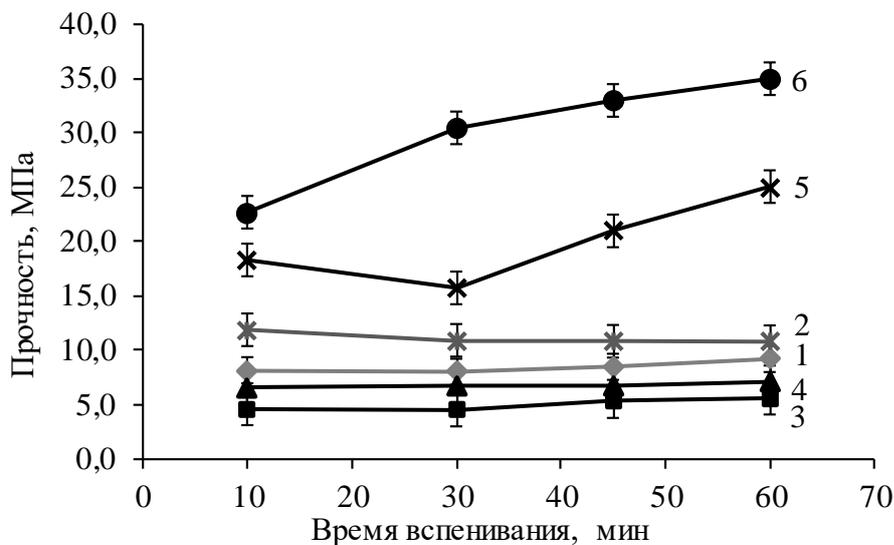


Рисунок 3.9 – Зависимость прочности материала, полученного при 850°C , от времени вспенивания с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$:

1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,2; 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

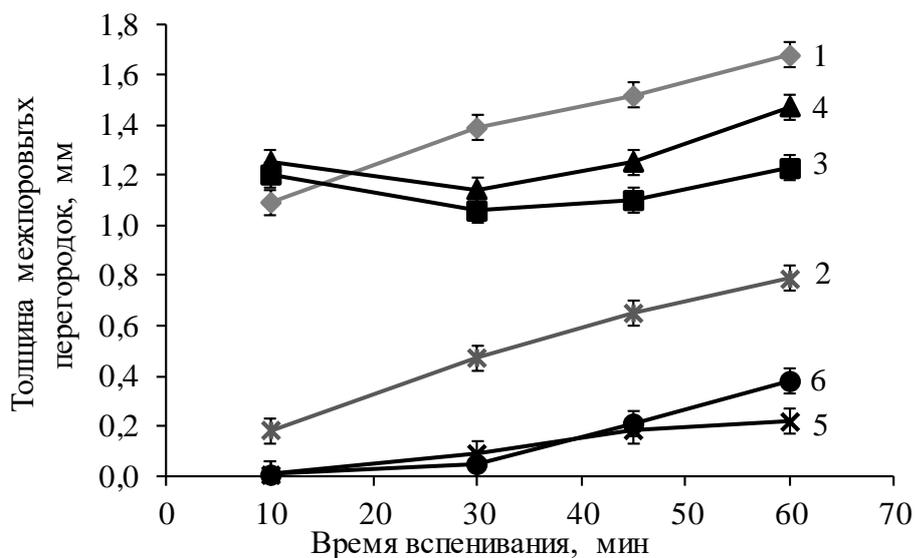


Рисунок 3.10 – Зависимость толщины межпоровых перегородок материала, полученного при 850°C , от времени вспенивания с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,2; 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

Согласно представленной на рисунке 3.11 зависимости, коэффициент прочности незначительно увеличивается для составов $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,3-3,5 при увеличении времени вспенивания от 10 до 60 минут.

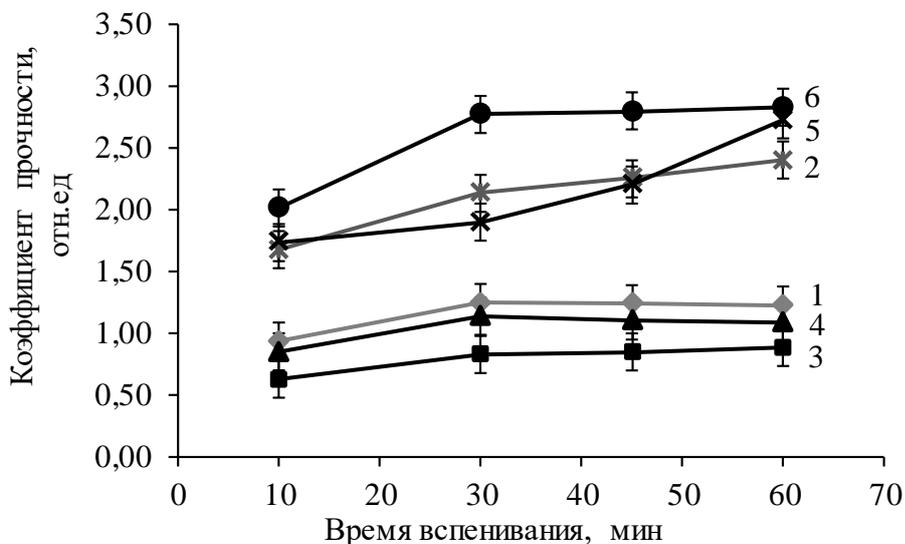


Рисунок 3.11 – Зависимость коэффициента прочности материала, полученного при 850 °С, от времени вспенивания с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,2; 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

При 10 минутном вспенивании происходит образование не большого количества расплава с формированием из расплава мостиков, соединяющих отдельные частицы, поскольку количества расплава недостаточно для формирования замкнутой пористой структуры, образуется система открытых сообщающихся пор, чем и объясняется большое значение водопоглощения (рисунок 3.12). При 30 минутном вспенивании количество расплава достаточно для формирования частично замкнутой пористой структуры. Относительно низкое значение водопоглощения (5-12 %) для образцов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ в пределах от 4,3 до 7,3 подчеркивает перспективность использования высококремнеземистых составов.

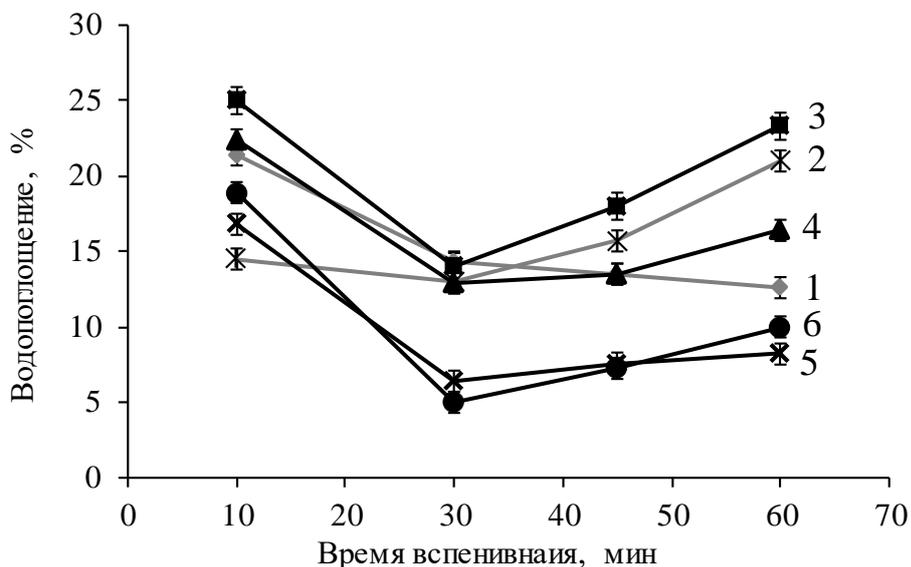


Рисунок 3.12 – Зависимость водопоглощения материала, полученного при 850 °С, от времени выдержки с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$:
 1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,2; 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

Таким образом, установлена принципиальная возможность получения по одностадийной щелочной технологии пористого материала на основе кристаллического кремнеземистого сырья в виде маршалита при температуре вспенивания 850 °С.

3.2 Активация физико-химических процессов, протекающих при вспенивании высокомолекулярных композиций, добавками микрокремнезема

Как показано выше, для получения пористого материала на основе кремнеземистого сырья практический интерес представляют высококремнеземистые составы с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ в пределах от 4,3 до 7,3. В целях интенсификации процессов взаимодействия кремнеземистого компонента, процессов силикатообразования и плавления эвтектических составов, рационально произвести частичную замену кристаллического маршалита на аморфный, дисперсный, высокоактивный микрокремнезем.

Введение более реакционноспособной аморфной фазы позволит получать большее содержание фазы высококремнеземистых силикатов натрия, имеющих относительно низкие температуры плавления, а также скорость взаимодействия компонентов и силикатообразования.

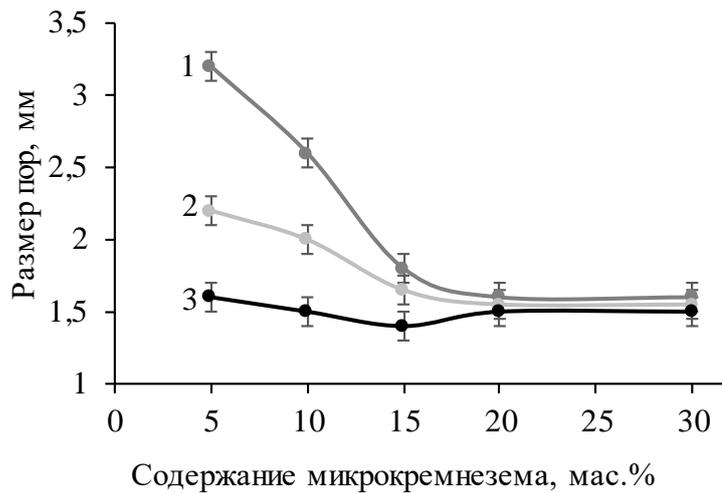
Эксперимент проводился на высококремнеземистых составах ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3; 5,7; 7,3) с заменой маршалита на микрокремнезем в количествах 5, 10, 15, 20 и 30 мас. %. Зависимости физико-механических свойств от содержания микрокремнезема показаны на рисунках 3.13 – 3.14.

Установлено, что уже при 5 % замене маршалита на микрокремнезем коэффициент вспенивания увеличивается до 230 %, что указывает на рост вспенивающей способности шихты в среднем в 2 раза по сравнению с составом без микрокремнезема. При увеличении содержания микрокремнезема с 15 до 30 мас. % значение коэффициента уменьшается для состава с $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3, не изменяется для 5,7, и увеличивается при $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 7,3 (рисунок 3.14, в).

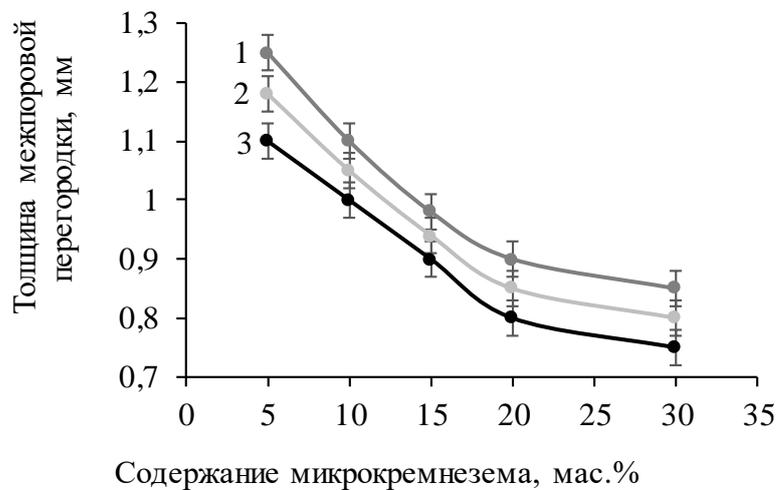
В соответствии с изменением коэффициента вспенивания меняется кажущаяся плотность пористого материала (рисунок 3.14, б). При максимальном коэффициенте вспенивания материал имеет минимальную плотность 440 кг/м^3 при $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3. Повышение плотности с ростом количества микрокремнезема связано наличием большего количества кристаллической фазы (рисунок 3.16).

Прочность образцов варьируется в диапазоне 2,1–6,8 МПа. Показанное в композициях на основе маршалита увеличение прочности при уменьшении размера пор и толщины межпоровых перегородок (рисунок 3.7, 3.9, 3.10) в композиции с микрокремнеземом частично воспроизводится. В композициях с микрокремнеземом (10-30 мас. %) с уменьшением размера пор и толщины межпоровой перегородки (рисунок 3.13 а, б) прочность увеличивается (рисунок 3.14, а). Нелинейный характер изменения прочности коррелирует с изменением интенсивности кварца и содержанием кристаллической фазы в

материале (рисунок 3.15 и 3.17). Наличие небольшого количества кварца в межпоровой перегородке увеличивает прочность [103].

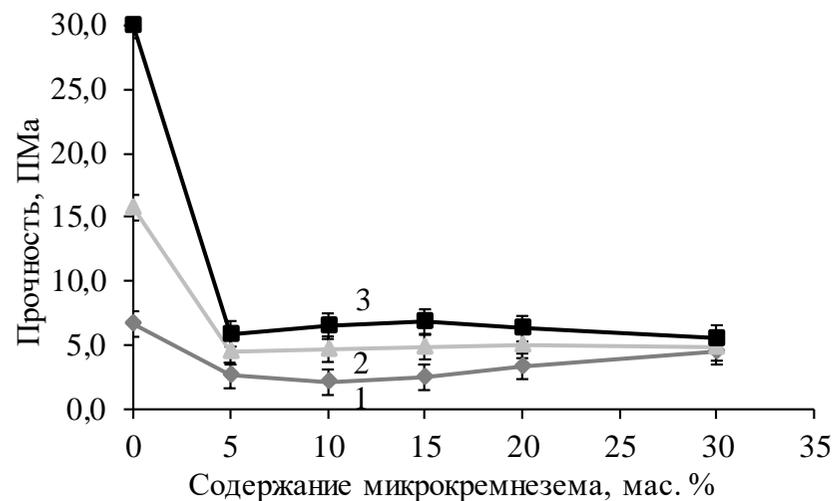


a

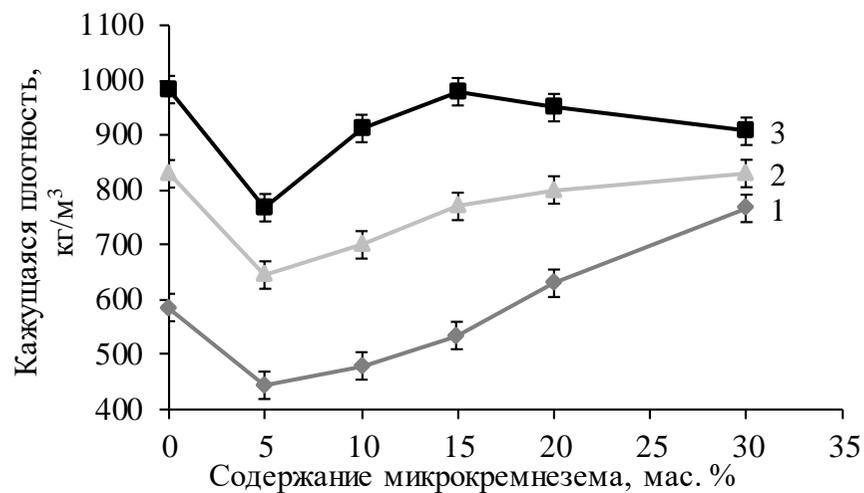


б

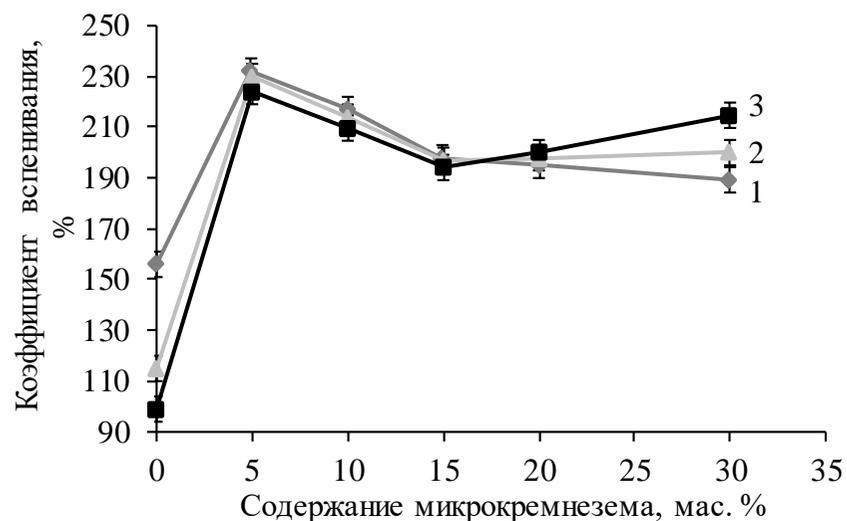
Рисунок 3.13 – Зависимости размера пор (*a*) и толщины межпоровых перегородок (*б*) от содержания микрокремнезема при различном содержании $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 1 – 4,3; 2 – 5,7; 3 – 7,3



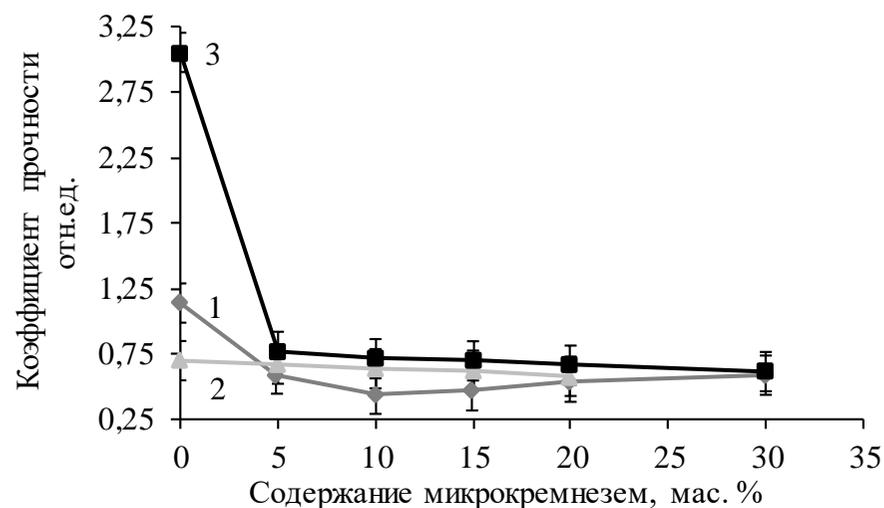
а



б



в



г

Рисунок 3.14 – Зависимости свойств материала, полученного при 850 °С (30 минут), от содержания микрокремнезема при различном соотношении $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 1 – 4,3; 2 – 5,7; 3 – 7,3; а – прочность; б – плотность; в – коэффициент вспенивания; г – коэффициент прочности

Повышение кажущейся плотности материала при увеличении содержания микрокремнезема связано с образованием большего количества жидкой фазы, заполняющей пустоты, в то время как в композициях на основе только маршалита, расплава хватает на формирование только отдельных мостиков между частицами, что создает дополнительную пористость композиции.

Представленные на рисунке 3.16 дифракционные рентгенограммы показывают, что на рентгенограммах всех составов присутствуют рефлексы кварца. Относительная интенсивность основного рефлекса кварца по отношению к интенсивности данного рефлекса в исходном маршалите сначала незначительно уменьшается (составы до 10 % замены маршалита на микрокремнезем), а потом увеличивается по мере увеличения замены (рисунок 3.15). Показанное снижение интенсивности (при 10%) связано с увеличением скорости растворения кварца в расплаве, образующемся в больших количествах за счет наличия активного SiO_2 .

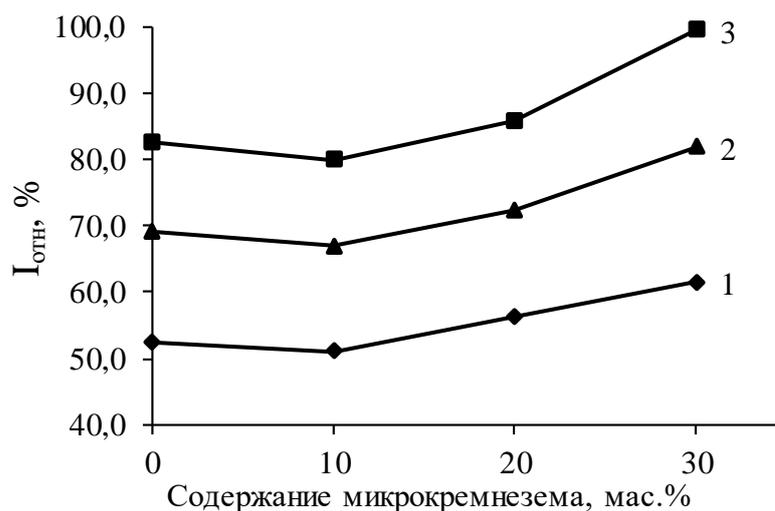
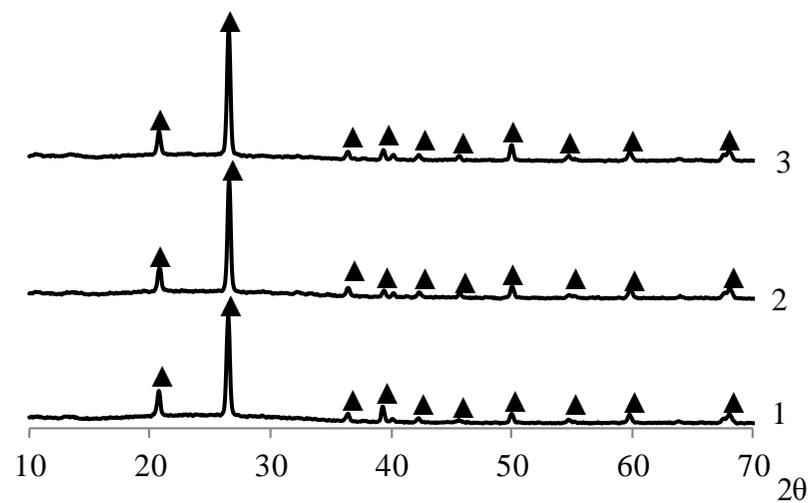
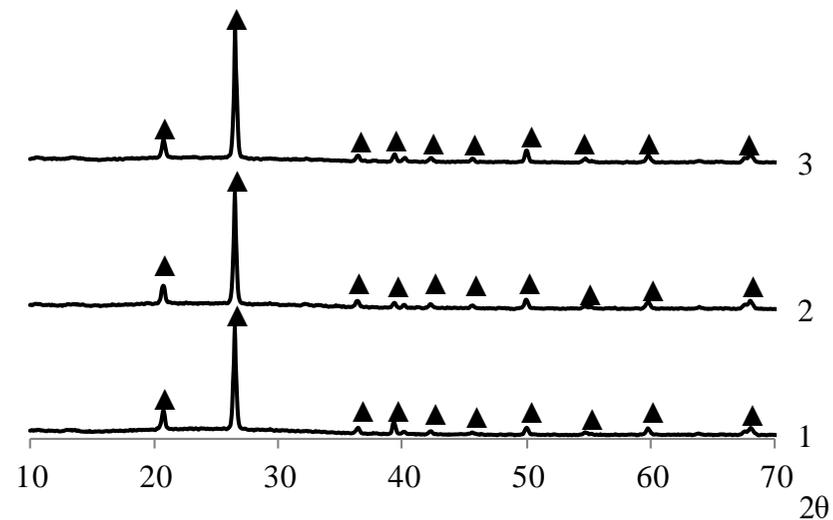


Рисунок 3.15 – Зависимость интенсивности основного рефлекса кварца в материале, полученном при 850 °С (30 мин.) при замене маршалита на микрокремнезем 0, 10, 20, 30 мас. %, для составов с различным $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$:

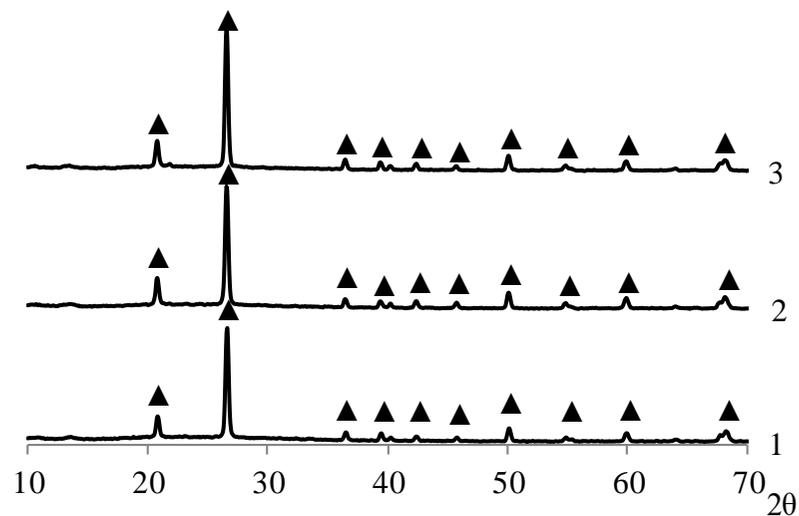
1 – 4,3; 2 – 5,7; 3 – 7,3



a



б

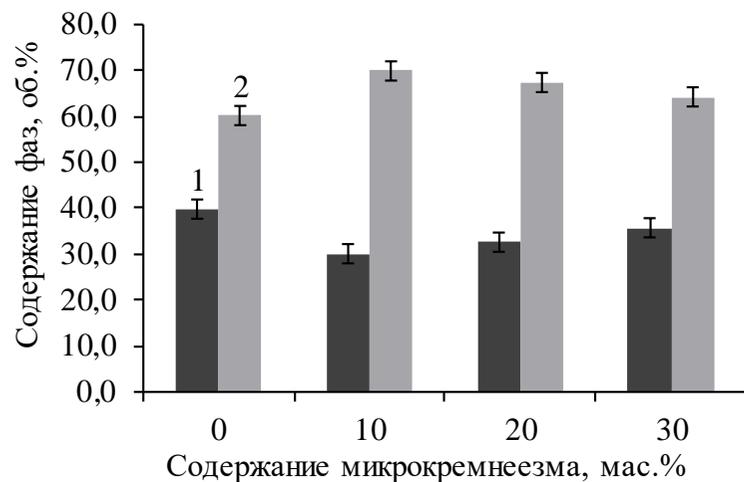


в

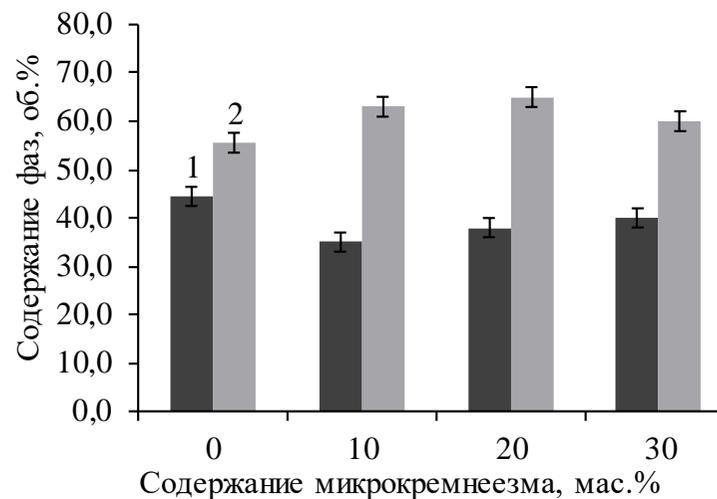
Рисунок 3.16 – Рентгеновская дифрактограмма пористого материала, полученного 850 °С (30 минут) при замене маршалита на микрокремнезем, мас. %: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, с различным $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: а – 4,3; б – 5,7; в – 7,3 ▲ - кварц

Отсутствие рефлексов метасиликата натрия на рентгенограммах вспененного материала (рисунок 3.16) на основе маршалита, при добавлении микрокремнезема свидетельствует о более полном протекании реакции превращения SiO_2 в высокомолекулярный силикат натрия с последующим плавлением. Вероятно, что при синтезе материала, полученного на основе маршалита (без микрокремнезема) образование высокомолекулярного силиката натрия, является лимитирующей стадией процесса и сопряжено с показателями вязкости системы. Таким образом, введение в состав шихты микрокремнезема вместо маршалита способствует более полному протеканию реакции взаимодействия с NaOH .

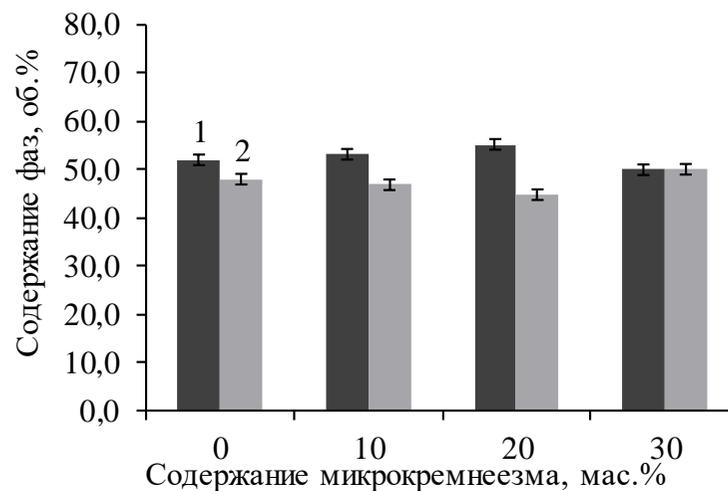
Содержание фаз, представленное на рисунке 3.17, определено по результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.16) методом полнопрофильного внутреннего стандарта, с использованием программы «Renex». На гистограммах показана зависимость изменения содержания фаз от замены кристаллического маршалита на аморфный микрокремнезем (рисунок 3.17). При $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3-5,7 количество аморфной фазы при замене маршалита на микрокремнезем увеличивается. При $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 7,3 увеличение кристаллической фазы (замена маршалита на микрокремнезем 10-20 мас. %) связано с меньшей скоростью растворения кварца в высоковязком силикатном расплаве. Таким образом, частичная замена (10-30 мас. %) маршалита на микрокремнезем обеспечивает интенсифицирует процессы взаимодействия в композиции для высококремнеземистых составов $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3-5,7.



а



б



в

Рисунок 3.17 – Гистограммы содержания фаз в материале, полученном при 850 °С с 30 минутной выдержкой, заменой маршалита на микрокремнезем 10, 20, 30 мас. %, с различным $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: а – 4,3; б – 5,7; в – 7,3
1 – кристаллическая фаза; 2 – аморфная фаза

Материал, полученный из композиции с силикатным модулем 5,7-7,3, имеет плотность 450-980 кг/м³, прочность 2,1-6,8 МПа, водопоглощение 7-16% (рисунок 3.18), и соответствует свойствам ячеистых бетонов (ГОСТ 25485-2019).

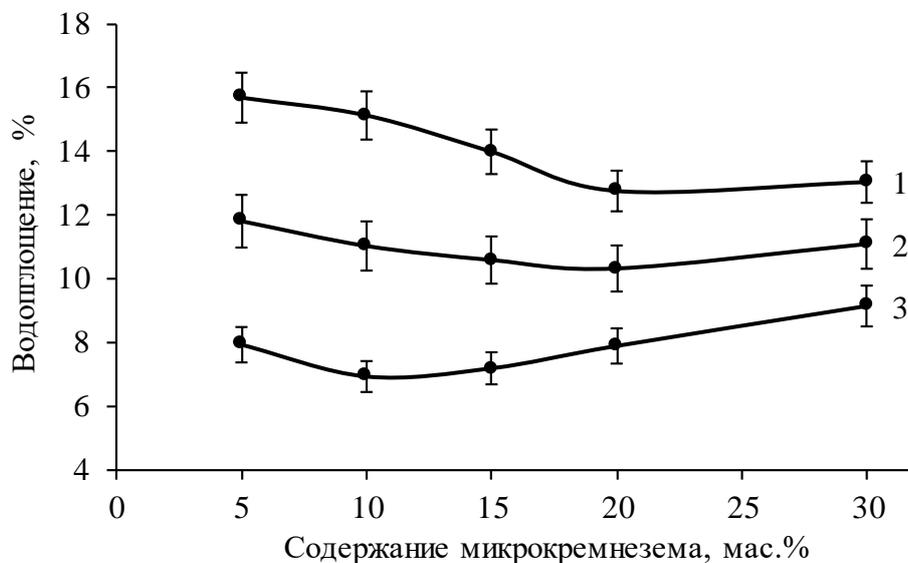


Рисунок 3.18 – Изменение водопоглощения пористого стеклокомпозита, полученного при 850 °С (30 мин. выдержка) с заменой маршалита на микрокремнезем и различном SiO_2/Na_2O : 1 – 4,3; 2 – 5,7; 3 – 7,3

Прочность конструкционно-теплоизоляционных ячеистых бетонов по ГОСТ 25485-2019 составляет 3,5–15 МПа при средней плотности 500–1200 кг/м³ и среднем значении водопоглощения до 35%. Что позволяет рекомендовать полученный пористый стеклокомпозит в качестве конструкционно-теплоизоляционного.

3.3 Процессы образования кристаллогидратов гидросиликата натрия и трансформация в силикаты при нагревании в системе маршалит – микрокремнезем – гидроксид натрия – вода

Процесс вспенивания композиции из кремнеземистого сырья с раствором гидроксида натрия во многом определяется количеством образующихся кристаллогидратов гидросиликата натрия и температурного диапазона их трансформации в безводные силикаты [96, 123-124]. Водяные пары, выделяющиеся при этом, влияют на вспенивающую способность силикатного расплава и в конечном итоге на пористую структуру готового материала. В свою очередь природа веществ, образующихся в расплаве, имеет решающее значение при получении пористого стеклокомпозита и зависит от:

- количества и концентрации раствора;
- соотношения в исходной композиции $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (силикатного модуля);
- соотношения маршалита и микрокремнезема в композиции;
- режима термообработки композиции.

В данном разделе рассмотрено влияние данных факторов на процесс образования гидросиликатов и их переход в силикаты при нагревании.

3.3.1 Процессы образования кристаллогидратов гидросиликата натрия и их трансформация в силикаты при нагревании до 800 °С

Концентрация вводимого раствора NaOH определяется составом композиции. Предварительные эксперименты с использованием 70 %-ного щелочного раствора показали высокую неоднородность шихты, связанную с локальным перегревом шихты и кристаллизацией концентрированного раствора. Поэтому в работе исследована 30, 40, 50 и 60 %-ная концентрация раствора, позволяющая получать однородную смесь.

Для эксперимента выбраны высокомодульные составы с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3; 5,7 и 7,3. Чем выше соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, тем большее количество

воды и менее концентрированный раствор требуется для получения однородной смеси. Количество воды изменяли от 11 до 25 мас. %, что отвечает диапазону связующего при гранулировании шихт в виде порошков [1]. В композиции маршалит (М) частично заменяли на микрокремнезем (Мк) в количестве 0, 10, 20 и 30 мас. %. Компонентный состав композиций с маршалитом приведен в таблице 3.3, для композиций с микрокремнеземом в таблице 3.4.

Таблица 3.3 – Компонентный состав композиции на основе маршалита

№ состава	SiO ₂ /Na ₂ O	Состав композиции, %			Концентрация раствора NaOH, %
		М	NaOH	H ₂ O	
М-1.1	4,3	67,7	19,4	12,9	60
М-1.2		63,6	18,2	18,2	50
М-1.3		58,3	16,7	25,0	40
М-2.1	5,7	73,3	16,0	10,7	60
М-2.2		69,6	15,2	15,2	50
М-2.3		64,7	14,1	21,2	40
М-3.1	7,3	74,4	12,8	12,8	50
М-3.2		69,8	12,1	18,1	40
М-3.3		63,5	11,0	25,5	30

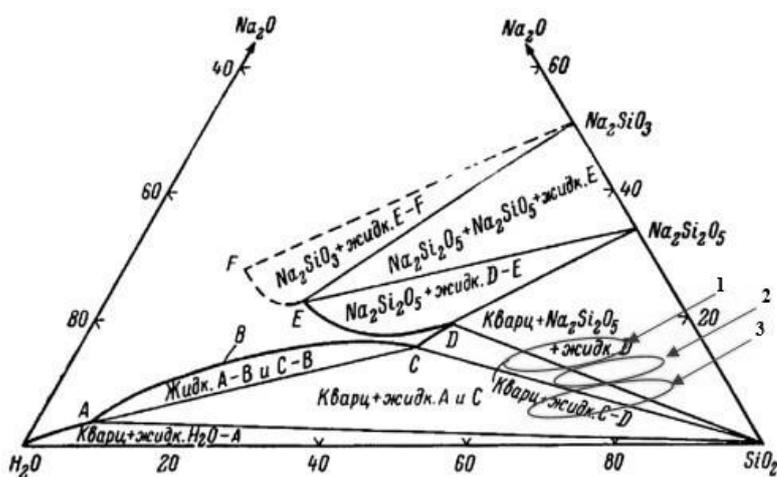
При анализе составов композиций по диаграмме состояния системы Na₂O-SiO₂-H₂O для составов с микрокремнеземом рассчитан вещественный состав композиции, образующейся при нагревании до 250 °С и 300 °С (рисунок 3.19). Составы с высокой концентрацией раствора NaOH (50-60 %) попадают в область существования менее водных составов (область С и D), область дисиликата натрия (Na₂O·2SiO₂) и кварца. Присутствие кристаллических частиц кварца может способствовать устойчивости системы при вспенивании, а присутствие безводного дисиликата натрия (Na₂O·2SiO₂) должно способствовать получению расплава более экспрессно. Эвтектический состав диаграммы Na₂O-SiO₂, включающей дисиликат натрия (Na₂O·2SiO₂) и SiO₂, плавится при 788 °С.

По данным расчета, наибольшее количество дисиликата натрия представлено в составах с наименьшим значением силикатного модуля 4,3 (составы Мк1.1 – Мк1.9). Эти составы при достижении равновесного состояния близки к эвтектике, что обеспечивает наиболее экспрессное появление расплава в композиции. Однако

в реальных условиях состояние равновесия практически не достигается, поэтому рассмотрены процессы, протекающие при нагревании в композициях всех составов, включая высокомолекулярные.

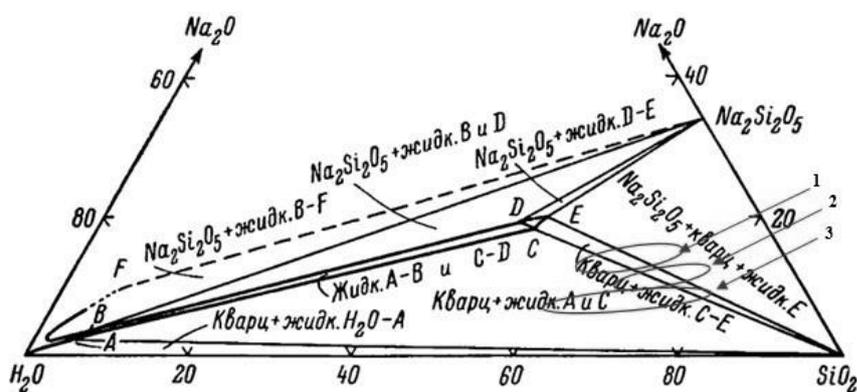
Таблица 3.4 – Компонентный состав композиций с микрокремнеземом

№ состава	SiO ₂ / Na ₂ O	Количество Мк взамен М, %	Состав композиции, %				Концентрация р-ра NaOH, %
			М	Мк	NaOH	H ₂ O	
МК-1.1	4,3	10	61,0	6,7	19,4	12,9	60
МК-1.2			57,3	6,3	18,2	18,2	50
МК-1.3			52,5	5,8	16,7	25,0	40
МК-1.4		20	54,2	13,5	19,4	12,9	60
МК-1.5			50,9	12,7	18,2	18,2	50
МК-1.6			46,6	11,7	16,7	25,0	40
МК-1.7		30	47,4	20,3	19,4	12,9	60
МК-1.8			44,5	19,1	18,2	18,2	50
МК-1.9			40,8	17,5	16,7	25,0	40
МК-2.1	5,7	10	65,6	7,7	16,0	10,7	60
МК-2.2			62,3	7,3	15,2	15,2	50
МК-2.3			57,9	6,8	14,1	21,2	40
МК-2.4		20	57,8	15,5	16,0	10,7	60
МК-2.5			54,9	14,7	15,2	15,2	50
МК-2.6			51,1	13,6	14,1	21,2	40
МК-2.7		30	50,1	23,2	16,0	10,7	60
МК-2.8			47,6	22,0	15,2	15,2	50
МК-2.9			44,2	20,5	14,1	21,2	40
МК-3.1	7,3	10	67,9	7,5	12,3	12,3	50
МК-3.2			63,9	7,1	11,6	17,4	40
МК-3.3			58,2	6,5	10,6	24,7	30
МК-3.4		20	60,3	15,1	12,3	12,3	50
МК-3.5			56,8	14,2	11,6	17,4	40
МК-3.6			51,8	12,9	10,6	24,7	30
МК-3.7		30	52,8	22,6	12,3	12,3	50
МК-3.8			49,7	21,3	11,6	17,4	40
МК-3.9			45,3	19,4	10,6	24,7	30



при температуре 250 °С

жид. А (Na_2O - 3,8 %; SiO_2 - 7,7 %; H_2O - 88,5 %); жид. С (Na_2O - 15,7 %
 SiO_2 - 45,7 %; H_2O - 38,6 %); жид. D (Na_2O - 18,8 %; SiO_2 - 48,5 %; H_2O - 32,7 %



при температуре 300 °С

жид. А (Na_2O - 2,5 %; SiO_2 - 4,7 %; H_2O - 92,8 %); жид. С (Na_2O - 18,4 %;
 SiO_2 - 56,8 %; H_2O - 24,8 %); жид. E (Na_2O - 20 %; SiO_2 - 54 %; H_2O - 27 %)

Рисунок 3.19 – Область диаграммы состояния системы Na_2O - SiO_2 - H_2O при 250 °С и 300 °С для составов [125-127]:

1 – Мк-1.1 – Мк-1.9; 2 – Мк-2.1 – Мк-2.9; 3 – Мк-3.1 – Мк-3.9

С учетом правила, что при удалении одной фазы соотношение других не меняются, для рассматриваемых составов рассчитаны фазы, остающиеся после дегидратации гидросиликата, приведенные в таблице 3.5, а так же рассчитан фазовый состав при температурах 250 °С и 300 °С, приведенный в таблице В1, приложение В.

Таблица 3.5 – Фазовый состав дегидратированных композиций

№ состава	SiO ₂ /Na ₂ O	Содержание кристаллических фаз по данным диаграммы Na ₂ O-SiO ₂ -H ₂ O	
		SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅
МК-1.1 – МК-1.9	4,3	47	53
МК-2.1 – МК-2.9	5,7	57	43
МК-3.1 – МК-3.9	7,3	66	34

Для исследования данных процессов проведен термогравиметрический анализ композиций с варьируемыми параметрами, в качестве которых выбраны: соотношение SiO₂/Na₂O (в пределах 4,3-7,3); количество микрокремнезема (10-30 мас. %); концентрация раствора гидроксида натрия (30-60 мас.%). Изменение концентрации раствора NaOH проводилось за счет изменения количества воды в композиции (поскольку содержание щелочного компонента полностью задается значением SiO₂/Na₂O).

Нагревание композиций проводили со скоростью 10 °С/мин в диапазоне температур 30-800 °С, изменение массы фиксировали каждые 10 °С. Результаты термогравиметрического анализа представлены на рисунке 3.21. Независимо от состава на ТГ кривых можно выделить три характерных участка (рисунок 3.20). Каждый участок характеризуется потерями массы (Δm_2 и Δm_3), определенными температурами: T_1 – температура начала потерь массы образца, T_2 – минимальная температура, при которой потери массы не превышают 1% при изменении температуры на 10 °С, T_3 – температура завершения процесса силикатообразования (выход на прямую).

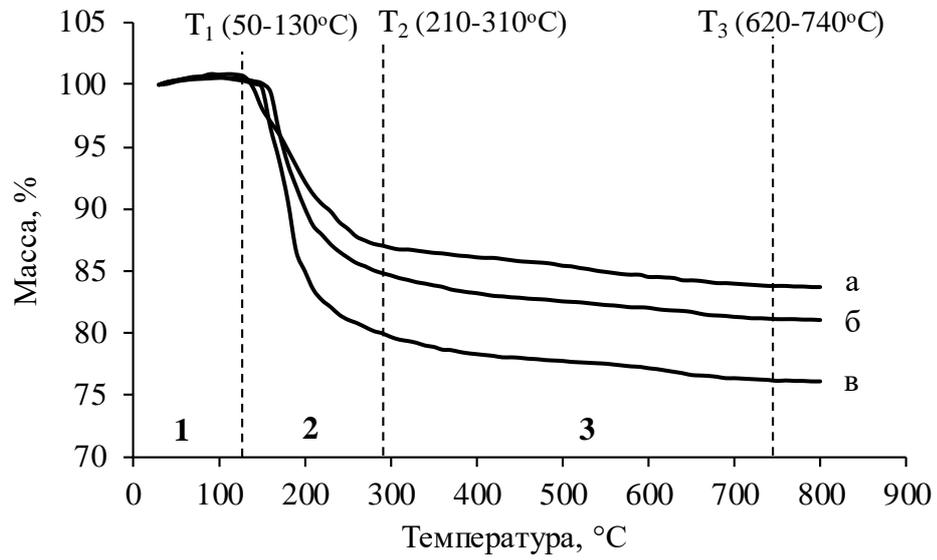


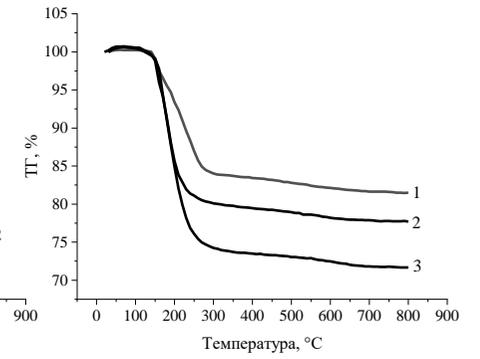
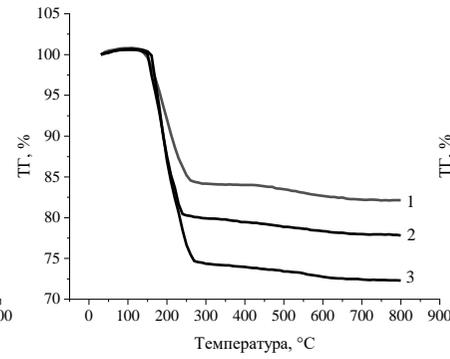
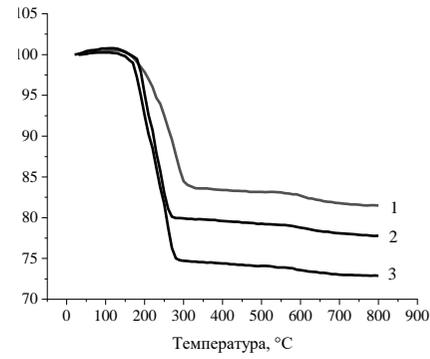
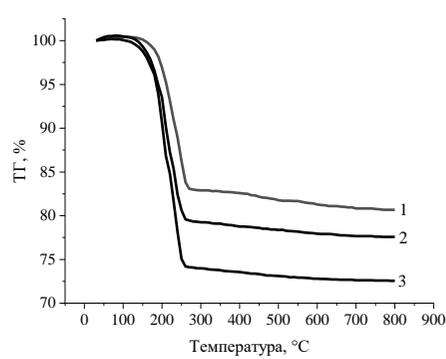
Рисунок 3.20 – Термогравиметрические кривые композиций с $SiO_2/Na_2O=5,7$ и 30 мас. % микрокремнезема с различной концентрацией раствора NaOH, %:

а – 60; б – 50; в – 40

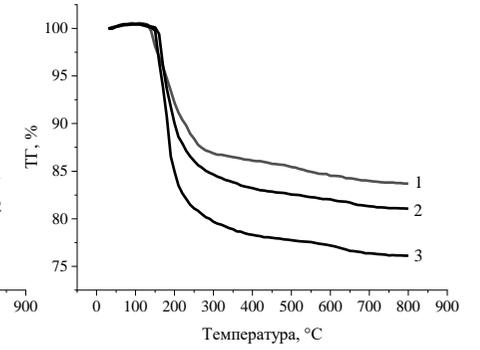
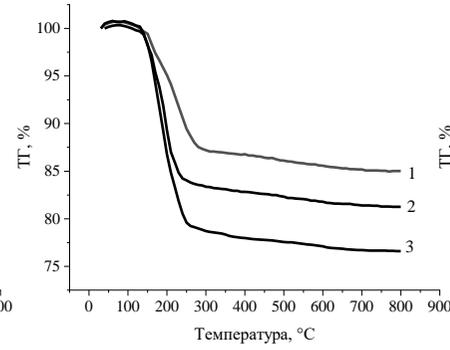
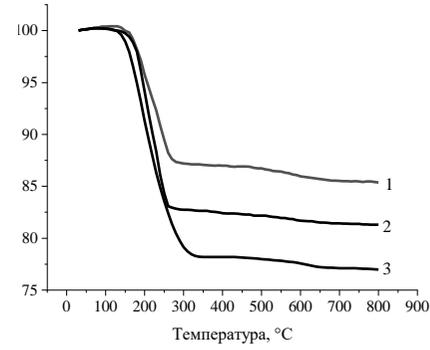
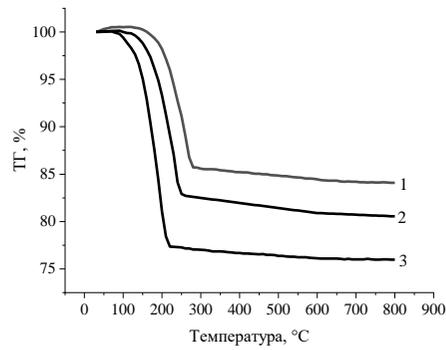
Содержание микрокремнезема, мас. %

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$

4,3



5,7



7,3

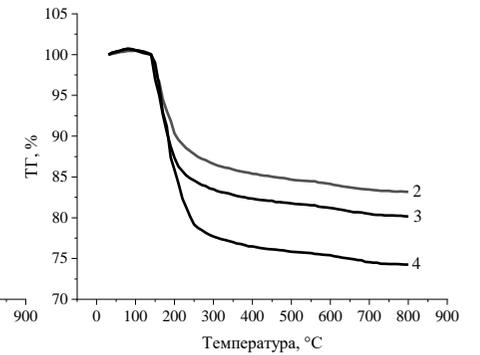
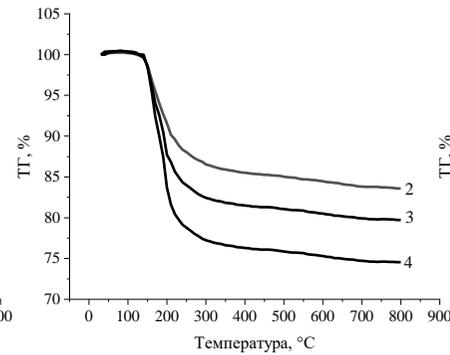
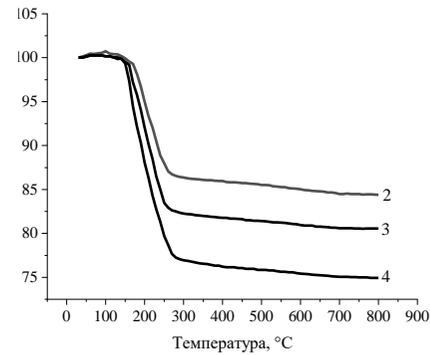
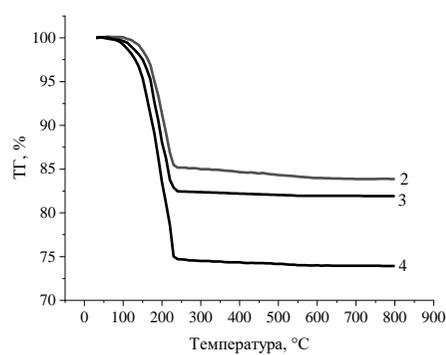


Рисунок 3.21 – ТГ кривые составов с $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=4,3; 5,7; 7,3$, с содержанием микрокремнезема 10, 20, 30 мас. %, при концентрации раствора NaOH , мас. %: 1 – 60; 2 – 50; 3 – 40; 4 – 30

Сравнение исследуемых составов по данным показателям:

- потери массы (Δm_2) и температура завершения второго этапа (T_2);
- потери массы (Δm_3) и температура завершения силикатообразования (T_3);
- степень завершенности силикатообразования при $700\text{ }^\circ\text{C}$ (C_{700}) оценивали по формуле 2.2.

Значения показателей, определенные по термограммам, для композиций на маршалите приведены в таблице 3.6, для композиций с микрокремнеземом в таблице 3.7. По полученным данным установлены следующие закономерности:

1. с ростом $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ температуры T_2 и соответствующие потери массы Δm_2 снижаются для всех составов (рисунок 3.22, а и 3.23, а), температуры T_3 и потери Δm_3 снижаются для составов на маршалите и увеличиваются для составов с микрокремнеземом (рисунок 3.22 б, 3.23 б, 3.24, 3.25);

2. с увеличением концентрации раствора NaOH до 50 % температуры T_2 и T_3 увеличиваются для всех составов с маршалитом (рисунок 3.22), в то время как для составов с микрокремнеземом значения температур T_2 уменьшаются, а температур T_3 увеличиваются (рисунок 3.26);

3. с увеличением концентрации раствора NaOH потери массы Δm_2 снижаются, Δm_3 увеличиваются (рисунок 3.27);

4. значение C_{700} изменяется незначительно, поэтому данный показатель для сравнения поведения составов применять нецелесообразно (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Значения показателей для составов на основе маршалита

№ состава	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Конц. NaOH , %	Температура, $^\circ\text{C}$			Потери массы, мас. %		C_{700} , %
			T_1	T_2	T_3	Δm_2	Δm_3	
М-1.1	4,3	60	120	270	710	16,9	2,3	99,3
М-1.2		50	90	270	660	20,5	1,7	99,7
М-1.3		40	80	260	560	25,8	1,3	99,7
М-2.1	5,7	60	130	290	670	11,0	4,7	99,3
М-2.2		50	100	280	600	17,3	1,8	99,6
М-2.3		40	90	240	550	22,7	1,2	99,9
М-3.1	7,3	50	60	240	600	14,8	1,2	99,9
М-3.2		40	50	230	550	17,5	0,9	99,9
М-3.3		30	50	240	530	25,3	0,6	99,9

Таблица 3.7 – Значения показателей для составов с микрокремнеземом

№ состава	Кол-во Мк, %	Конц. NaOH, %	Температура, °С			Потери массы, мас. %		С ₇₀₀ , %
			T ₁	T ₂	T ₃	Δm ₂	Δm ₃	
SiO ₂ /Na ₂ O=4,3								
МК-1.1	10	60	130	310	740	16,0	2,4	98,4
МК-1.2		50	120	270	700	19,9	2,0	98,7
МК-1.3		40	90	290	670	25,2	1,6	99,4
МК-1.4	20	60	120	260	680	15,4	2,3	99,6
МК-1.5		50	110	250	630	19,7	2,1	99,2
МК-1.6		40	100	270	630	25,3	2,1	99,5
МК-1.7	30	60	130	270	650	15,1	3,1	99,4
МК-1.8		50	110	230	620	18,1	3,8	99,2
МК-1.9		40	80	250	660	23,9	4,1	99,5
SiO ₂ /Na ₂ O=5,7								
МК-2.1	10	60	120	270	680	12,4	2,1	98,9
МК-2.2		50	80	270	670	17,0	1,5	99,2
МК-2.3		40	80	270	660	20,0	3,0	99,5
МК-2.4	20	60	130	260	720	11,3	3,6	98,8
МК-2.5		50	120	240	690	15,8	2,8	99,2
МК-2.6		40	80	250	690	19,5	3,8	99,7
МК-2.7	30	60	120	220	690	9,6	6,4	98,3
МК-2.8		50	110	220	730	12,1	6,7	98,6
МК-2.9		40	100	220	730	17,3	6,4	98,9
SiO ₂ /Na ₂ O=7,3								
МК-3.1	10	50	110	250	710	12,0	3,5	99,3
МК-3.2		40	90	260	690	17,1	2,3	99,8
МК-3.3		30	80	280	670	23,8	1,8	99,6
МК-3.4	20	50	90	220	700	10,4	5,8	98,7
МК-3.5		40	100	230	700	15,0	5,1	99,1
МК-3.6		30	90	250	700	20,5	4,5	99,3
МК-3.7	30	50	110	210	740	10,4	6,3	98,2
МК-3.8		40	90	210	740	14,3	6,0	98,3
МК-3.9		30	80	250	740	20,8	4,8	86,6

На основании установленных закономерностей предложена структурная модель физико-химических превращений, протекающих при нагревании композиций в системе SiO₂ – NaOH – H₂O.

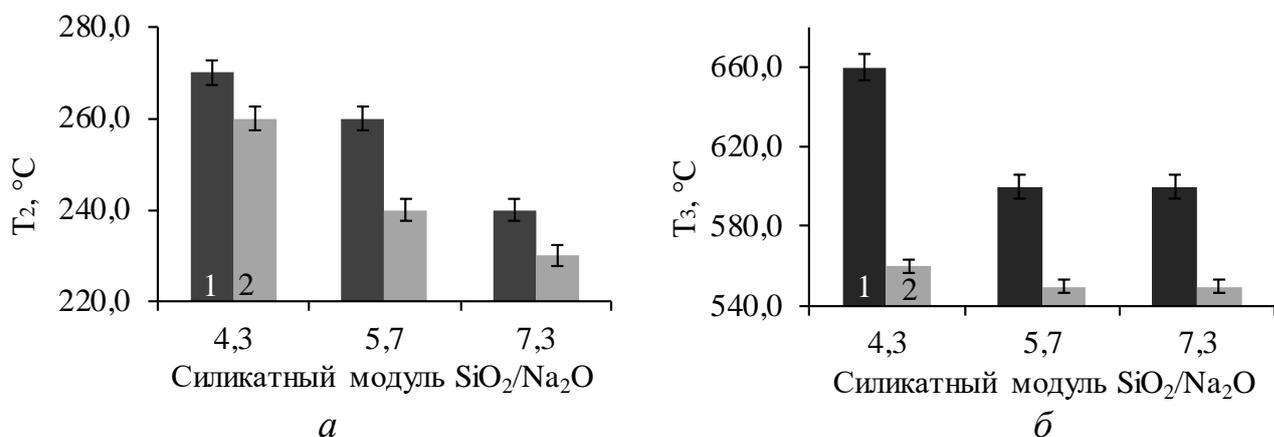


Рисунок 3.22 – Зависимость изменения температур T_2 (а), T_3 (б), от SiO_2/Na_2O для составов на маршалите с концентрацией $NaOH$, мас. %: 1 – 50; 2 – 40

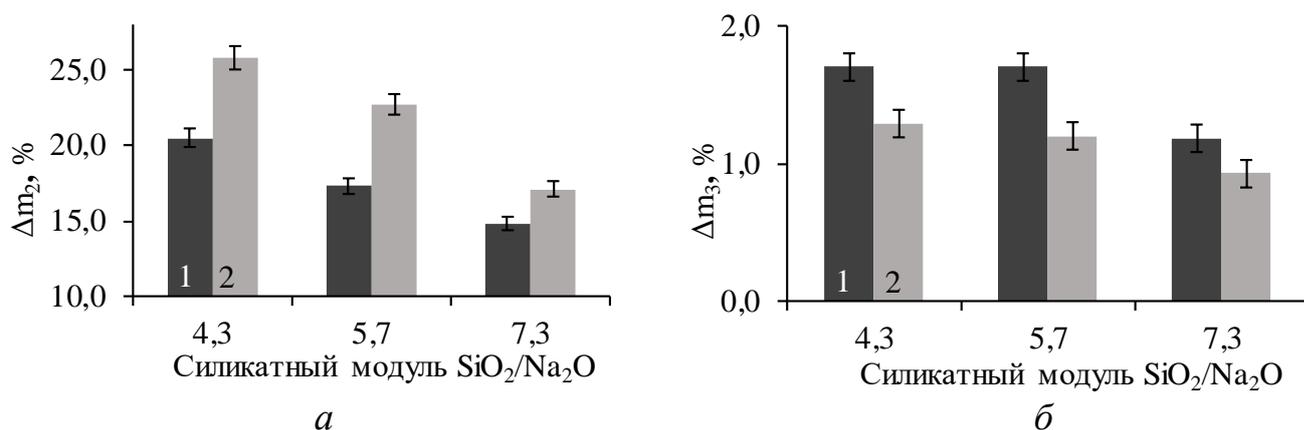


Рисунок 3.23 – Зависимость потерь масс Δm_2 (а), Δm_3 (б) от SiO_2/Na_2O для составов на маршалите с концентрацией $NaOH$, мас. %: 1 – 50; 2 – 40

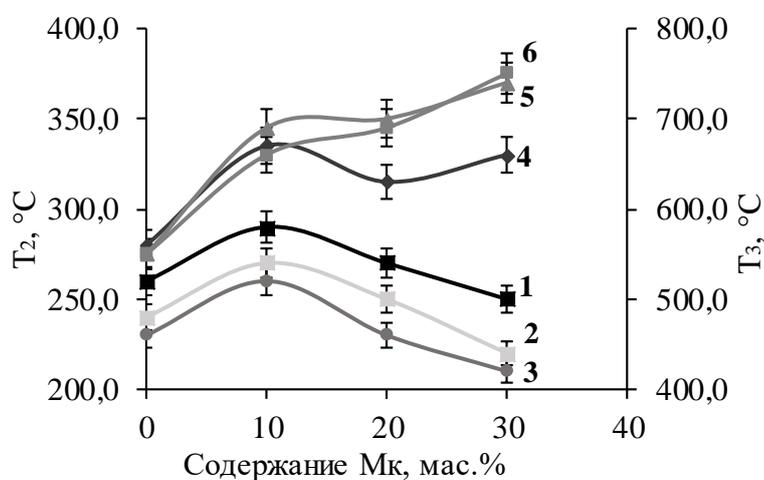


Рисунок 3.24 – Зависимость температур T_2 и T_3 от количества микрокремнезема при использовании 40% раствора $NaOH$ для составов с SiO_2/Na_2O : T_2 1 – 4,3; 2 – 5,7; 3 – 7,3; T_3 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

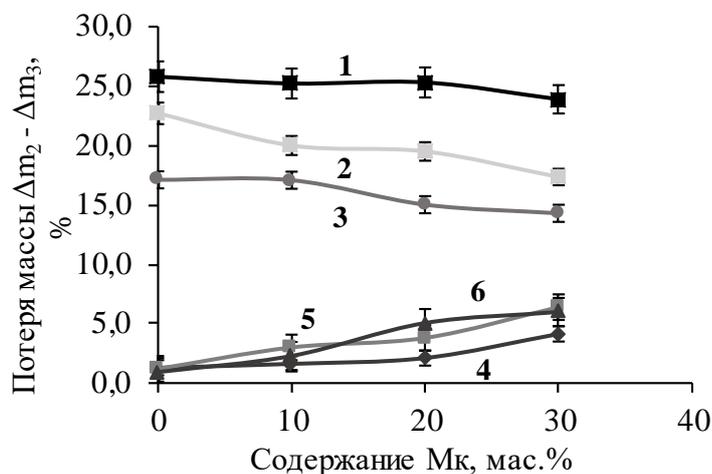


Рисунок 3.25 – Зависимость потерь массы Δm_2 (1, 2, 3) и Δm_3 (4, 5, 6) от количества Мк для 40% раствора NaOH при различном SiO_2/Na_2O :
 Δm_2 1 – 4,3; 2 – 5,7; 3 – 7,3; Δm_3 4 – 4,3; 5 – 5,7; 6 – 7,3

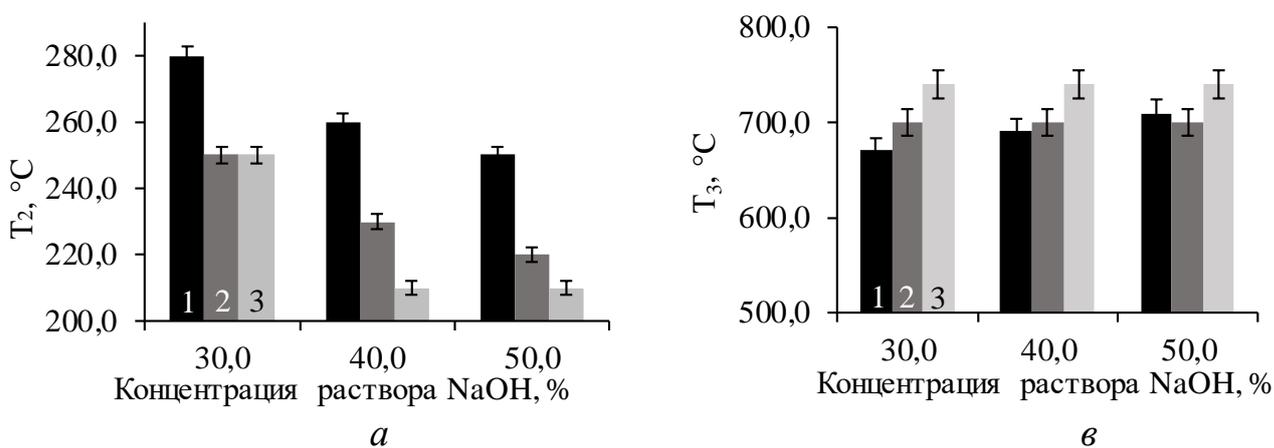


Рисунок 3.26 – Зависимость температур T_2 (a) и T_3 (b) композиций с SiO_2/Na_2O 7,3 от концентрации раствора NaOH и содержания Мк, мас. %:
 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30

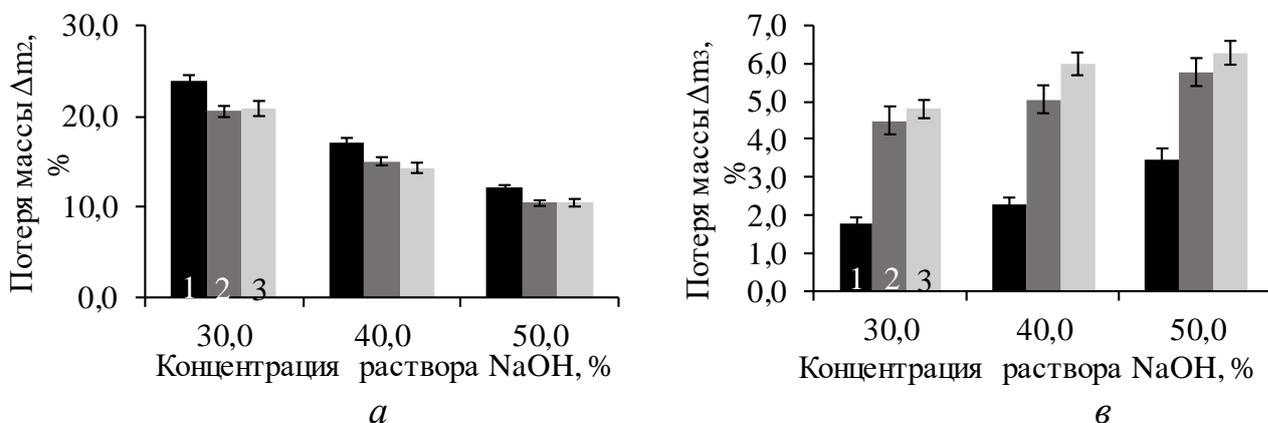
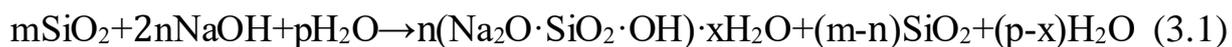


Рисунок 3.27 – Зависимости потерь массы Δm_2 и Δm_3 композиций с SiO_2/Na_2O 7,3 от концентрации раствора NaOH и содержания Мк, мас. %:
 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30

3.3.2 Модель фазовых превращений в системе $\text{SiO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ при нагревании

На первом участке ТГ кривых (интервал температур 30–130 °С) происходит удаление свободной воды (физико-механическая связь) [97]. При этом наблюдается сначала незначительное увеличение массы, связанное с поглощением композицией воды и углекислого газа из воздуха. Поглощение воды из воздуха показывает, что система не достигла равновесного состояния и воды, введенной в виде раствора NaOH, недостаточно. При температуре 130 °С фиксируется незначительное снижение массы образцов, что свидетельствует об удалении сорбированной из воздуха (свободной) воды.

В этом температурном интервале на поверхности частиц кремнезема формируются кристаллогидраты гидросиликата натрия вследствие взаимодействия с раствором NaOH, а также формирование поверхностного водного слоя на частицах кремнеземистого компонента [98, 99]. Схематично этот процесс проходит по реакции 3.1:



Формирование кристаллогидратов гидросиликата натрия подтверждается также данными дифференциального термического анализа, приведенными в монографии [128], в которой эндотермические эффекты на термограммах гидратированного метасиликата натрия отнесены к процессу удаления гигроскопической воды при 130-150 °С и удалению гидратной воды при 570-650 °С.

Образование структуры Si-O-Na при щелочной активации кремнезема установлено в работах [129-130]. Наиболее вероятно, образование связи Na с гидроксильной группой OH, чем с целой молекулой H₂O, ввиду высокого значения рН раствора, и образование гидросиликата натрия (рисунок 3.28, а). По мере взаимодействия раствора NaOH с SiO₂ происходит снижение рН раствора и соответственно снижение содержания OH групп. Вода из раствора участвует в формировании кристаллогидратов из целого моля воды, присоединяющихся к

образованному гидросиликату (рисунок 3.28, б). Параллельно оставшаяся вода формирует водный слой на кристаллогидратной воде и поверхности кремнезема (рисунок 3.28, в) Термодинамически более выгодно протекание реакций образования кристаллогидратов гидросиликата натрия, чем гидратированного кремнезема, поэтому вода преимущественно расходуется на образование кристаллогидратов [131].

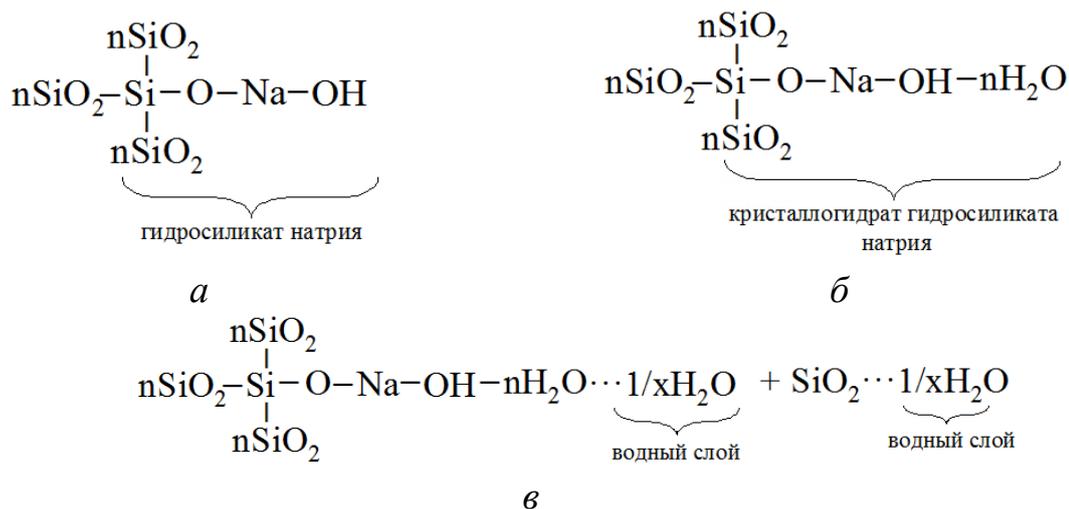


Рисунок 3.28 – Схема образования: а – гидросиликат натрия; б – кристаллогидрат гидросиликата натрия; в – водный слой на поверхности кристаллогидрата гидросиликата натрия и на поверхности SiO_2

На втором участке кривой (130 – 310 °С) максимальные потери массы связаны с удалением кристаллогидратной воды и воды из водного слоя (рисунок 3.29, а), с последующим переходом в гидросиликаты натрия (рисунок 3.29, б). Высвобождающаяся при разрушении кристаллогидратов вода взаимодействует с кремнеземом с образованием гидратированного кремнезема (рисунок 3.29, б).

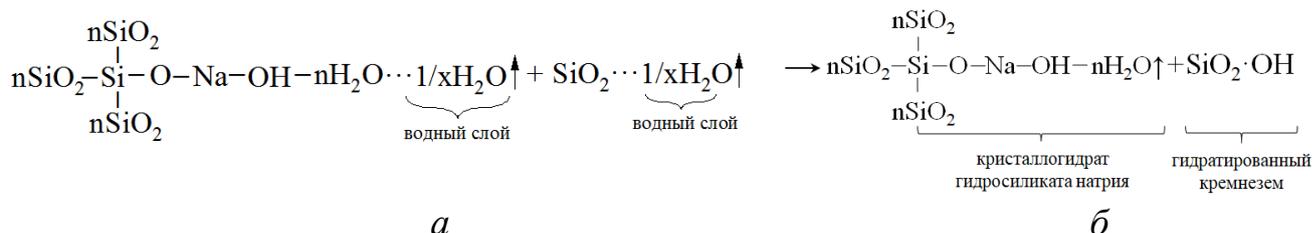


Рисунок 3.29 – Схема выделения воды при нагревании из водного слоя (а) и кристаллогидратов гидросиликата натрия (б)

На третьем участке (310 – 800 °С) потери массы обусловлены удалением ОН группы из гидросиликата натрия и гидратированного кремнезема. Завершается трансформация гидросиликатов натрия в безводные силикаты и процесс силикатообразования (выход ТГ кривой на прямую зависимость), при температуре 788 °С появляется эвтектический расплав по реакции 3.2 [104]:



При температурах 800 – 850 °С в эвтектическом расплаве частично растворяется остаточный кремнезем, не прореагировавший с едким натрием, что приводит к образованию вязкого аморфно-кристаллического силикатного расплава (реакция 3.3). Продолжение вспенивания композиции происходит за счет увеличения объема газов при нагревании с частичной коагуляцией пор.



Согласно предложенному механизму, потери массы на третьем участке связаны с удалением ОН-групп из гидросиликата натрия и гидратированного кремнезема (рисунок 3.30), и зависят от количества и водности кристаллогидратов, образовавшихся на начальном этапе.

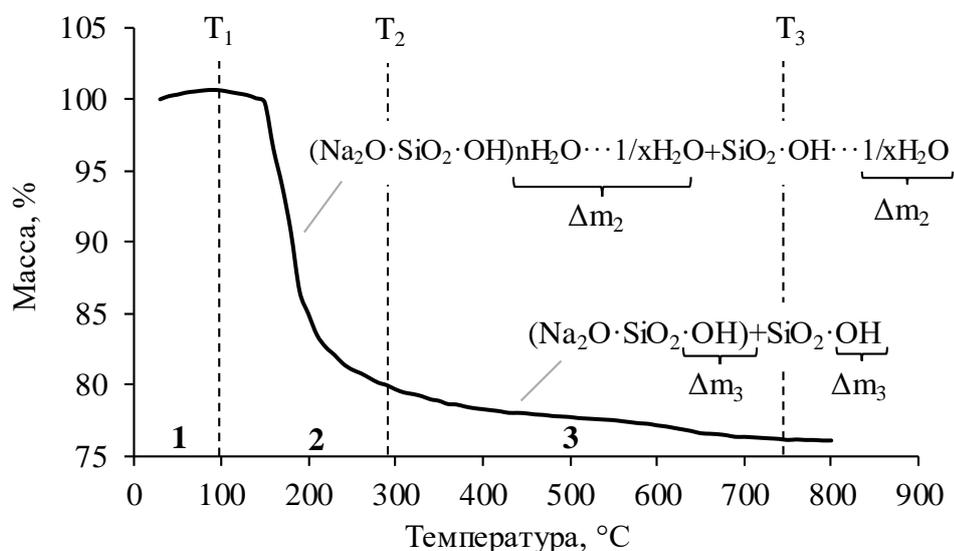


Рисунок 3.30 – Термогравиметрическая кривая с характерными участками 1, 2, 3 и потерями массы Δm_2 и Δm_3

Для исследуемых составов с учетом количества молей компонентов в (таблица 3.8) рассчитаны формулы наиболее вероятных продуктов: кристаллогидраты гидросиликата натрия $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с образованным на их поверхности и поверхности частиц кремнезема водной оболочкой.

Таблица 3.8 – Рассчитанный вещественный состав продуктов

№ состава	Формула продуктов взаимодействия компонентов
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=4,3$	
МК-1.1,1.4,1.7	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3,4\text{SiO}_2$
МК-1.2,1.5,1.8	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3,4\text{SiO}_2 + 0,4\text{H}_2\text{O}$
МК-1.3,1.6,1.9	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3,4\text{SiO}_2 + 0,7\text{H}_2\text{O}$
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=5,7$	
МК-2.1,2.4,2.7	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4,8\text{SiO}_2$
МК-2.2,2.5,2.8	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4,8\text{SiO}_2 + 0,4\text{H}_2\text{O}$
МК-2.3,2.6,2.9	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4,8\text{SiO}_2 + 0,7\text{H}_2\text{O}$
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=7,3$	
МК-3.1,3.4,3.7	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4,8\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O}$
МК-3.2,3.5,3.8	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4,8\text{SiO}_2 + 0,3\text{H}_2\text{O}$
МК-3.3,3.6,3.9	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 4,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{H}_2\text{O}$

Обобщая полученные данные, установлено, что на процессы, протекающие в системе $\text{SiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, наибольшее влияние оказывает содержание микрокремнезема, который интенсифицирует образование гидросиликата натрия. Не менее важным является значение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, и далее концентрация раствора NaOH .

Для образцов, полученных из композиции с силикатным модулем 5,7 и 60 %-ной концентрации раствора NaOH , на основе маршалита с 30 % заменой на микрокремнезем проведен ДСК и ТГ анализ (рисунок 3.31). На термограммах данных составов наблюдаются значительные эндоэффекты в области температур 114 – 124 °С и соответствующие им потери массы, обусловленные удалением физико-химически связанной воды и кристаллогидратной.

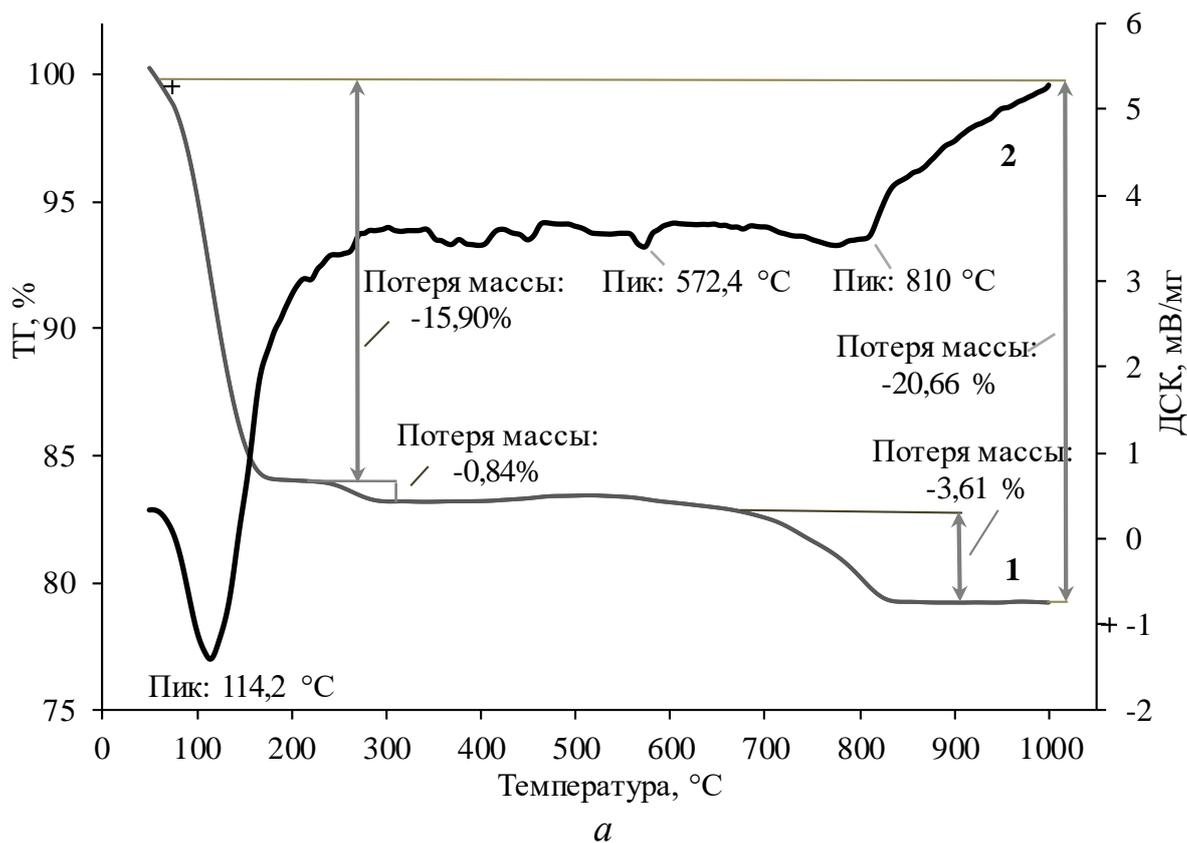
Потери массы композиции с маршалитом имеют трехступенчатый характер: на первой ступени до 150 °С удаляется водный слой, при 250-300 °С удаляется

кристаллогидратная вода, при 675-830 °С – ОН группы из гидросиликатов натрия и гидратированного кремнезема (рисунок 3.31, а).

Потери массы композиции с микрокремнеземом также связаны с удалением неструктурированной воды до 124 °С, и далее имеют постепенный сглаженный характер изменения массы вплоть до 700 °С. Это обусловлено высокой химической активностью аморфного микрокремнезема, который в большей степени, чем кристаллический маршалит, активен в образовании гидросиликатов натрия. Эндотермические эффекты при температуре 572 °С, наблюдаемые на двух составах, отвечают полиморфному переходу кварца.

В отличие от композиции с маршалитом, на термограмме композиции с микрокремнеземом наблюдается два экзотермических эффекта при 635 °С и 677 °С, которые связаны с кристаллизацией дисиликата натрия в различных формах модификации.

Процессы, протекающие при нагревании композиций, подтверждаются результатами РФА и ИК-спектроскопии.



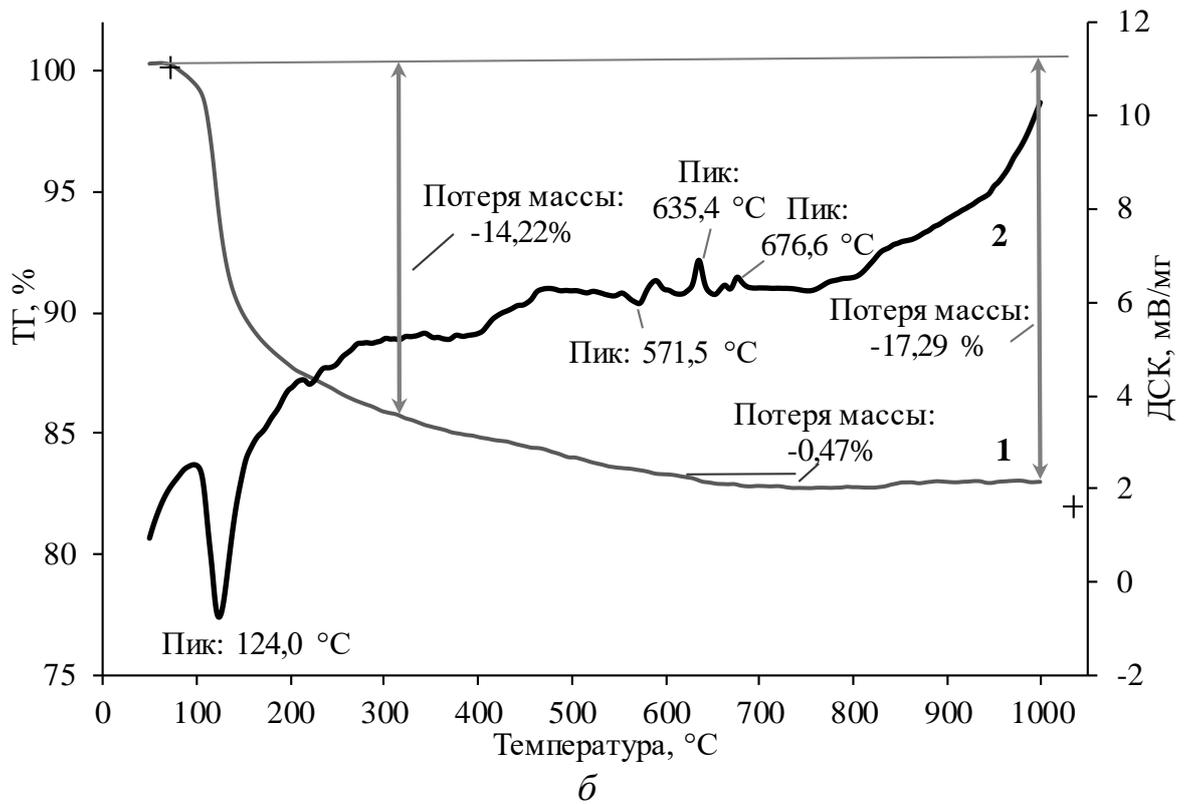


Рисунок 3.31 – Термограммы образцов состава 5,7 SiO₂/Na₂O, 60% раствор NaOH: а – с маршалитом; б – с 30 % микрокремнезема
1 – ТГ; 2 – ДСК

На дифрактограммах образцов состава (5,7 SiO₂/Na₂O, 30 % Мк, 60 мас.% раствор NaOH), термообработанного при разных температурах (с выдержкой 30 мин.), присутствует кварц и дисиликат натрия, кристаллизующийся при 700 °C (рисунок 3.32), по достижении температуры 788 °C происходит плавление эвтектики (рисунок 3.33). Для большей наглядности дифрактограмма стеклокомпозиата полученного при 700 °C и характеризующегося присутствием дисиликата натрия вынесена в приложение Г (рисунок Г1).

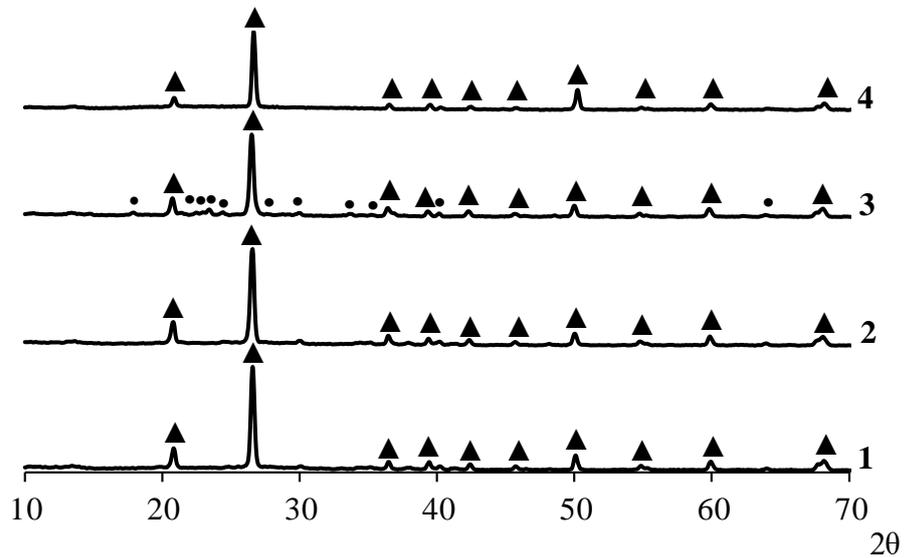


Рисунок 3.32 – Рентгеновские дифрактограммы образцов с 5,7 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, 30 % Мк и 60% раствора NaOH при термообработке, °С:

1 – 100, 2 – 220, 3 – 700, 4 – 850. ▲ - кварц; • - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

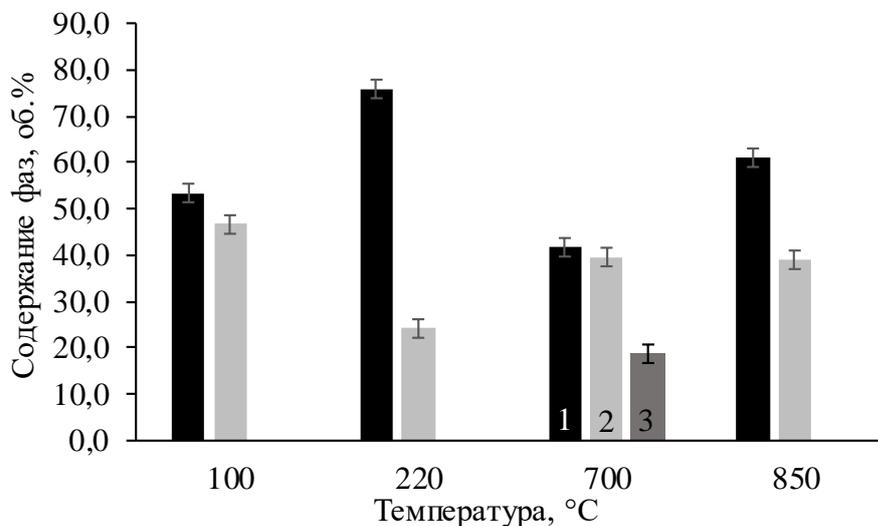


Рисунок 3.33 – Содержание фаз в образцах с 5,7 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, 30 мас. % микрокремнезема, 60% раствор NaOH при различных температурах до 850 °С: 1 – аморфная фаза; 2 – кварц; 3 – дисиликат натрия

По результатам ИК-спектроскопии (рисунок 3.34) установлено, что вода в композиции находится в валентной (3620 см^{-1}) и деформационной форме (1450 см^{-1}) [105, 108, 132, 133]. Наличие деформационной формы воды, с деформацией валентных углов в результате образования воды в кристаллической форме, подтверждает наличие кристаллогидратов гидросиликата натрия. Валентная форма

указывает на наличие воды со слабыми (3620 см^{-1}) водородными связями. Отсутствие характерной полосы (1620 см^{-1}) показывает, что в композиции нет воды в свободной форме [134-135].

Деформационным колебаниям силоксановых связей соответствуют спектры 470 см^{-1} (Si-O), 695 см^{-1} (O-Si-O), валентным колебаниям – спектры 780 см^{-1} и 1080 см^{-1} [106, 136-138]. Наличие спектра (2370 см^{-1}) деформированной водородной связи гидроксильных групп с не мостиковым кислородом подтверждает наличие гидратированных форм кремнезема [105, 139-140].

Уменьшение пропускания спектров, соответствующих силоксановым связям (470 см^{-1} , 695 см^{-1} , 780 см^{-1} , 1080 см^{-1}) при нагревании композиции до 220 °C свидетельствует о протекании интенсивного взаимодействия. Уменьшение спектра 1080 см^{-1} соответствующего полисилоксановым структурам показывает разрыв полимерной сетки [141].

Уменьшение характерного для кристаллогидратной воды спектра 1450 см^{-1} при нагревании подтверждает, что потери массы Δm_2 происходят за счет удаления этой формы воды. А увеличение интенсивности спектра 2370 см^{-1} свидетельствует об образовании гидратированных форм кремнезема.

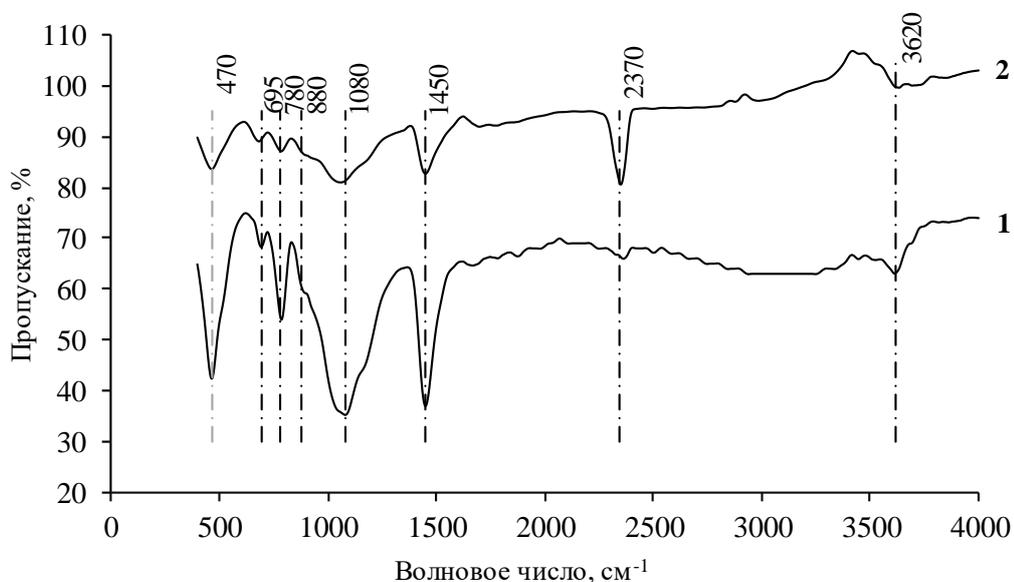


Рисунок 3.34 – ИК спектры высушенного при 100 °C (1) и 220 °C (2) образца, полученного из композиции с $5,7\text{ SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, с 30 мас. \% микрокремнезема, 60 \% концентрации раствора NaOH

Таким образом, в результате обобщения данных предложена следующая модель фазовых превращений в композиции. Раствор NaOH реагирует с поверхностью частиц кремнезема за счет присоединения OH групп, находящихся в избытке в растворе, с образованием гидросиликатов натрия. Далее происходит формирование кристаллогидратов из целого моля воды, присоединяющихся к образованному гидросиликату. Параллельно физико-химическая вода взаимодействует с поверхностью кремнезема (хемосорбция) с образованием гидратированного кремнезема (рисунок 3.35, а).

При нагревании до температур 200-300 °С происходит удаление кристаллогидратной и физико-химическая воды (рисунок 3.35, б). Удаление OH группы из гидросиликата натрия и гидратированного кремнезема, становится возможным при температурах выше 550 °С. Завершается трансформация гидросиликатов натрия в безводные силикаты.

По достижению температуры 788 °С и выше происходит плавление эвтектического состава, включающего непрореагировавший SiO₂ и Na₂O·2SiO₂ (рисунок 3.35, в).

Предложенная модель фазовых превращений согласуется с экспериментальными данными, что подтверждает ее достоверность.

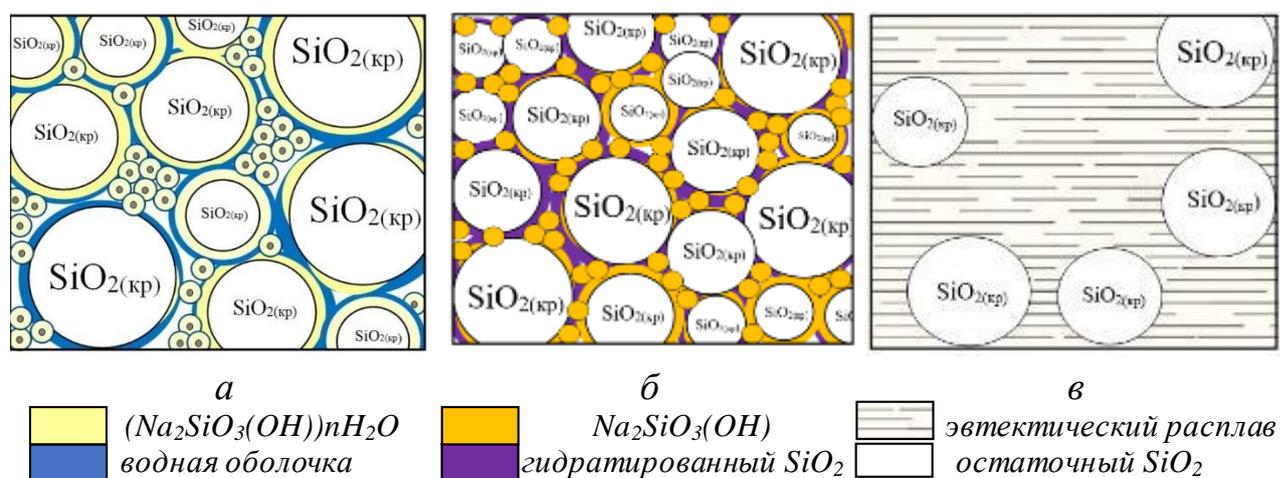


Рисунок 3.35 Модель фазовых превращений в композиции маршалит-микросилика-NaOH-H₂O: а – 80 °С; б – 300 °С; в – 800 °С

3.3.3 Температурный режим получения пористого материала из композиции с микрокремнеземом

Предложенная модель и понимание механизма фазовых превращений, протекающих в композициях с кремнеземистыми компонентами, создает основу для управления данными процессами и выбора наиболее оптимальных параметров получения пористого материала. Как было показано выше, этап формирования интерфейса т.е. межфазной границы раздела между кремнеземистой частицей и сложным приповерхностным слоем в виде кристаллогидратов гидросиликатов натрия определяет пористую структуру стеклокомпозита.

Благоприятным для получения равномерной мелкопористой структуры композита является минимально возможные температура и потери массы на втором этапе, и максимальные значения температуры и потери массы на третьем этапе.

Путем сравнения всего массива данных показателей T_2 , T_3 и Δm_2 , Δm_3 для всех исследуемых составов построены плоскости отклика (рисунок 3.36-3.37). Оптимум T_2 , отвечающий минимальному значению показателя, для всех составов соответствует содержанию микрокремнезема 30 %, и концентрации раствора NaOH 50 % (рисунок 3.36). Максимальное значение T_3 практически для всех составов с различным силикатным модулем отвечает содержанию 20-30 % микрокремнезема и концентрации раствора NaOH 40-60 мас.%. (рисунок 3.37). Минимальные потери массы Δm_2 также наблюдаются для составов, содержащих 20-30 % микрокремнезема при максимальной концентрации раствора NaOH 60 мас. %.

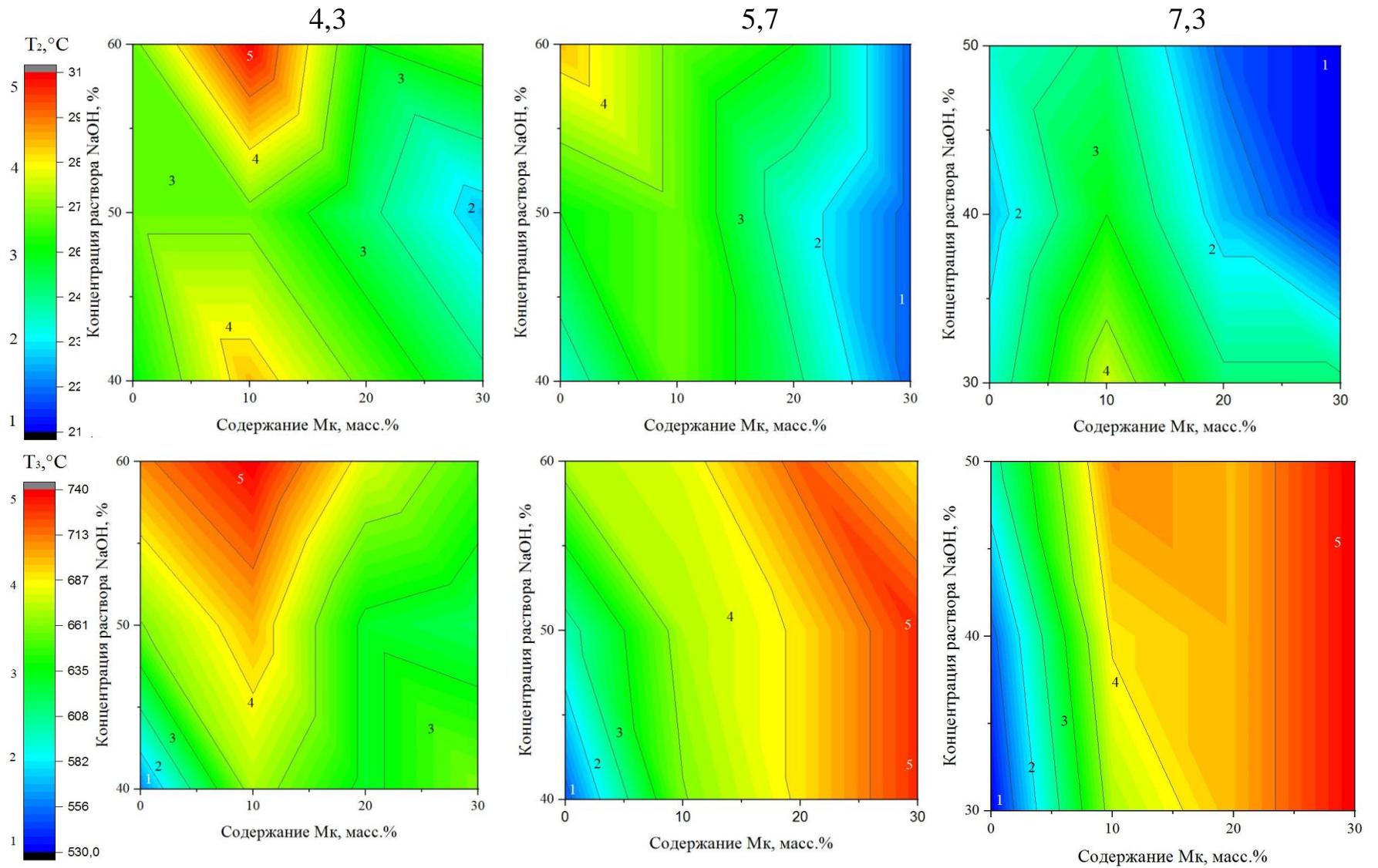


Рисунок 3.36 – Зависимости параметров T_2 - T_3 , от содержания Мк и концентрации раствора NaOH, при разном значении силикатного модуля $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

109
 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
5,7

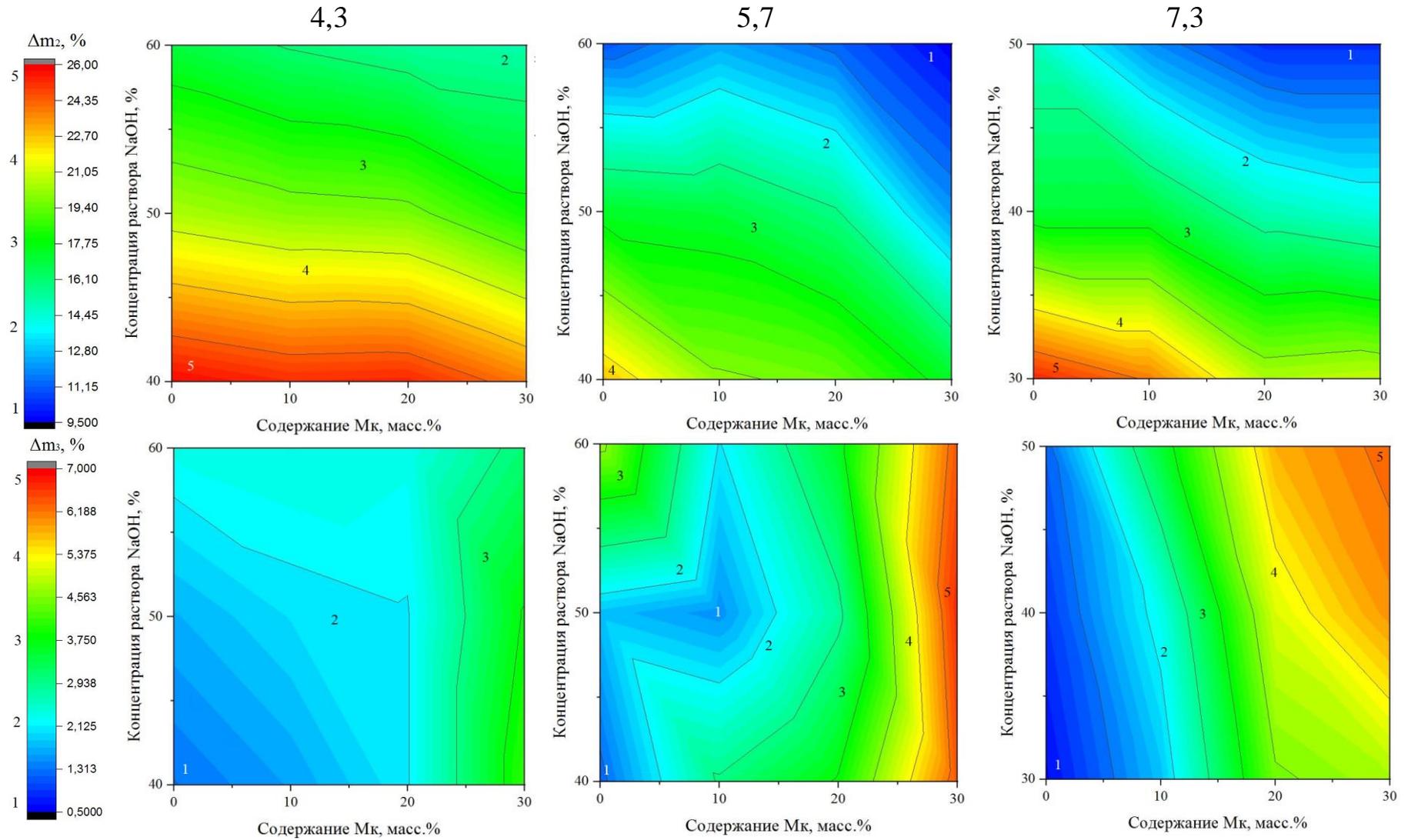


Рисунок 3.37 – Зависимости параметров Δm_2 - Δm_3 , от содержания микрокремнезема и концентрации раствора NaOH, при разном значении силикатного модуля $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

Максимальные потери массы Δm_3 соответствуют максимальному содержанию микрокремнезема 30 мас. % для всех соотношений $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ и концентрации раствора NaOH 40-60 % (рисунок 3.37).

Таким образом, по совокупности параметров для получения пористого стеклокомпозита оптимальным является состав композиции, включающий 30% микрокремнезема, 60 % раствор NaOH , с силикатным модулем 5,7.

На примере данного состава получен пористый стеклокомпозит. В качестве оптимальной температуры сушки выбрана температура T_2 , позволяющая провести удаление водного слоя и частичную дегидратацию кристаллогидратов и соответственно исключить обильное выделение паров воды, приводящих к образованию неравномерной крупнопористой структуры.

Для определения оптимального времени сушки при температуре T_2 исследована ее кинетика. Установлено, что при выдержке 30 минут происходит потеря массы до постоянных значений, поэтому это время выбрано в качестве необходимого и достаточного. Основное вспенивание при сушке (210-220 °С) происходит за первые 10-15 минут, далее объем шихты практически не изменяется. В процессе термообработки при 850 °С происходит окончательное формирование равномерно пористой структуры (рисунок 3.38).

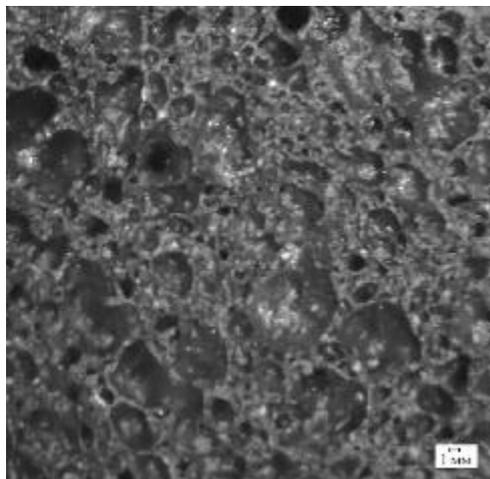


Рисунок 3.38 – Макроструктура образца состава 5,7 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, 30% Мк, 60 % раствор NaOH , полученного при 850 °С в течении 30 минут

Образец пористого стеклокомпозита, полученный по предложенному температурному режиму, имеет следующие характеристики: плотность 590 ± 20 кг/м³; прочность на сжатие $6,5 \pm 0,5$ МПа; средний размер пор 2,5 мм. Значения данных показателей указывают на то, что необходимо вводить дополнительный газообразователь, интенсифицирующий процессы вспенивания, чтобы понизить плотность материала.

Выводы по главе

1. С увеличением времени выдержки термообработки (850 °С) композиций маршалит – NaOH–H₂O от 10 до 60 минут низкомодульных составов (SiO₂/Na₂O 2,3–3,2) интенсивность основного рефлекса кварца (0,335 нм) уменьшается вследствие его перехода в метасиликат натрия и частичного растворения в расплаве. Для высокомодульных составов (SiO₂/Na₂O 4,3–7,3) интенсивность рефлекса кварца после 30 минутной выдержки практически не изменяется, что обусловлено снижением растворимости остаточного кварца в высоковязком расплаве.
2. Максимальный коэффициент вспенивания композиций маршалит–NaOH с силикатным модулем от 2,3 до 7,3 наблюдается при 30 минутной выдержке при 850°С, за исключением эвтектического состава (SiO₂/Na₂O 2,8). При увеличении продолжительности термообработки до 60 минут коэффициент вспенивания силикатного расплава остается неизменным или снижается, что обусловлено частичным выходом пузырьков газа из объема пиропластичной массы.
3. Введение в композицию на основе маршалита добавки микрокремнезема в количестве до 30 мас. % увеличивает коэффициент вспенивания с 156 % до 190 % для составов с силикатным модулем SiO₂/Na₂O 4,3 и с 114 % до 200 % для составов с SiO₂/Na₂O 5,7, что обусловлено увеличением количества расплава.
4. С увеличением в композиции с силикатным модулем SiO₂/Na₂O 5,7 количества микрокремнезема от 5 до 30 мас. % кажущаяся плотность пористого стеклокомпозита растет от 645 кг/м³ до 830 кг/м³, что связано с образованием более высоковязкого расплава и снижением растворимости остаточной кристаллической фазы.
5. Согласно предложенной структурной модели превращений, протекающих при нагревании композиций маршалит–микрокремнезем–NaOH–H₂O, образование каркаса пористой структуры происходит за счет выделения воды из кристаллогидратов гидросиликатов натрия в температурном интервале 130-200 °С, их трансформации в силикаты, дегидратации гидратированного микрокремнезема до 750 °С, образования пиропластичной массы при 800-850 °С и растворения

остаточного кремнезема с окончательным формированием пористой структуры стеклокомпозита.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ВСПЕНИВАНИЯ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА

Для улучшения свойств пористого композита, а именно снижения его плотности, повышения водостойкости и придания функциональных свойств, в исходную композицию дополнительно введены добавки, влияющие на данные характеристики. В этом разделе рассмотрено влияние оксида кальция, глицерина и комплексного газообразователя на процесс вспенивания композиции и физико-механические, химические свойства пористого стеклокомпозита.

4.1 Влияние оксида кальция на поведение композиции при нагревании

Как было показано выше, фазовый состав пористого материала, полученного при нагревании системы маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода, представлен аморфной фазой (стеклофазой, формирующейся из расплава силикатов натрия) и остаточным кремнеземом. Известно о водорастворимой природе силикатов натрия, которые снижают гидролитическую стойкость материала и как следствие под действием внешних факторов во времени ухудшаются его физико-механические свойства. Для повышения водостойкости материала используют оксид кальция, который способствует образованию химически стойкой стеклофазы, взаимодействует с кремнеземом с получением не растворимых силикатов кальция [142]. В связи с чем можно ожидать, что введение оксида кальция в композицию при термообработке повысит гидролитическую стойкость материала.

Количество добавляемого в композицию CaO изменяли от 2,5 до 10 мас. % (с шагом 2,5 %), его влияние на свойства материала рассматривалось на примере состава, описанного в разделе 3.3, добавка вводилась сверх 100 % (таблица 4.1).

Для выбранных композиций, пересчитанных на оксиды, на диаграмме Na₂O-CaO-SiO₂ (рисунок 4.1) показана область составов и рассчитаны кривые плавкости (рисунок 4.2). Согласно расчетам установлено, что все составы, за исключением

композиции без CaO, имеют при температурах 725 °С и выше достаточное для вспенивания количество жидкой фазы (свыше 60 %).

Таблица 4.1 – Компонентный и оксидный состав композиции

Компонент	Содержание компонентов, мас. %, в композиции				
	1	2	3	4	5
оксид кальция	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
маршалит	49,6	48,8	47,6	46,3	45,1
микрокремнезем	23,0	22,6	22,0	21,5	20,9
гидроксид натрия	15,8	15,6	15,2	14,8	14,4
вода	10,6	10,5	10,2	9,9	9,6
Оксиды	Содержание оксидов в композиции, мас. %				
SiO ₂	83,6	81,5	79,6	77,8	76,0
Na ₂ O	15,5	15,2	14,7	14,4	14,1
CaO	0,9	3,3	5,7	7,8	9,9

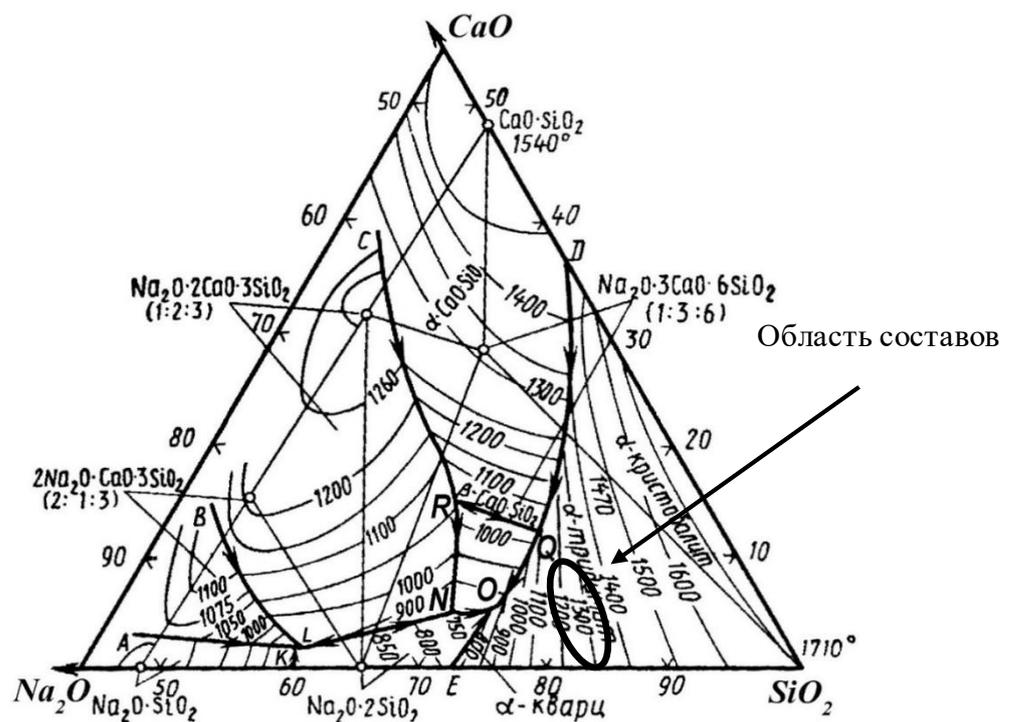


Рисунок 4.1 – Диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ [125]

При введении оксида кальция в композицию вместе с водным раствором гидроксида натрия протекает экзотермическая реакция 4.1:



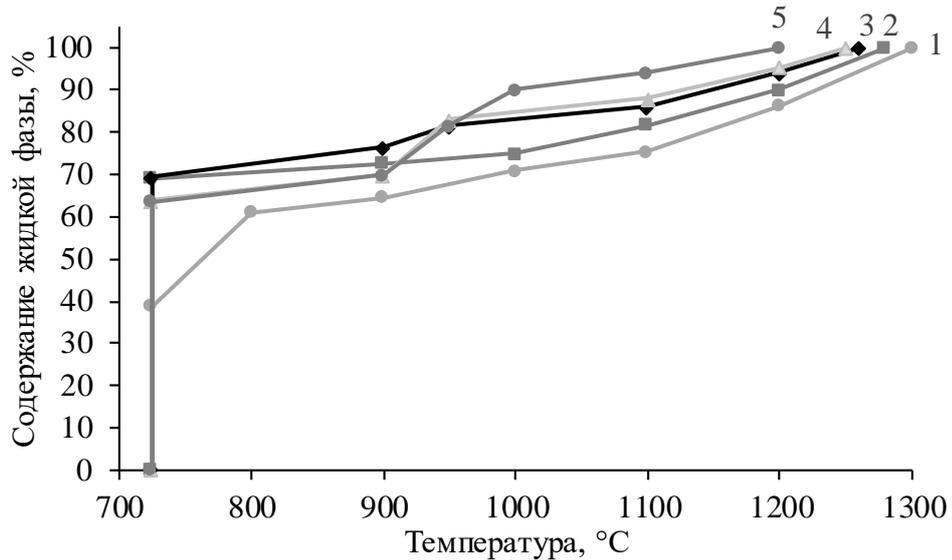
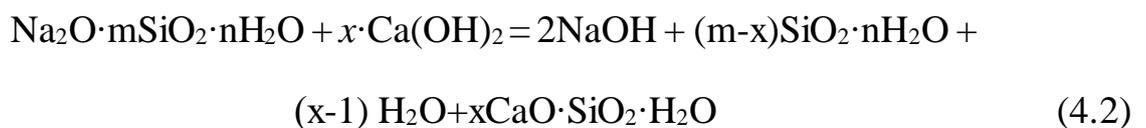


Рисунок 4.2 – Кривые плавкости составов с содержанием CaO, мас. %:
1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 7,5; 5 – 10

Как было показано в третьей главе, на начальном этапе кремнезем взаимодействует с раствором едкого натрия с образованием кристаллогидратов гидросиликата натрия. Оксид кальция не вступает в реакцию с кристаллогидратами гидросиликата натрия [128], с которыми может взаимодействовать только гидроксид кальция (реакция 4.2).



При содержании 5 мас. % оксида кальция состав соответствует эвтектике системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ с температурой плавления 725 °C, при большем содержании оксида кальция формируется волластонитоподобная фаза через гидросиликаты кальция (реакция 4.2). Гидроксид кальция разлагается при 580 °C на оксид кальция и воду по реакции:



Поскольку оксид кальция взаимодействует с кремнеземом при температурах значительно выше температуры вспенивания (850 °C) взаимодействия не происходит, в композиции может присутствовать остаточный CaO.

Результаты рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 4.3, подтверждают предложенные химические превращения в композиции с оксидом кальция при нагревании. На рентгеновской дифрактограмме пористого стеклокомпозита без добавления оксида кальция присутствуют только рефлексы, отвечающие кварцу, которые сохраняются и на рентгеновской дифрактограмме образца с 2,5 мас. % CaO. При этом интенсивность основного рефлекса кварца снижается, количество стеклофазы увеличивается. В тоже время на образцах с 7,5 мас. % оксида кальция появляются рефлексы незначительной интенсивности, отвечающие волластонитоподобной фазе, а в случае содержания CaO в количестве 10 мас. % установлены рефлексы, соответствующие остаточному CaO.

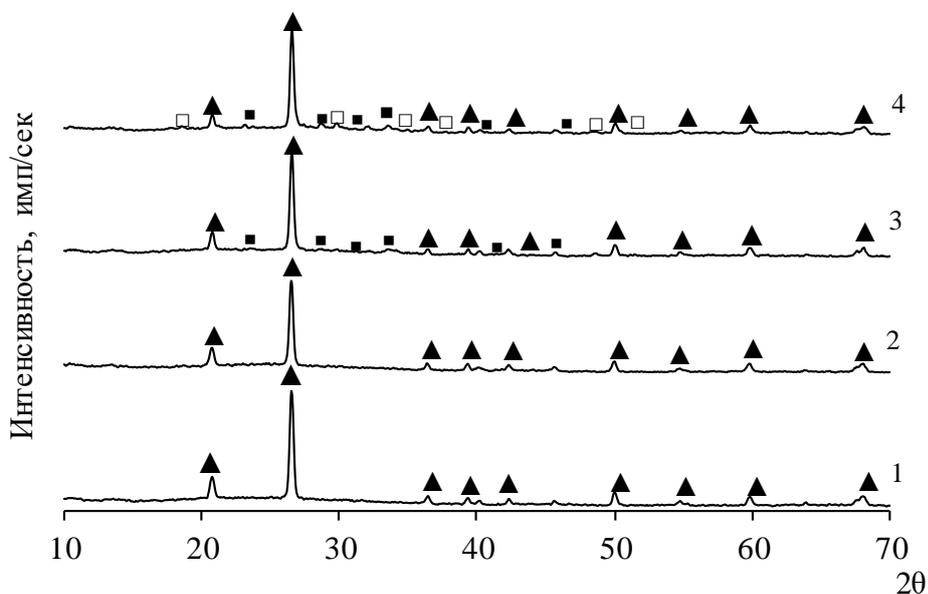


Рисунок 4.3 – Рентгеновская дифрактограмма образцов полученных при 850 °С с выдержкой 30 минут, с отношением $SiO_2/Na_2O = 5,7$; содержанием микрокремнезема 30 мас. %, 60 мас. % раствор NaOH, с добавкой CaO, мас. %:
1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 7,5; 4 – 10;

▲ – кварц; ■ – волластонитоподобная фаза; □ – оксид кальция

Результаты количественного рентгенофазового анализа образцов показывают, что введение в состав композиции оксида кальция в количестве 2,5 мас. % увеличивает количество стеклофазы, по сравнению с образцом без добавки

(рисунок 4.4). Максимальное количество аморфной фазы достигается для образца с 5 мас. % CaO, наиболее близкому к эвтектическому составу тройной диаграммы Na₂O-SiO₂-CaO. При высоком содержании оксида кальция (10 мас. %) повышается интенсивность основного рефлекса кварца, снижается количество стеклофазы и фиксируется остаточный CaO. Для большей наглядности дифрактограмма стеклокомпозита с 10 мас. % CaO вынесена в приложение Д (рисунок Д.1).

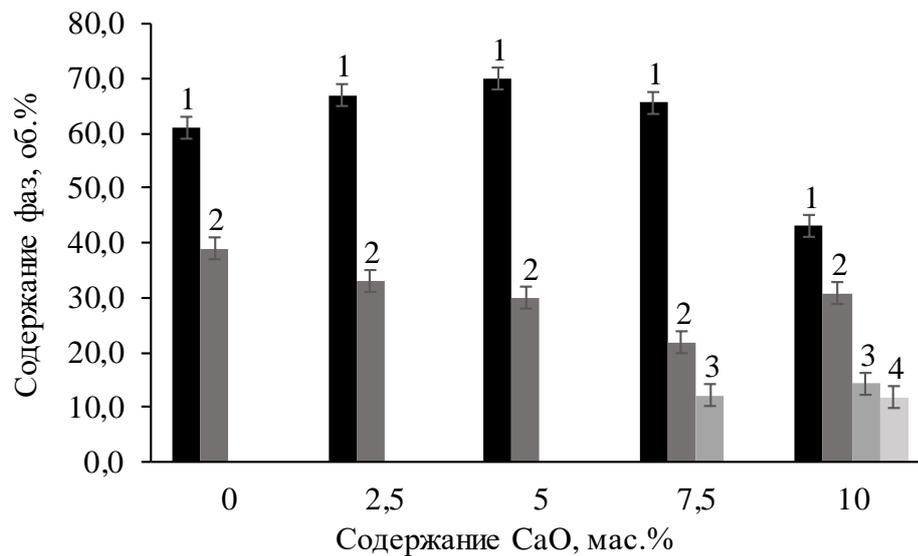
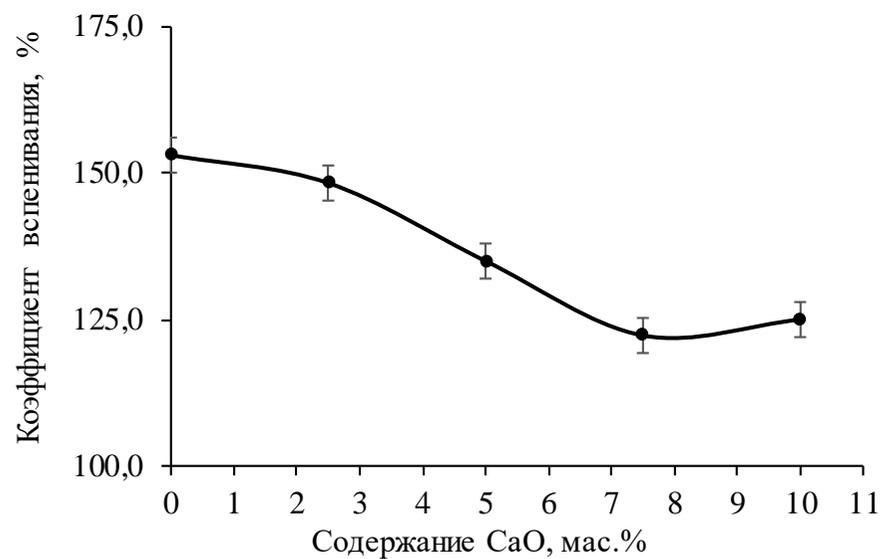
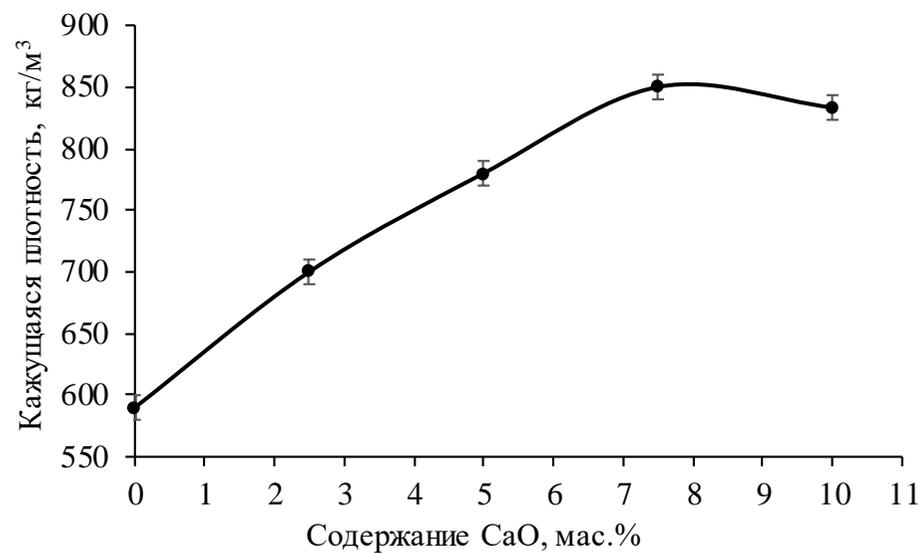


Рисунок 4.4 – Содержание фаз в образцах, полученных при 850 °С (30 мин.), 5,7 SiO₂/Na₂O; 30 мас. % микрокремнезема, 60 мас. % раствор NaOH, с CaO: 1 – аморфная фаза; 2 – кварц; 3 – волластонитоподобная фаза; 4 – оксид кальция

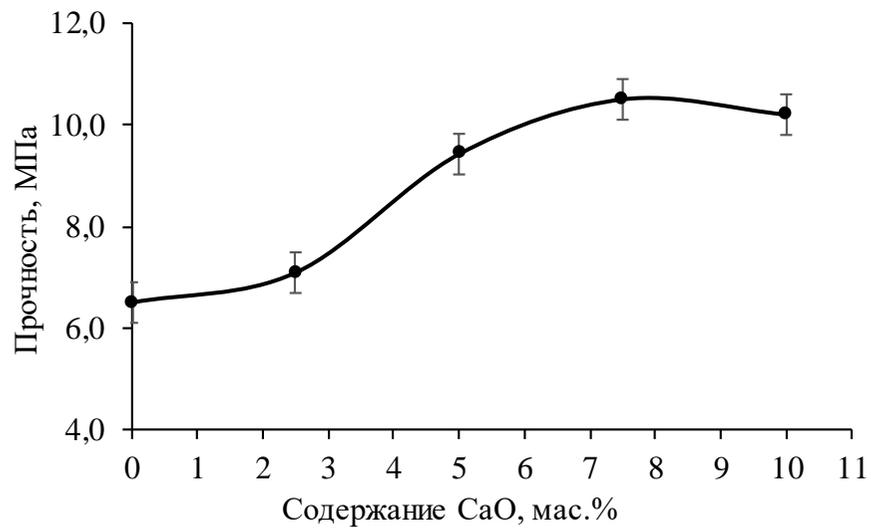
Влияние оксида кальция на вспенивающую способность композиции подтверждается данными изменения свойств материала (рисунок 4.5) и результатами термогравиметрического анализа (рисунок 4.6). Установлено, что с ростом содержания CaO значение коэффициента вспенивания снижается от 153 % (без CaO) до 122 % (7,5 мас. % CaO). Соответственно при этом наблюдается рост плотности композита с 590 кг/м³ (без CaO) до 850 кг/м³ (7,5 мас. % CaO) и прочности с 6,5 МПа (без CaO) до 10,5 МПа (7,5 мас. % CaO). Размер пор композитов с CaO изменяется незначительно и находится в пределах 1–1,5 мм.



1



2



3

Рисунок 4.5 – Зависимости свойств композита от содержания CaO, мас. %:

1 – коэффициент вспенивания; 2 – кажущаяся плотность;

3 – прочность

Снижение вспенивающей способности композиций с оксидом кальция, по сравнению с составами без добавки, связано с поглощением оксидом кальция несвязанной воды, образующейся при разрушении кристаллогидратов. В результате повышается вязкость композиции, что препятствует образованию пористой структуры.

Для оценки поведения исследуемых составов с добавкой оксида кальция при нагревании проведен термогравиметрический анализ. Полученные термогравиметрические кривые возможно разделить на три участка. Каждому из которых соответствует определенные температуры T_2 и T_3 и потери массы Δm_2 и Δm_3 . Температура T_2 – максимальная температура, при которой потери массы не превышают 1% в 10°C . Температура T_3 – температура выхода кривой на прямую зависимость. По термогравиметрическим кривым (рисунок 4.6) установлено, что с ростом добавки происходит (рисунок 4.7-4.8):

- уменьшение температуры T_2 и потери массы Δm_2 ;
- увеличение температуры T_3 и потери массы Δm_3 .

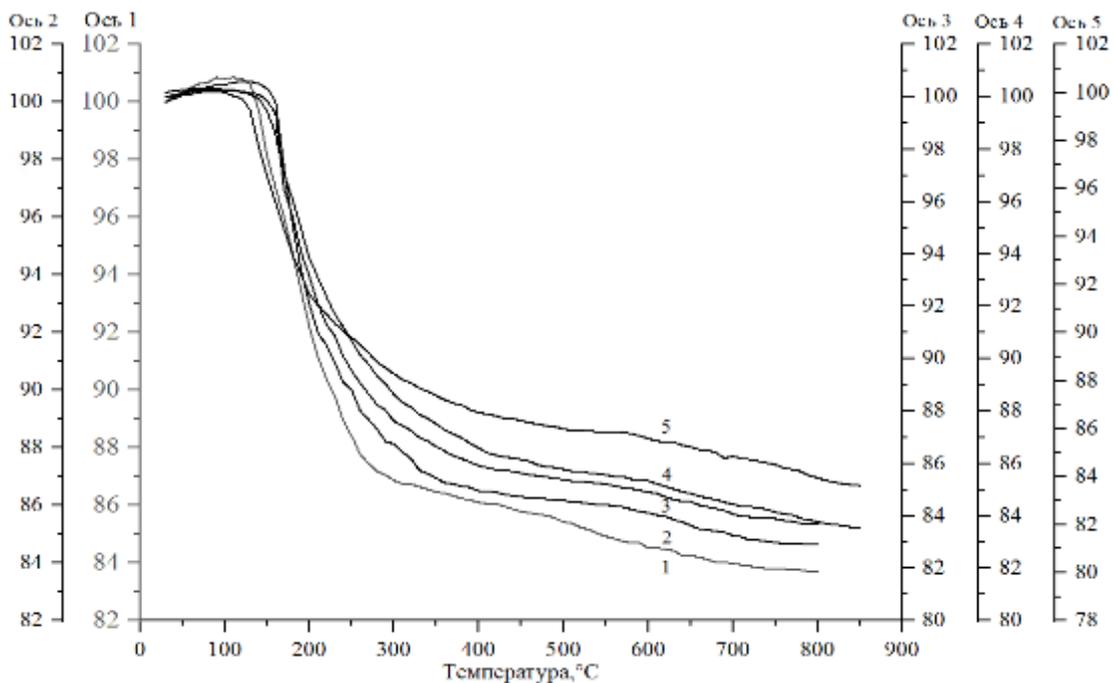


Рисунок 4.6 – Термогравиметрические кривые составов с CaO, мас. %:

1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 7,5; 5 – 10

В области температур до T_2 (до $220\text{ }^\circ\text{C}$) минимальные потери массы имеют образцы, содержащие максимальное количество оксида кальция (10 мас. %). Что связано с частичной хемосорбцией воды оксидом кальция и образованием гидратированных кальций силикатов, с высокой температурой завершения дегидратационных процессов. В то время как для образцов без добавки СаО при температурах до $220\text{ }^\circ\text{C}$ относительно легко удаляется кристаллогидратная вода гидросиликатов натрия. При этом в области более высоких температур потери массы на образцах с кальцием увеличиваются (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Показатели T_1 - T_3 , Δm_2 - Δm_3 для составов с различным содержанием добавки СаО

Содержание добавки СаО, мас. %	Температура, $^\circ\text{C}$			Потери массы, %	
	T_1	T_2	T_3	Δm_2	Δm_3
0	120	220	690	9,6	6,4
2,5	120	210	720	8,0	7,21
5,0	120	200	760	7,6	8,0
7,5	100	200	820	6,2	8,6
10	80	190	840	6,3	9,5

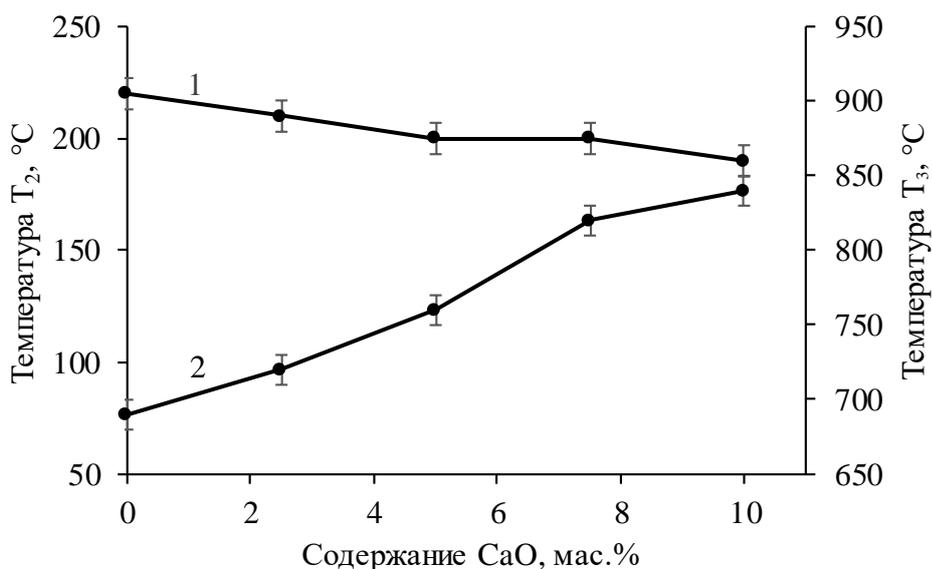


Рисунок 4.7 – Зависимость температур T_2 и T_3 от содержания СаО при нагревании: 1 – T_2 ; 2 – T_3

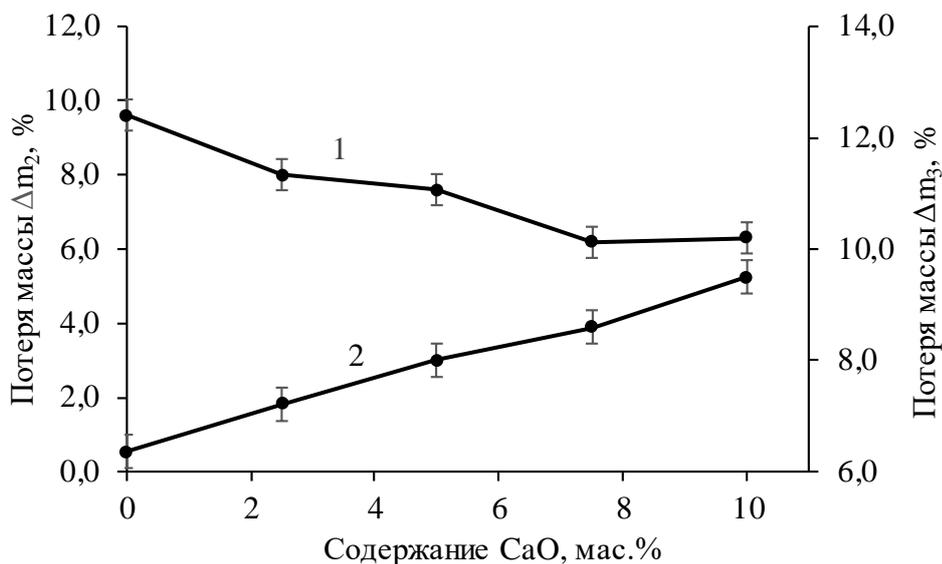


Рисунок 4.8 – Зависимости изменения потерь массы от содержания СаО при нагревании: 1 – Δm_2 ; 2 – Δm_3

Влияние оксида кальция на водостойкость материала определяли по коэффициенту размягчения и гидrolитической стойкости стеклофазы. Установлено, что добавка СаО снижает водопоглощение материала (рисунок 4.9), что связано с уменьшением пористости, размера пор и формированием преимущественно закрытой пористой системы.

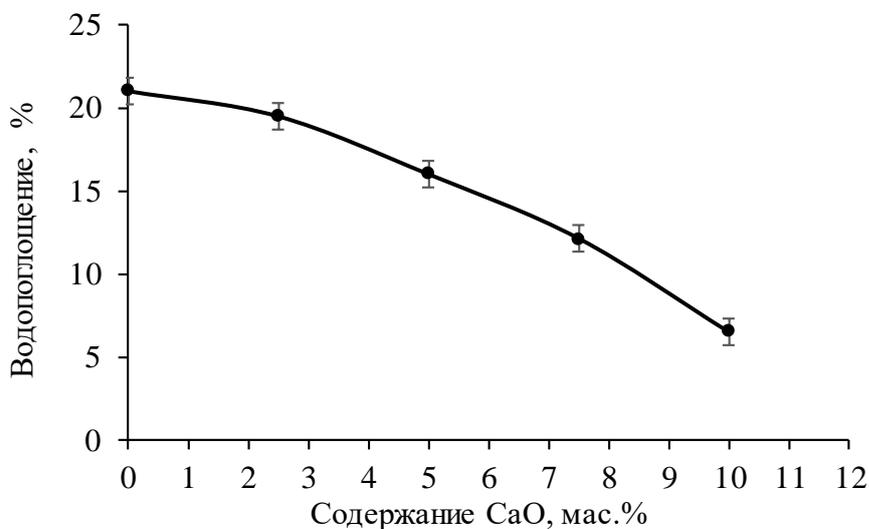


Рисунок 4.9 – Зависимость водопоглощения материала, полученного при 850 °С (30 мин) от содержания СаО (состав 5,7 SiO₂/Na₂O; 30 % микрокремнезема, 60% раствор NaOH)

Измерение коэффициента размягчения, представляющего отношение прочности композита в насыщенном водой состоянии к прочности в сухом состоянии, показало, что прочность образцов после выдержки в воде в течении одного часа увеличивается (рисунок 4.10). Значение коэффициента размягчения увеличивается с 0,5 до 5,0 отн. ед., при содержании СаО от 0 до 10 мас. %. Очевидно, это связано с частичной гидратацией волластонитоподобной фазы композита и залечиванием дефектов поверхности.

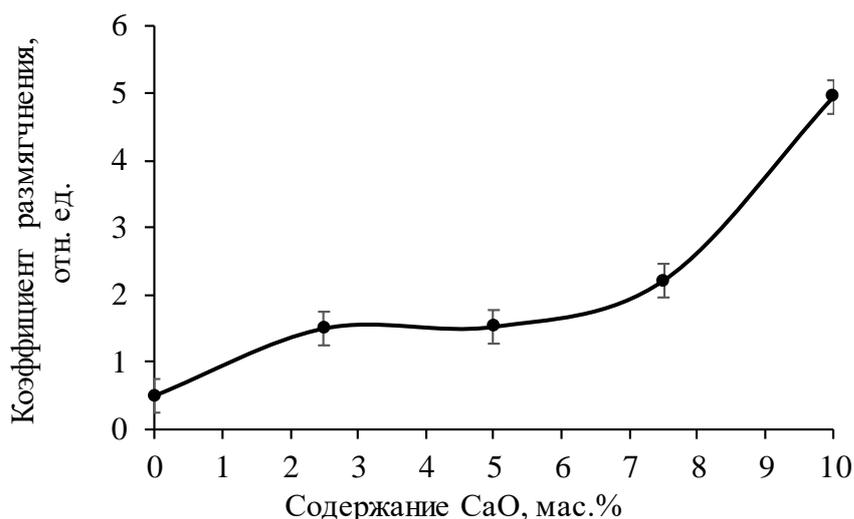


Рисунок 4.10 – Зависимость коэффициента размягчения материала полученного при 850°C (30 мин) от содержания СаО (состав 5,7 SiO₂/Na₂O; 30 % микрокремнезема, 60%раствор NaOH)

Для исследуемых составов проведен ориентировочный расчет количества соляной кислоты, необходимой для нейтрализации извлеченных из стеклофазы основных оксидов (программа Glass-Chem-Durability-Calc), а также проверено экспериментальным путем в соответствии с методикой ГОСТ 10134.1-82 (метод А). Согласно полученным результатам установлено, что значение расчетного объема HCl для образцов снижается с 1,76 мл (2,5 мас. % СаО) до 0,54 мл (10 мас. % СаО), что указывает на увеличение химической

стойкости материала с ростом содержания в нем оксида кальция. Что подтверждается и экспериментально полученными данными (рисунок 4.11).

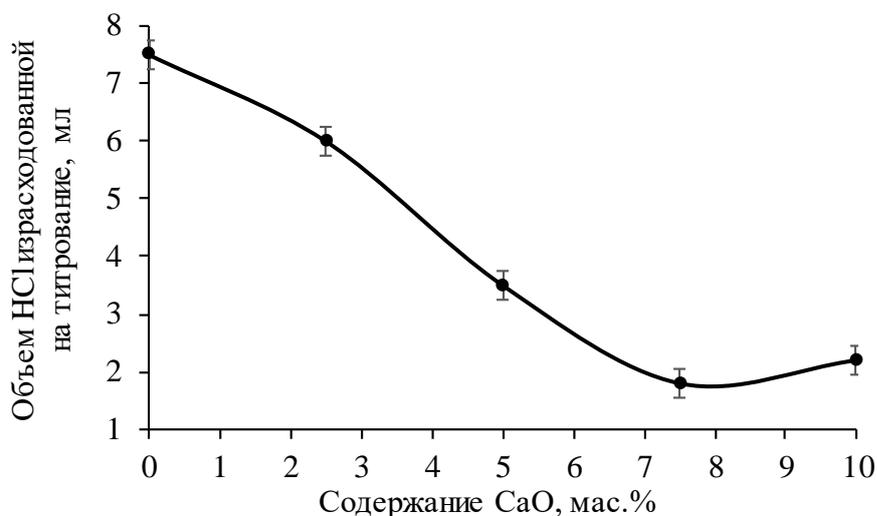


Рисунок 4.11 – Зависимость объема HCl израсходованного на титрование раствора, полученного по ГОСТ 10134.1-82 (метод А)

Снижение растворимости с увеличением добавки CaO связано с образованием волластонитоподобной фазы и более стойкой стеклофазы. Незначительное увеличение растворимости при 10 % мас. CaO связано с присутствием остаточного CaO, вступающего в реакцию с водой с образованием щелочной среды.

Таким образом, введение добавки оксида кальция положительно влияет на свойства пористого стеклокомпозита, в частности за счет образования большего количества гидролитически стойкой стеклофазы и волластонитоподобной фазы, что способствует увеличению водостойкости пористого стеклокомпозита. Кроме того, для состава композиции с CaO в количестве 5 ± 1 % мас., близкого к эвтектическому, образуется большее количество расплава при 850 °С, что благоприятно для протекающих процессов. По совокупности показателей наиболее оптимальным является этот состав. Относительно высокую плотность материала можно снизить введением дополнительного газообразователя.

4.2 Физико-химические процессы, протекающие при вспенивании композиций с глицерином

Широко известным газообразователем в практике производства пеностекла является глицерин ($C_3H_8O_3$), количество которого зачастую не превышает 10 мас. % [143-145].

В работе исследован состав с содержанием оксида кальция 5 мас. % при различном количестве глицерина 1; 2; 2,5; 5; 7,5 мас. % (сверх 100% шихты), составы композиций приведены в таблице 4.3. На процесс вспенивания существенное влияние, наряду с количеством газообразователя, оказывает температурный режим, поэтому рассмотрены различные варианты нагревания композиций, описанные в таблице 4.4.

Таблица 4.3 – Состав композиций с добавкой глицерина

Компонент	Содержание компонентов, мас. %				
	1	2	2,5	5	7,5
маршалит	47,1	46,6	46,4	45,2	44,0
микрокремнезем	21,8	21,6	21,5	20,9	20,4
гидроксид натрия	15,0	14,9	14,8	14,4	14,1
оксид кальция	5,0	4,9	4,9	4,8	4,7
вода	10,1	10,0	9,9	9,7	9,4
глицерин	1,0	2,0	2,5	5,0	7,5

Первый вариант режима предусматривает размещение полуфабриката в муфельную печь, предварительно нагретую до 850 °С с выдержкой 30 минут при максимальной температуре, и последующий отжиг образца. Во втором и третьем вариантах материал предварительно термообработывают при температуре 200 °С, после чего нагревают до 850 °С со скоростью 6 °С/мин (2 вариант), или нагревают со скоростью 3 °С/мин до 850 °С (3 вариант) с выдержкой при максимальной температуре 30 минут.

Для образцов, полученных при разных режимах нагревания, определены физико-механические характеристики, результаты которых представлены на рисунке 4.12.

Таблица 4.4 – Технологические режимы нагрева композиций

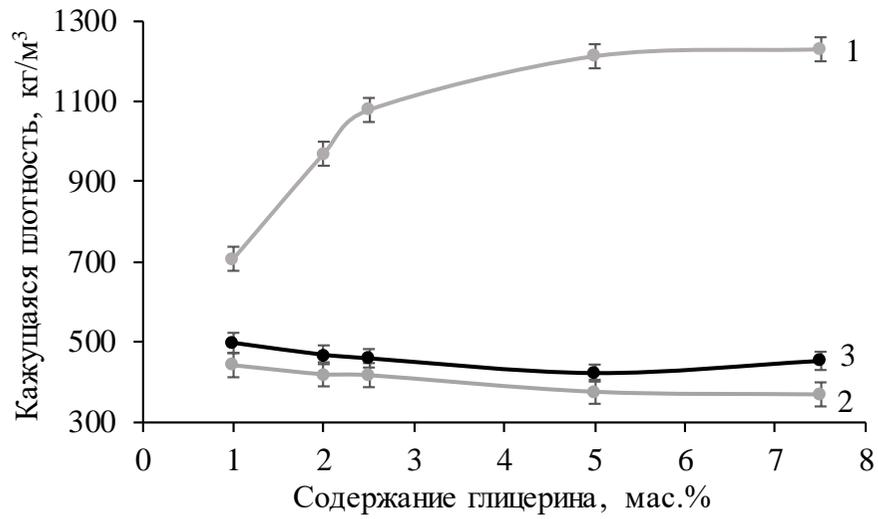
№ режима	Описание технологического режима
1	Образец без сушки помещается в печь, нагретую до 850 °С с выдержкой 30 минут, и последующим отжигом
2	Образец предварительно сушится при 200 °С с последующим нагреванием в течении 2 часов (6 °С/мин) до 850 °С и выдержкой при данной температуре 30 минут, отжигается
3	Образец предварительно сушится при 200 °С с последующим нагреванием в течении 3 часов (3 °С/мин) до 850 °С и выдержкой при данной температуре 30 минут, отжигается

Установлено, что образцы первого режима имеют слабо выраженную пористую структуру (коэффициент вспенивания 86–126 %), при этом с ростом количества глицерина вспенивающая способность снижается. Более эффективно процесс вспенивания протекает при использовании предварительной сушки с постепенным нагревом до максимальной температуры. В этих условиях происходит постепенное выделение гидратной воды, что сдерживает процессы окисления глицерина в область более высоких температур по реакции (4.4).

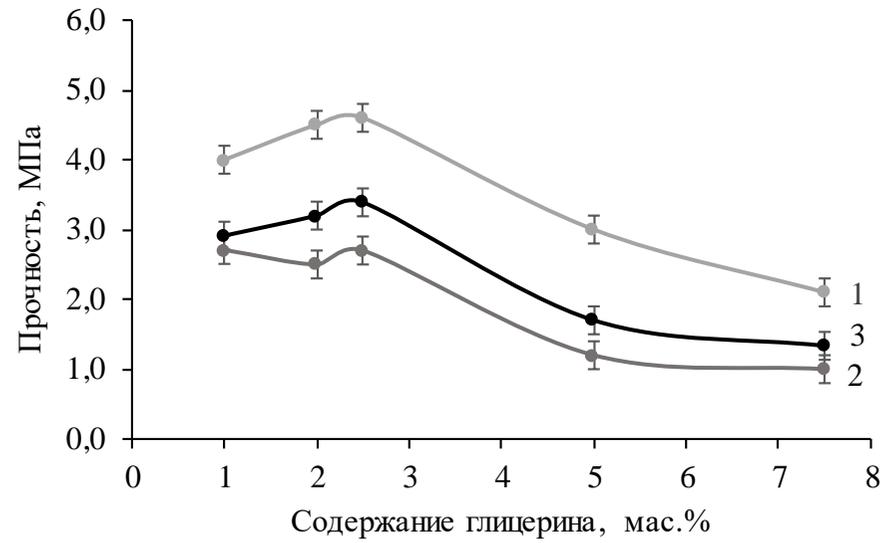


Наиболее оптимальным режимом вспенивания является режим № 2 позволяющий получать материал с выраженной пористой структурой с минимальной плотностью (рисунок 4.12, а) при минимальном времени нагрева, и предварительно нагретой до 200 °С печи с минимальным энергопотреблением.

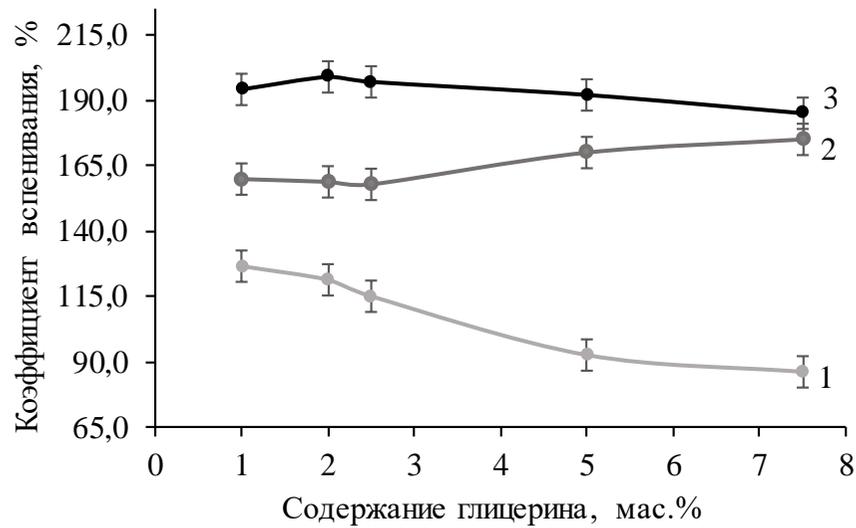
По совокупности физико-механических свойств стеклокомпозита оптимальное количество глицерина 2,5 мас. %, плотность материала 420 кг/м³, прочность 2,7 МПа. Структура пористого стеклокомпозита равномерная, мелкопористая, со средним размером пор 1,5 мм (рисунок 4.12).



а



б



в

Рисунок 4.12 – Зависимости физико-механических свойств от содержания глицерина при разных режимах (1, 2, 3) нагревания композиции:
 а – плотность; б – прочность;
 в – коэффициент вспенивания

4.3 Влияние на структуру и свойства стеклокомпозита комплексного газообразователя глицерин-жидкое стекло

Несмотря на широкое применение глицерина в качестве газообразователя в производстве пеностекла, исследования по разработке новых более эффективных газообразователей продолжаются. В частности, в ряде работ показано использование комплексного газообразователя на основе жидкого стекла с глицерином в соотношении 98 мас. % и 2 мас. % соответственно [146]. Поэтому в работе опробован вариант получения пористого стеклокомпозита с применением комплексного газообразователя из жидкого стекла с глицерином.

В композиции, содержащие 5 мас. % оксида кальция, вводили комплексный газообразователь (98 мас. % жидкого стекла, 2 мас. % глицерина) в количестве от 0,25 мас. % до 10 мас. % (сверх 100 % шихты). Эксперименты показали, что при содержании комплексного газообразователя свыше 1 мас. % образцы имеют неравномерную пористость с крупными «рваными» порами. В связи с чем рассматривались композиции с количеством газообразователя от 0,25 до 1 мас. % с шагом 0,25 мас. % (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Компонентный состав смеси с комплексным газообразователем

Компоненты смеси	Содержание компонентов в смеси, мас. %			
	маршалит	47,5	47,4	47,2
микркремнезем	22,0	21,95	21,9	21,8
гидроксид натрия	15,2	15,1	15,1	15,0
оксид кальция	5,0	5,0	5,0	5,0
вода	10,05	10,05	10,05	10,1
комплексный газообразователь	0,25	0,5	0,75	1,0

Изменение физико-механических свойств полученных образцов в зависимости от содержания комплексного газообразователя представлены на рисунке 4.13. Согласно полученным данным установлено, что с ростом содержания комплексного газообразователя (0,25 – 1 мас. %) коэффициент вспенивания композиции увеличивается, плотность и прочность при этом

уменьшаются с 629 кг/м³ до 485 кг/м³ и 8,3 МПа до 2,3 МПа соответственно. Средний размер пор увеличивается с 1,6 до 2,5 мм при увеличении содержания комплексного газообразователя с 0,25 до 1 мас. %.

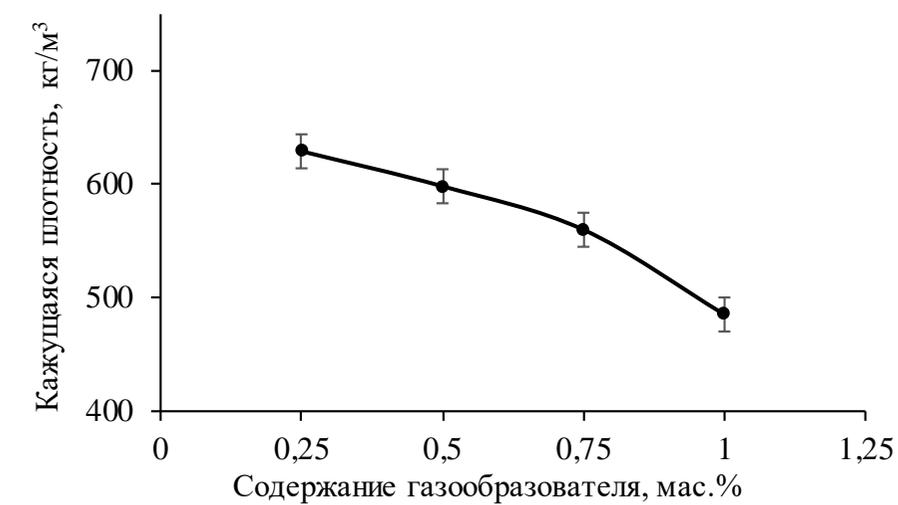
Пористый стеклокомпозит с комплексным газообразователем характеризуется равномерной мелкопористой структурой, что объясняет большую прочность материала по сравнению со стеклокомпозитом с газообразователем в виде глицерина. Введение жидкого стекла увеличивает количество жидкой фазы, обогащенной целевыми реагентами (SiO₂, Na₂O и H₂O), что интенсифицирует процессы взаимодействия.

Стеклокомпозиты с добавкой 0,5 мас. % и 0,75 мас. % комплексного газообразователя имеют соизмеримые показатели прочности, коэффициента вспенивания и коэффициента прочности (платообразные зависимости), при этом материал с 0,75 мас. % добавкой имеет плотность менее 600 кг/м³. При этом наиболее равномерной пористой структурой обладают образцы с 0,75 мас. % содержанием газообразователя (дисперсия размера пор 1,17) и характеризуются наибольшим коэффициентом размягчения.

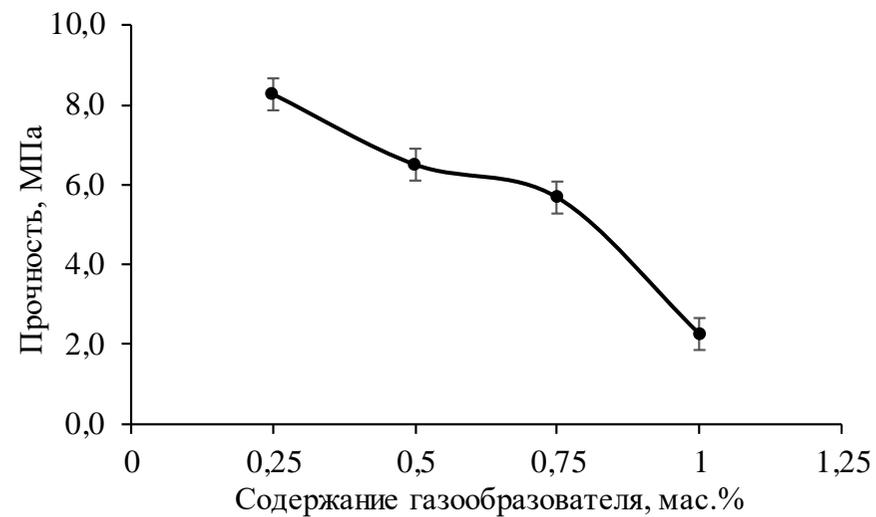
Таким образом, наиболее оптимальным сочетанием физико-механических свойств обладает материал с 0,75 мас. % комплексного газообразователя: относительно низкой плотностью (менее 600 кг/м³), высокой прочностью, наиболее низкой дисперсией размера пор, обеспечивающей получение материала с равномерной пористостью и наибольшим коэффициентом размягчения (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Физико-механические свойства стеклокомпозита с добавкой 0,75 мас. % комплексного газообразователя

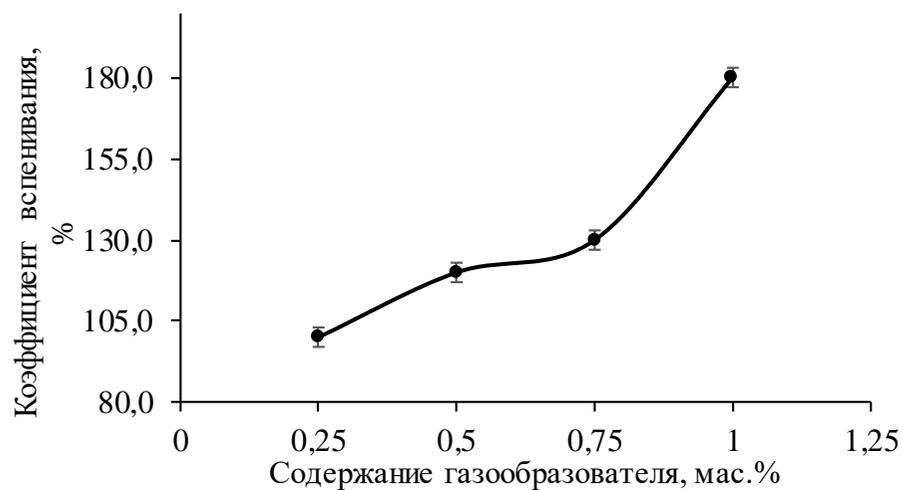
Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	Коэффициент прочности, отн.ед.	Коэффициент вспенивания, %	Размер пор, мм
560±20	5,7±0,3	1,01±0,2	130±10	1,31±0,5



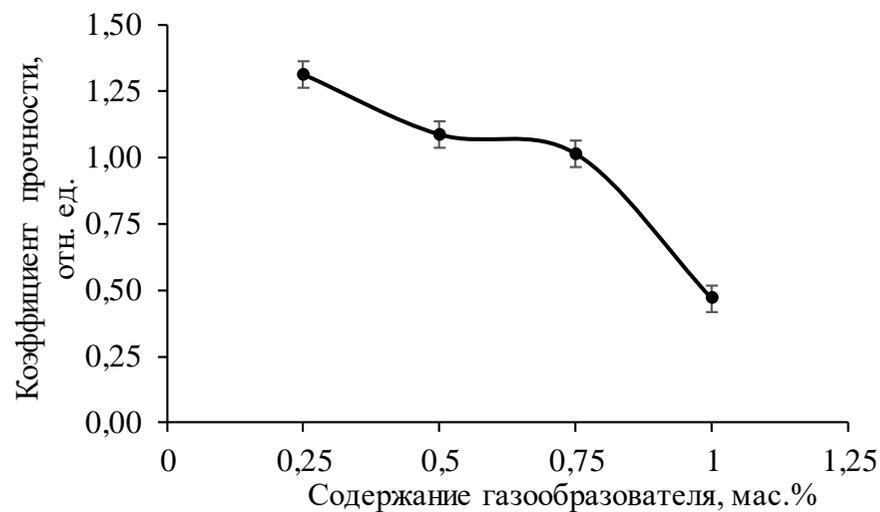
1



2



3



4

Рисунок 4.13 – Зависимости физико-механических свойств от содержания комплексного газообразователя:

1 – плотность; 2 – прочность; 3 – коэффициент вспенивания; 4 – коэффициент прочно

4.4 Исследование процессов вспенивания при нагревании композиций

Важным фактором формирования структуры пористого стеклокомпозита и его физико-механических свойств являются процессы вспенивания. В данном разделе приведены результаты исследования кинетики вспенивания композиций различных составов, отличающихся количеством воды, присутствием добавки оксида кальция и газообразователя (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Компонентный состав композиций

№ состава	Содержание компонентов, мас. %					
	М	Мк	NaOH	H ₂ O	CaO	глицерин
1	80	-	13,1	6,9	-	-
2	56	24	13,1	6,9	-	-
3	50,1	23,2	16,0	21,2	-	-
4	47,6	22,0	15,2	10,2	5,0	-
5	46,4	21,5	14,8	9,9	4,9	2,5

Примечание: М – маршалит; Мк – микрокремнезем.

На рисунке 4.14 представлены зависимости коэффициента вспенивания композиций различных составов, приведенных в таблице 4.7, от температуры. Анализ зависимостей изменения коэффициента вспенивания и описанные выше физико-химические процессы, протекающие при нагревании композиций, показывают, что формирование пористого каркаса происходит преимущественно за счет водяных паров при низких температурах до 200 °С. Это наглядно видно для состава, содержащего наибольшее количество воды в композиции, который имеет максимальный коэффициент вспенивания 280 % при 200 °С (кривая 3, рисунок 4.14). В температурном интервале 700–850 °С коэффициент вспенивания в среднем увеличивается на 20 % только для составов, которые содержат оксид кальция (состав № 4, таблица 4.7), либо оксид кальция с газообразователем (состав № 5). По достижению температур 700–850 °С образуется вязкая пиропластичная масса, за счет плавления эвтектического состава, вспенивание которой обусловлено

удалением остаточных ОН из гидросиликатов и гидратированного кремнезема, а также действием газообразователя (глицерина). Плавление расплава сказывается на окончательном формировании пористой структуры, происходит объединение пор, при этом газ, заключенный в порах первичного каркаса, частично удаляется, частично происходит объединение и образование новых пузырьков газа.

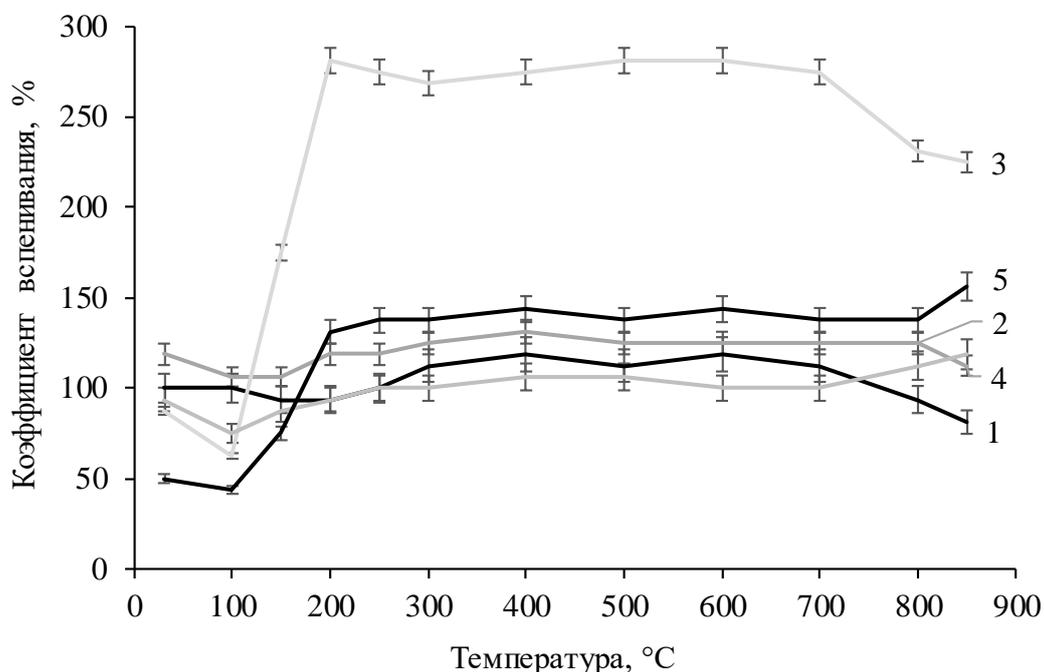


Рисунок 4.14 – Зависимость коэффициента вспенивания от температуры:

1 – $M + p\text{-}p\text{NaOH}$; 2 – $M + M_k + p\text{-}p\text{NaOH}$; 3 – $M + M_k + p\text{-}p\text{NaOH} + H_2O$;
4 – $M + M_k + p\text{-}p\text{NaOH} + H_2O + CaO$; 5 – $M + M_k + p\text{-}p\text{NaOH} + H_2O + CaO + \Gamma$

Примечание: M – маршалит; M_k – микрокремнезем; Γ – глицерин

В композициях без этих добавок водяные пары из гидросиликатов натрия и гидратированного кремнезема удаляются при низких температурах и по достижению 800 °C количество газовой фазы недостаточно для вспенивания пиропластичной массы, что фиксируется снижением коэффициента вспенивания (кривая 1 и 2, рисунок 4.14).

В работах, посвященных получению пористого стеклокомпозита по одностадийной щелочной технологии, особое внимание уделяется процессам

высокотемпературного вспенивания при температуре плавления эвтектики (более 788 °С). Согласно полученным результатам установлено, что формирование пористой структуры стеклокомпозита из композиции на основе дисперсного кварцевого сырья происходит в две стадии в низкотемпературном (100-200 °С) и высокотемпературном (700-800 °С) интервале.

Выводы по главе

1. Введение оксида кальция в состав высокомодульной ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 5,7) композиции маршалит–микрокремнезем– NaOH – H_2O в количестве $5,0 \pm 0,5\%$ при содержании микрокремнезема 30 мас. % увеличивает коэффициент размягчения композита до 1,5 (в три раза), что обусловлено образованием при температуре 850°C более водостойкой стеклофазы и волластонитоподобной фазы, присутствие которой фиксируется при добавке CaO в количестве 7,5 мас. %
2. При термообработке композиции маршалит–микрокремнезем– NaOH – CaO – H_2O с газообразователем пористая структура формируется в две стадии: за счет водяных паров, образующихся при дегидратации гидросиликатов натрия и гидратированного кремнезема, на начальном этапе при температурах до 200°C и окончательного вспенивания пиропластичной массы при температуре 850°C с растворением остаточного кремнезема.
3. Добавление в композицию 5 мас. % оксида кальция снижает водопоглощение с 20 до 16 мас. % за счет формирования преимущественно замкнутых пор, стеклокомпозит характеризуется плотностью 780 кг/м^3 , прочностью 9,4 МПа и теплопроводностью $0,20 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.
4. Разработанный температурный режим обеспечивает получение пористого композита (с глицерином 2,5 мас. %) плотностью 420 кг/м^3 , прочностью 2,7 МПа, и включает предварительную сушку при 200°C , последующий нагрев до 850°C за 2 часа с выдержкой 30 минут.
5. Введение в композицию маршалит–микрокремнезем– NaOH – CaO – H_2O комплексного газообразователя в количестве 0,75 мас. %, включающего 98 мас. % жидкого натриевого стекла и 2 мас. % глицерина, обеспечивает формирование равномерной пористой структуры стеклокомпозита с плотностью $560 \pm 20 \text{ кг/м}^3$, прочностью $5,7 \pm 0,3 \text{ МПа}$.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА

Данный раздел посвящен вопросам оценки тепло- и звукоизоляционных характеристик полученного пористого стеклокомпозита и возможности его использования в качестве нефтесорбента. Предпосылками наличия данных функциональных свойств у синтезируемого материала является управляемая составом исходной композиции и температурным режимом пористая структура, которая может быть представлена как преимущественно открытыми сообщающимися порами, так и комбинированными порами с диаметром, не превышающим 2 мм. В разделе приведена разработанная технологическая схема получения пористого стеклокомпозита в блочном и гранулированном виде.

5.1 Теплоизоляционные и звукопоглощающие свойства пористого стеклокомпозита

Теплофизические свойства относятся к важным эксплуатационным характеристикам пористых материалов, благодаря которым они находят широкое применение в качестве теплоизоляционных или теплоизоляционно-конструкционных материалов.

Для оценки теплоизоляционных свойств стеклокомпозита производили измерения коэффициента теплопроводности на образцах различной пористости и плотности, полученных с глицерином и комплексным газообразователем. Для сравнительного анализа теплоизолирующих свойств стеклокомпозита выбрано два наиболее близких по плотности пористых неорганических материала: пеностекло марки D180 (ГОСТ 33949–2016. 2016. «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений») и ячеистый бетон неавтоклавного твердения марки D500 (ГОСТ 25485–2019. «Бетоны ячеистые»).

Установлено, что по теплопроводности композит с глицерином отвечает требованиям теплоизоляционного пеностекла, но имеет большее значение

водопоглощения, что указывает на необходимость его использования в сухих помещениях (таблица 5.1). Стеклокомпозит, полученный с комплексным газообразователем, имеет более высокую прочность в сравнении с ячеистым бетоном и коэффициент теплопроводности, отвечающий требованиям ГОСТ 25485–2019, что позволяет рекомендовать его как теплоизоляционно-конструкционный материал.

Таблица 5.1 – Сравнительная характеристика пористых материалов

Пористый материал	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Водопоглощение, %
пеностекло марки D180	161–200	2,0	до 0,065	до 5,0
ячеистый бетон марки D500	500	3,0–4,0	0,12–0,15	до 20,0
стеклокомпозит с глицерином	420	2,7	0,10	18
стеклокомпозит с комплексным Г/О	560	5,7	0,14	19

Полученный стеклокомпозит также как и другие пористые материалы неорганической природы относится к негорючим и экологичным материалам. В тоже время к его преимуществам относится одностадийная технология с использованием в качестве исходного сырья недорогого и доступного маршалита. В случае получения пеностекла исходным сырьем является порошок стекла, процесс варки которого осуществляется при температурах как минимум 1350 °С. Сырьем для получения стекла служит комплекс сырьевых материалов, включая кремнеземистый компонент, кальцинированную соду, доломит и вспомогательное сырье. Исходным сырьем для получения газобетона является портландцемент, технология производства которого также предусматривает высокие температуры до 1480 °С, а смесь исходных компонентов включает глину и известняк.

Пористый стеклокомпозит получен при температуре не выше 850 °С и обладает совокупностью необходимых свойств для использования в качестве

теплоизоляционного или теплоизоляционно-конструкционного материала в зависимости от значений плотности.

Пористые материалы типа пеностекла в зависимости от пористой структуры (открытая / закрытая система пор) и соответственно величин коэффициентов поглощения (α) и отражения (β) могут быть использованы в качестве звукопоглощающих либо звукоизолирующих материалов.

Под звукопоглощением понимают процесс перехода энергии звуковых волн в другие виды энергии. Известно, что пеностекло с открытой системой пор и высоким значением водопоглощения используется в качестве эффективного звукопоглощающего материала. Вероятно, что пористые стеклокомпозиты, полученные по одностадийной щелочной технологии, имеющие высокую пористость (порядка 80-90 %), водопоглощение до 20 %, открытую систему сообщающихся пор также могут быть использованы в качестве звукопоглощающих материалов.

К звукопоглощающим относятся материалы с относительно высоким коэффициентом звукопоглощения ($\alpha > 0,2$), значение которого можно рассчитать по формуле (5.1) [147]:

$$\alpha = k \cdot \Pi \cdot Q_n, \quad (5.1)$$

где k – волновое число, см^{-1} ; Π – пористость, доля единицы; Q_n – структурная характеристика материала.

Волновое число рассчитывается по формуле 5.2 и представляет собой число периодов волны, укладывающихся в отрезок 2π метров [148]. Структурная характеристика определяется по формуле 5.3 и является косвенным показателем эффективности звукопоглощающего материала [149]. Структурный фактор зависит от объема, вида и расположения пор и для высокопористых материалов его значение всегда больше единицы.

$$k = 2 \cdot \pi \cdot f / c_0, \quad (5.2)$$

$$Q_n = \frac{15(1-\Pi)}{d \sqrt{\Pi \cdot \varepsilon}} \sqrt{\frac{\mu}{k \cdot \rho_0 \cdot c_0}}, \quad (5.3)$$

где Π – пористость материала, доля единицы; d – диаметр поры, см; ε – отношение количества открытых ячеек ко всему числу ячеек, μ – коэффициент динамической вязкости воздуха ($1,81 \cdot 10^{-5}$), Па с; k – волновое число, см^{-1} ; ρ_0 – плотность воздуха при 20°C ($1,2 \text{ кг/м}^3$); c_0 – скорость звука в воздухе при 20°C (343 м/с); f – частота звука, Гц.

В результате анализа рассчитанного коэффициента звукопоглощения (формула 5.1) для синтезированного стеклокомпозита при различных значениях частоты до 10000 Гц и разном значении среднего размера пор установлено, что наибольшие звукопоглощающие свойства соответствуют материалу с размером пор менее $1,5 \text{ мм}$.

Рассчитанные значения коэффициента звукопоглощения для образцов стеклокомпозита с газообразователем в виде глицерина и комплексного газообразователя представлены на рисунке 5.1. Согласно полученной зависимости большим коэффициентом звукопоглощения обладает стеклокомпозит с добавкой комплексного газообразователя со средним размером пор $1,3 \text{ мм}$ и пористостью 88% . Большее значение звукопоглощения объясняется меньшим размером пор и большей пористостью 88% против $1,5 \text{ мм}$ и 83% для стеклокомпозита с глицерином.

Рассчитанное значение коэффициента звукопоглощения растет пропорционально частоте звука. Соответственно звукопоглощающие свойства стеклокомпозита достигают наибольшего значения в высокочастотной области. Известно, что звуки высокой частоты (от 4000 Гц) оказывают наибольшее негативное воздействие на человека [150]. Согласно теоретически рассчитанным значениям коэффициента звукопоглощения, пористый стеклокомпозит может быть использован в качестве звукопоглощающего материала при преобладании частоты звука от 4000 Гц .

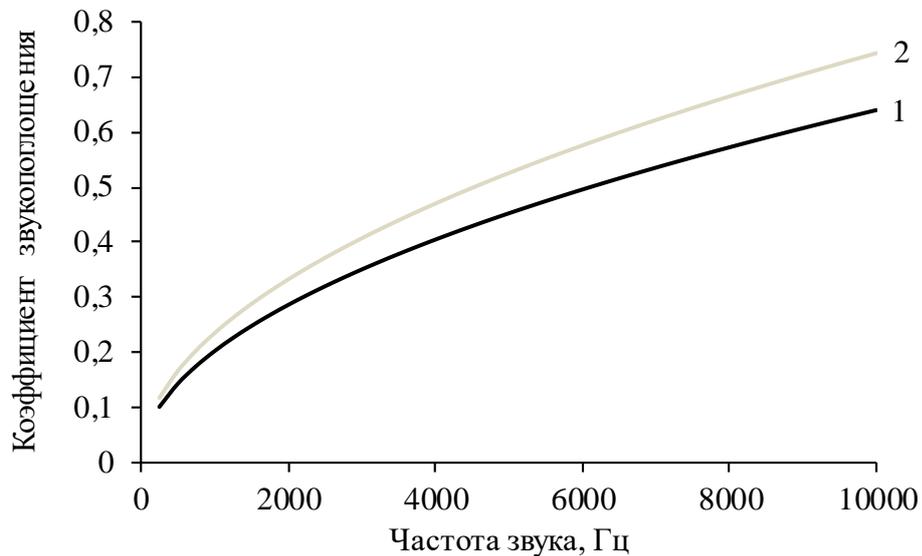


Рисунок 5.1 – Зависимость рассчитанного коэффициента звукопоглощения от частоты звука для пористого стеклокомпозита, полученного с глицерином (1) и комплексным газообразователем (2)

Для проверки теоретически полученных данных проведено экспериментальное определение коэффициента звукопоглощения с помощью лабораторной установки с шумомером «ОКТАВА-101 АМ». Полученные зависимости коэффициента звукопоглощения от частоты звука представлены на рисунке 5.2.

Рассчитанный коэффициент поглощения (рисунок 5.1) меньше определенного экспериментально (рисунок 5.2) поскольку рассчитан для монодисперсного размера пор (по среднему размеру) и не учитывает реальные процессы взаимного гашения звуковых волн при многократном отражении от стенок сложной системы сообщающихся пор. Исследуемые пористые стеклокомпозиты имеют выраженную неоднородную структуру, включающую субмикрокапилляры (<0,01 мм), микро- (0,01-0,1 мм) и макропоры (0,1-1,5 мм). Наличие полидисперсного распределения пор наряду с неоднородностью формы разделяют звуковую волну увлекая в извилистые каналы, в которых претерпевают многократное отражение, снижающее энергию звуковой волны.

Согласно представленной зависимости (рисунок 5.2), значение коэффициента звукового поглощения в диапазоне низких и средних частот (до 4000

Гц) небольшое и увеличивается с ростом частоты звука. В диапазоне низких частот основной вклад в звукопоглощение вносят потери энергии обусловленные изменением вязкости среды (вязкостной механизм). В диапазоне высоких частот (> 4000 Гц) диссипация (рассеивание, поглощение) акустической энергии происходит за счет изменения теплопроводности среды (термический механизм) и взаимного гашения звуковых волн за счет поверхностного и внутреннего отражения (акустический механизм). Так же известно, что увеличение размера пор снижает вклад диссипации по вязкостному механизму [151]. Соответственно относительно не большое значение звукопоглощения в низко и среднечастотной области связано с преобладанием в стеклокомпозите макропор со средним размером 1,3-1,5 мм.

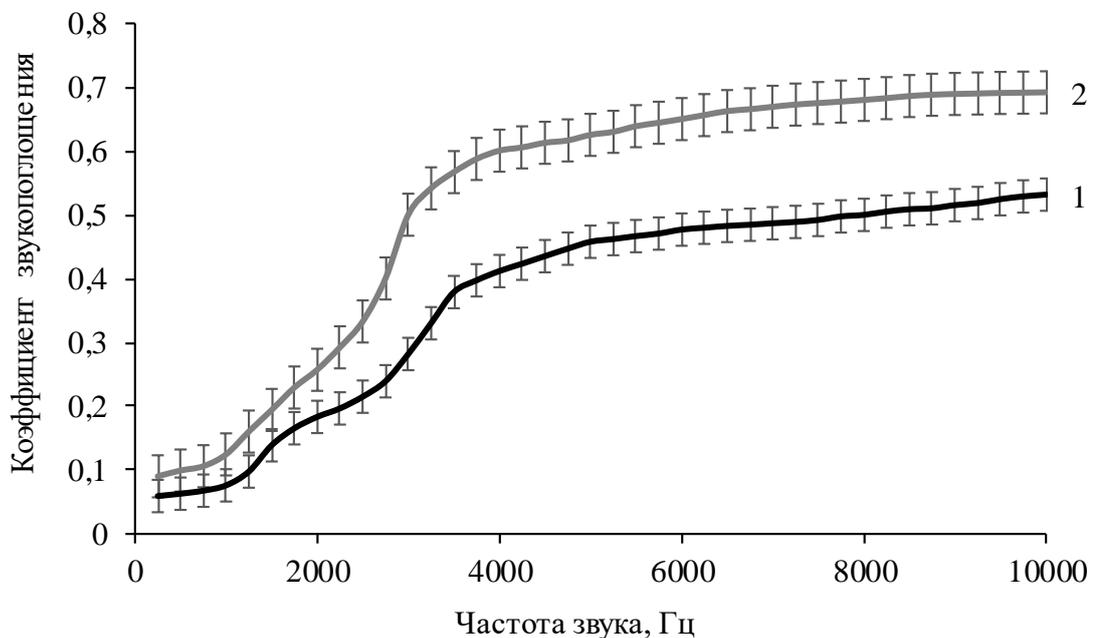


Рисунок 5.2 – Экспериментальные зависимости звукопоглощения от частоты звука для пористого стеклокомпозита, полученного с глицерином (1) и комплексным газообразователем (2)

Пористый стеклокомпозит по значению коэффициента звукопоглощения в диапазоне низких частот соответствует требованиям ГОСТ 23499-2009 «Материалы и изделия звукоизоляционные и звукопоглощающие строительные. Общие технические условия» к промышленно выпускаемым звукопоглощающим

материалам. В соответствии с классификацией представленной в ГОСТ 23499-2009 пористый стеклокомпозит с добавкой газообразователя в виде глицерина характеризующийся коэффициентом звукопоглощения 0,4 при 4000 Гц может быть отнесен к классу звукопоглощения «D». Стеклокомпозит с комплексным газообразователем по коэффициенту звукопоглощения 0,6 при 4000 Гц к классу «С».

Таким образом, разработанный пористый стеклокомпозит по совокупности теплоизоляционно- и звукопоглощающих свойств может быть рекомендован в качестве как теплоизоляционно-конструкционного, так и звукопоглощающего материала.

5.2 Сорбционные свойства стеклокомпозита

Благодаря развитой поверхности и системе сообщающихся пор полученный пористый стеклокомпозит может быть использован в качестве сорбента для ликвидации аварийных разливов нефти. Возможность использования пеностекольных материалов для нефтесорбции и мелиорации нефтезагрязненных почв показана в работах [152-156].

Современные нефтесорбенты, используемые для ликвидации нефтяных загрязнений, должны отвечать следующим требованиям: высокая сорбционная емкость, низкая кажущаяся плотность, плавучесть, высокая скорость сорбции, безопасность (не токсичность, негорючесть, взрыво- пожаробезопасность), относительно низкая стоимость [157-159].

Для оценки сорбционных свойств пористых стеклокомпозитов выбраны образцы, компонентный состав которых приведен в таблице 5.2, с различным видом газообразователей, и определены показатели: статическая сорбционная емкость, скорость поглощения, плавучесть, кинетика изменения рН воды от времени пребывания в ней стеклокомпозита.

Таблица 5.2 – Компонентный состав для получения стеклокомпозита

№ состава	Содержание компонентов в исходной композиции, мас. %						
	М	Мк	NaOH	H ₂ O	CaO	газообразователь	
						глицерин	комплексный
1	44,0	20,4	14,1	9,4	4,7	7,5	-
2	47,1	21,8	15,0	10,1	5,0	-	1,0

Примечание: М – маршалит; Мк – микрокремнезем.

Исследование статической сорбционной емкости проводили по методике ГОСТ 33627-2015, и рассчитывали по формуле 5.4. В качестве адсорбирующей использована нефть плотностью 800 кг/м³. Плаучесть пористого стеклокомпозита оценивали методом погружения в воду по методике, описанной в работе [160].

$$C = \frac{m_{\text{нефт}}}{m_{\text{сорб}}} \cdot 100\%, \quad (5.4)$$

где C – сорбционная емкость, %; $m_{\text{нефт}}$ – масса поглощённой нефти, г; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента, г.

Установлено, что стеклокомпозит плотностью 485 кг/м³, с комплексным газообразователем, имеет в 1,5 раза большую статическую нефтеемкость (195 %) по сравнению с композитом плотностью 370 кг/м³, полученным с газообразователем в виде глицерина (130 %) (рисунок 5.3). Более высокое значение статической нефтеемкости стеклокомпозита с комплексным газообразователем связано с большим размером пор (2,5 мм) по сравнению с 1,5 мм образцов с глицерином (рисунок 5.4), что позволяет более экспрессно достигать максимального значения нефтеемкости. Кроме того, большая нефтеемкость связана с большим количеством открытых пор, образующих сообщающиеся каналы, что согласуется с данными по звукопоглощающим свойствам стеклокомпозитов двух составов. Высокая скорость сорбции и открытая система сообщающихся пор при меньшем значении пористости 81 % стеклокомпозита с комплексным газообразователем позволяет достигать большей статической сорбционной емкости по сравнению со стеклокомпозитом пористостью 86 %.

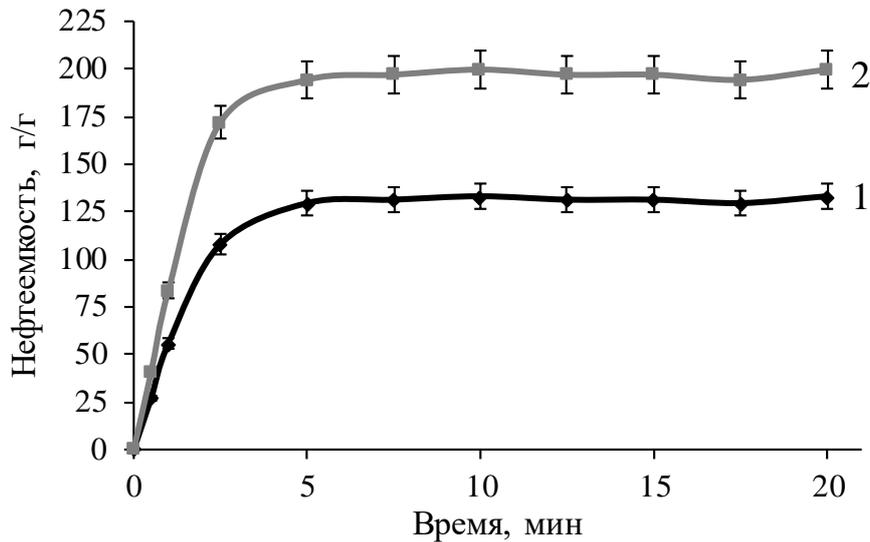


Рисунок 5.3 – Кинетика нефтесорбции пористого стеклокомпозита, полученного с глицерином (1) и комплексным газообразователем (2)

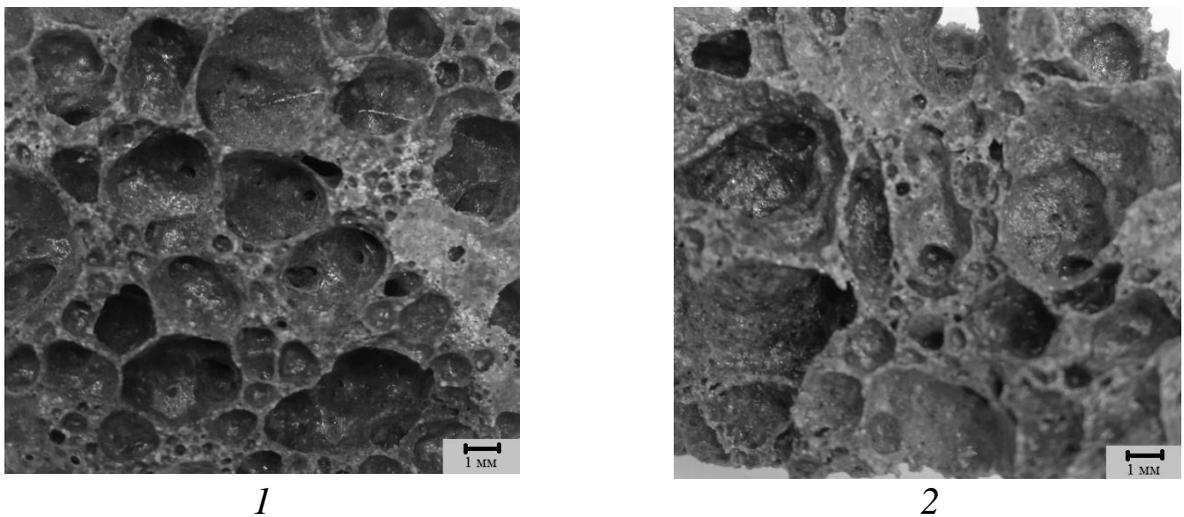


Рисунок 5.4 – Пористая структура стеклокомпозита, полученного с глицерином (1) и комплексным газообразователем (2)

Для обоих материалов полное насыщение наблюдается на пятой минуте, что указывает на высокую скорость нефтепоглощения (скорость полного насыщения 5-10 мин классифицируется как высокая) [160]. Оба материала имеют плавучесть порядка 60 суток, что характеризует материал как сорбент с высокой плавучестью (более 72 часов) [160]. Обобщенные данные по статической нефтемкости, плавучести, пористости, прочности и размеру пор представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Характеристики пористых стеклокомпозитов

№ состава	Характеристика пористой структуры		Сорбционные свойства композита		Физические свойства композита	
	средний размер пор, мм	пористость, %	нефте-емкость, %	плавучесть, суток	плотность, кг/м ³	прочность, МПа
1	1,5	86	130	62	370	1,0
2	2,5	81	195	57	485	2,3

Измерение рН воды от времени выдерживания в ней образцов проводилось при комнатной температуре, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой с частотой 20 об/мин. Установлено, что за 8 часов пребывания образца в воде значение рН для материала с глицерином и комплексным газообразователем увеличилось до 8,6 (рисунок 5.5).

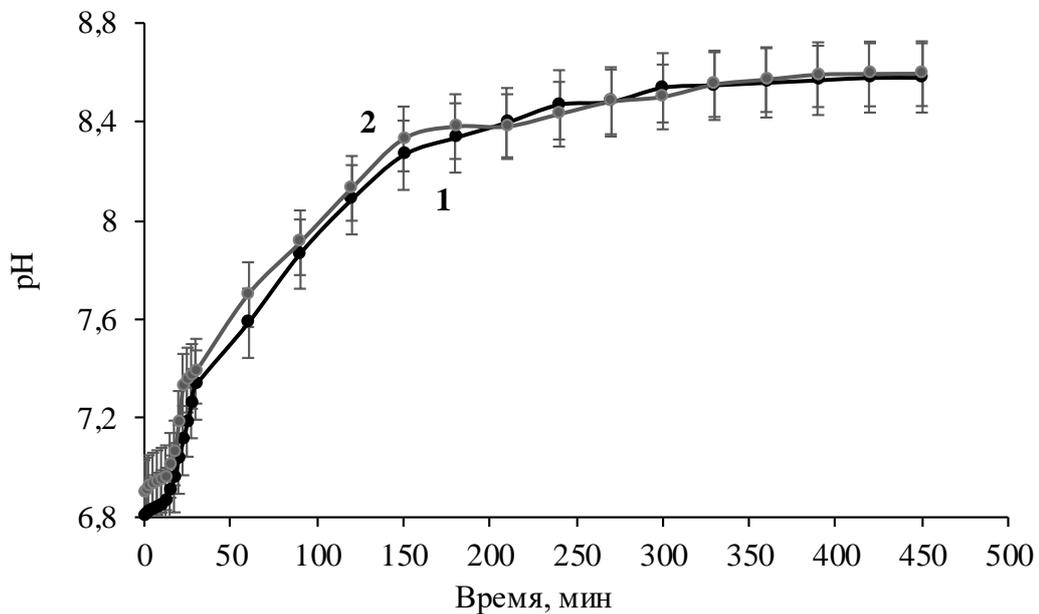


Рисунок 5.5 – Кинетика изменения рН воды от времени выдержки композита, полученного с глицерином (1) и комплексным газообразователем (2)

При более длительном времени выдержки (60 суток) значение рН воды составляет 8,7. Важно подчеркнуть, что при 10 минутном пребывании композита в воде рН практически не меняется, что указывает на безопасность применения нефтесорбента на открытых акваториях при условии удаления за время менее 10 минут. После длительного (60 суток) пребывания в воде стеклокомпозита ее

водородный показатель практически соответствует нормативным значениям рН речных вод (6,5-8,5), и требованиям рН воды в зоне рекреации и водоемов рыбохозяйственного назначения [161]. С учетом того, что попадание нефти в водные акватории вызывает закисление [162], можно ожидать, что использование композитного нефтесорбента нивелирует данный эффект.

Для оценки возможности многократного использования пористого стеклокомпозита определено изменение его прочности на сжатие в зависимости от количества циклов регенерации (рисунок 5.6).

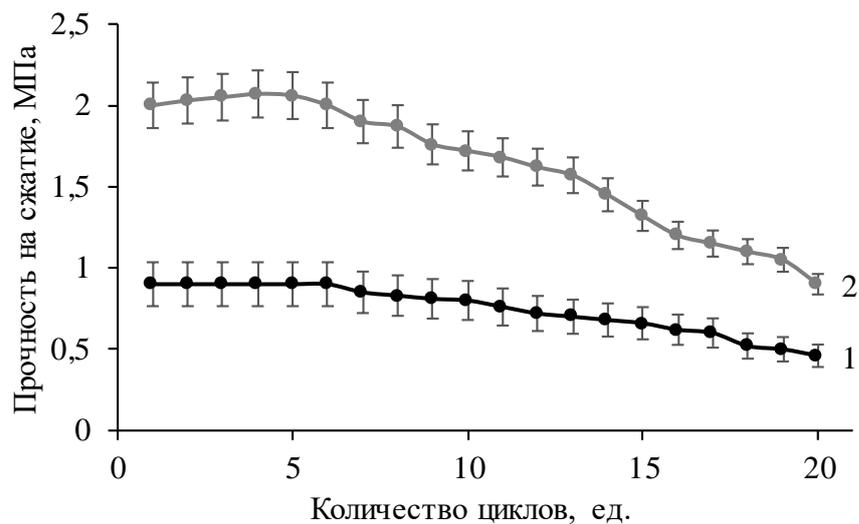


Рисунок 5.6 – Зависимость прочности на сжатие стеклокомпозита, полученного с глицерином (1) и комплексным газообразователем (2) от количества циклов использования в качестве нефтесорбента

Десорбция нефтесорбента осуществлялась методом центрифугирования при скорости вращения центрифуги 50 об/мин. Установлено, что разработанный стеклокомпозит может сорбировать нефть без потери прочности 5-6 циклов. Прочность на сжатие сорбента с комплексным газообразователем снижается значительно (на 55 % за 20 циклов), по сравнению с композитом, полученном с глицерином.

5.3 Комплексная оценка эффективности применения пористого стеклокомпозита в качестве нефтесорбента

В настоящее время для оценки эффективности применения нефтесорбентов в России чаще всего используется коэффициент экономической эффективности. Данный показатель оценивает стоимость сорбции одного килограмма нефти (формула 5.5) и не учитывает характеристики сорбента и затраты на его эксплуатацию на всем жизненном цикле [163]. Меньшее значение коэффициента соответствует более дешевому процессу сорбции.

$$K_{\text{эк.эф}} = \frac{C_{1\text{кг.сорб}}}{k}, \quad (5.5)$$

где $K_{\text{эк.эф}}$ – коэффициент экономической эффективности, руб./кг; $C_{1\text{кг.сорб}}$ – стоимость 1 кг сорбента, руб./кг; k – нефтеемкость сорбента, кг/кг.

Представленные в научной периодике [163] формулы расчета коэффициентов эффективности ограничены и оценивают специфические показатели [160]. Поэтому в данной работе разработан и предложен свой критерий общей эффективности нефтесорбента на всех этапах жизненного цикла, включая: покупку, транспортировку, хранение, использование, сбор и утилизацию/регенерацию [164].

Наиболее эффективному сорбенту соответствует наименьшее значение коэффициента общей эффективности, количественно учитывающего его свойства и эксплуатационные затраты (5.6).

$$K_3 = \frac{C_{1\text{кг.сорб}}}{k} (K_1 + K_2), \quad (5.6)$$

где K_3 – коэффициент общей эффективности сорбента, руб./кг; $C_{1\text{кг.сорб}}$ – стоимость 1 кг сорбента, руб./кг; k – нефтеемкость сорбента, кг/кг; K_1 – коэффициент утилизационной эффективности методом захоронения, руб.; K_2 – коэффициент транспортной эффективности, руб.

Коэффициент утилизационной эффективности (K_1) учитывает стоимость захоронения на полигоне сорбента необходимого для сорбции одной тонны нефти:

$$K_1 = m_{\text{сорб}} \cdot C_{\text{захр}} = \frac{m_{\text{нефт}}}{k} \cdot C_{\text{захр}} \quad (5.7)$$

где K_1 – коэффициент утилизационной эффективности методом захоронения, руб.; $m_{сорб}$ – масса чистого сорбента необходимая для сорбции 1 тонны нефти, кг; $C_{загр}$ – стоимость утилизации 1 тонны чистого сорбента, руб./кг; k – сорбционная емкость сорбента, кг/кг; $m_{нефт}$ – масса нефти, которую нужно сорбировать, кг.

В свою очередь стоимость захоронения зависит от класса опасности материала сорбента, соответственно по величине коэффициента K_1 можно оценить и экологичность сорбента. Определение класса опасности отходов и стоимости захоронения проводилось по ФККО «Федеральный классификационный каталог отходов» (Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 №242 (с изменениями от 29.03.2021 N 149) и Постановлению Правительства РФ от 13.09.2016 N 913 (ред. от 24.01.2020) «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах». В результате классификации представленные на отечественном рынке нефтесорбенты отнесены к IV и V классу опасности.

Коэффициент транспортной эффективности позволяет количественно оценить стоимость перевозки на 1 км чистого сорбента в количестве необходимом для сорбции одной тонны нефти:

$$K_2 = n_{груз} \cdot Q_{груз} \cdot C_{ДТ} \cdot L, \quad (5.8)$$

где K_2 – коэффициент транспортной эффективности, руб.; $Q_{груз}$ – расход дизельного топлива одним грузовиком, л/км; $C_{ДТ}$ – стоимость дизельного топлива, руб./л; $n_{груз}$ – количество грузовиков, шт.; L – расстояние, на которое будет перевезен груз, км.

Учитывая переменные, входящие в формулы 5.8, значение коэффициента транспортной эффективности (K_2) примет вид:

$$K_2 = \max \left(\frac{m_{нефт}}{k \cdot \rho_{сорб} \cdot V_{дон.гр}}; \frac{m_{нефт}}{m_{дон.гр} \cdot k} \right) \cdot Q_{груз} \cdot C_{ДТ}, \quad (5.9)$$

где $m_{нефт}$ – масса нефти, которую нужно сорбировать, кг; k – сорбционная емкость сорбента, кг/кг; $\rho_{сорб}$ – плотность сорбента, кг/м³; $V_{дон.гр}$ – объем чистого сорбента, который возможно перевести в 1 грузовике, м³; $m_{дон.гр}$ – масса сорбента, которую возможно перевести в 1 грузовике, кг; $Q_{груз}$ – расход дизельного топлива одним грузовиком, л/км; $C_{ДТ}$ – стоимость дизельного топлива, руб./л.

Для расчета в качестве транспортного средства принята ГАЗ-3302 «Газель», грузоподъемностью 1,5 тонны, объемом кузова 10 м³ и расходом бензина «Аи-92» 13,87 л/100 км. Подставляя значение коэффициентов K_1 , K_2 , в формулу расчета коэффициента общей эффективности K_3 , получим:

$$K_3 = \frac{m_{нефт} \cdot C_{1кг.сорб}}{k^2} \left(C_{загр} + \frac{Q_{груз} \cdot C_{ДТ} \cdot L}{m_{доп.гр}} \right) \quad (5.10)$$

где, $m_{нефт}$ – масса нефти, которую необходимо сорбировать, кг.; $C_{1кг.сорб}$ – стоимость 1 кг сорбента, руб./кг; k – нефтеемкость сорбента, кг/кг; $C_{ДТ}$ – стоимость дизельного топлива, руб./л; $C_{загр}$ – стоимость утилизации 1 тонны чистого сорбента, руб./кг; $Q_{груз}$ – расход ДТ одним грузовиком, л/км; L – расстояние, на которое будет перевезен груз, км; $m_{доп.гр}$ – масса сорбента, которую возможно перевести в 1 грузовике, кг.

Коэффициент общей эффективности K_3 зависит от выбора метода транспортировки и параметров (стоимость дизельного топлива, оплата труда, стоимость захоронения на полигоне). Для минимизации влияния таких параметров на оценку эффективности сорбентов предложен унифицированный коэффициент эффективности (K_y), зависящий только от свойств сорбента. Для преобразования коэффициента общей эффективности K_3 в унифицированный коэффициент необходимо принять:

$$\begin{cases} x = C_{загр}; \\ y = \frac{Q_{груз} \cdot C_{ДТ} \cdot L}{m_{доп.гр}} \end{cases} \quad (5.11)$$

Тогда унифицированный коэффициент примет вид:

$$\begin{cases} K_y = \frac{m_{нефт} \cdot C_{1кг.сорб}}{k^2} (x + y); \\ K_y = \frac{m_{нефт} \cdot C_{1кг.сорб}}{k^2} \left(x + \frac{y}{\rho_{сорб}} \right); \end{cases} \quad (5.12)$$

Представленные выше формулы позволяют провести количественную оценку эффективности нефтесорбентов. Для качественной оценки возможно применить коэффициент эффективного срока годности, коэффициент эффективности рециклинга и коэффициент эффективности хранения.

Коэффициент эффективного срока годности оценивает стоимость покупки сорбента с учетом срока годности и предполагаемого срока эксплуатации:

$$K_{ср.год} = \frac{t_{расч}}{t_{год}} \cdot C_{сорб} \quad (5.13)$$

где, $C_{сорб}$ – стоимость сорбента, руб./кг; $t_{расч}$ – предполагаемый срок эксплуатации, лет; $t_{год}$ – срок годности, лет.

Коэффициент эффективности рециклинга оценивает количество нефти, которое может поглотить 1 кг сорбента при учете способности к регенерации:

$$K_{рец} = k + k \cdot n_{цикл} (1 - k_{сн.эф.}) \quad (5.14)$$

где, $k_{сн.эф.}$ – коэффициент, показывающий снижение сорбционной ёмкости с каждым циклом повторного использования; $n_{цикл}$ – количество циклов повторного использования, при первом цикле использования следует принять значение равным 0, при втором за 1 и т.д.; k – нефтеемкость сорбента, кг/кг.

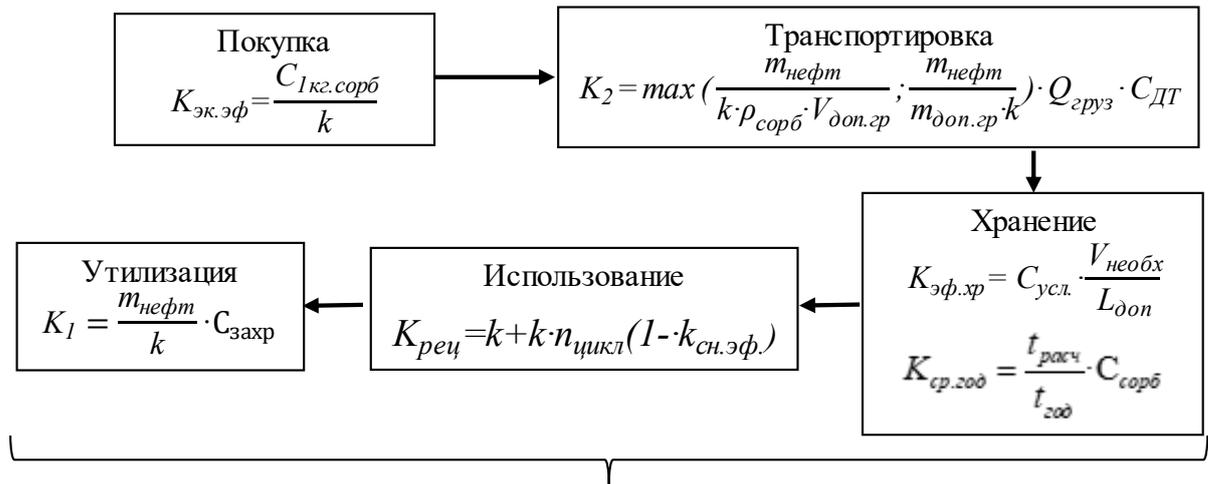
Коэффициент эффективности хранения показывает стоимость хранения сорбента в зависимости от условий хранения:

$$K_{эф.хр} = C_{усл.} \cdot S_{необх} = C_{усл.} \cdot \frac{V_{необх}}{L_{дон}} \quad (5.15)$$

где, $C_{усл.}$ – стоимость обеспечения требуемых условий хранения на 1 м², руб.; $S_{необх}$ – необходимая площадь помещения для хранения сорбента, м²; $V_{необх}$ – объем сорбента необходимый для сорбции 1 тонны нефти, м³; $L_{дон}$ – допустимая высота складирования сорбента, м.

Таким образом, комплексную эффективность применения нефтесорбента на всем жизненном цикле предлагается оценивать по унифицированному коэффициенту (рисунок 5.6).

Рассчитанные для пористого стеклокомпозита значения коэффициентов эффективности представлены в таблице 5.8. Для сравнения в таблице так же представлены показатели минеральных нефтесорбентов.



Унифицированный коэффициент:

$$\begin{cases} K_y = \frac{m_{\text{нефт}} \cdot C_{\text{Iкз.сорб}}}{k^2} (x+y); \\ K_y = \frac{m_{\text{нефт}} \cdot C_{\text{Iкз.сорб}}}{k^2} \left(x + \frac{y}{\rho_{\text{сорб}}}\right); \end{cases}$$

Рисунок 5.7 – Коэффициенты эффективности сорбента на всем жизненном цикле

Таблица 5.8 – Свойства стеклокомпозита и неорганического нефтесорбента

Нефтесорбент	С, г/г	Плаву́чность, суток	$N_{\text{реци}}$	$K_{\text{эк.эф}}$, руб./кг	$K_{\text{э}}$	K_y
неорганические нефтесорбенты	0,17-50	1-30	-	5-220	301-30406	56-8227
Ср	5,37	17	-	46,5	5236	1533
СТ ₁	1,30	62	6	108	6801	558
СТ ₂	1,95	57	5	159	8230	1232

Примечание: С – сорбционная емкость, г/г; Ср – среднее значение для неорганических нефтесорбентов; СТ₁ и СТ₂ – стеклокомпозит с глицерином и комплексным газообразователем соответственно; $N_{\text{реци}}$ – число циклов повторного использования без снижения прочности; $K_{\text{эк.эф}}$ – коэффициент экономической эффективности, руб./кг; $K_{\text{э}}$ – коэффициент общей эффективности; K_y – унифицированный коэффициент эффективности.

По показателям плавучести пористый стеклокомпозит превосходит максимальное значение плавучести (суток) представленных на отечественном рынке неорганических нефтесорбентов. Значения коэффициентов $K_{\text{эк.эф}}$, $K_{\text{э}}$, K_y , рассчитанные для стеклокомпозита, не превышают максимальные значения

характерные для неорганических сорбентов, что говорит о перспективности использования пористого стеклокомпозита в качестве нефтесорбента.

5.4 Области применения пористого стеклокомпозита

Результаты проведенных исследований показывают, что сырьевую базу для получения пористых стеклокомпозитов по щелочной технологии можно расширить за счет использования кристаллического кремнеземистого сырья (маршалита). При этом, управляя составом исходной композиции, температурным режимом ее нагревания, видом и количеством газообразователя можно получать материал с различной пористой структурой. Кажущаяся плотность материала в зависимости от этих факторов изменяется в диапазоне от 370 кг/м³ до 630 кг/м³, прочность от 1,0 МПа до 8,3 МПа, и водопоглощение до 20 %. В таблице 5.9 представлены физико-механические свойства наилучших составов.

Таблица 5.9 – Основные свойства полученного стеклокомпозита различного состава и функциональных материалов по ГОСТ и ТУ

№ состава	Система композиции	Прочность на сжатие МПа	Плотность кг/м ³	Коэффициент размягчения, отн. ед.	W, %	λ, Вт/(м·К)
1	Мр–NaOH–H ₂ O	16	830	2,2	6	0,24
2	Мр–Мк–NaOH–H ₂ O	6,5	590	0,5	20	0,15
3	Мр–Мк–NaOH–H ₂ O–СаО	9,5	780	1,53	16	0,20
4	Мр–Мк–NaOH–H ₂ O–СаО–Гл	2,0	380	2,0	15	0,1
5	Мр–Мк–NaOH–H ₂ O–СаО–Кг/о	6,0	560	1,0	19	0,14
Свойства пористых функциональных материалов						
ТУ 5914-001-73893595-2005 «Изделия и материалы из пеностекла» (теплоизоляционно-конструкционный)		2,0-7,5	250-700	–	2-20	0,073-0,14
ТУ 5764-001-90903792-2013 «Материал теплоизоляционный гранулированный универсальный «ДиатомИК»		0,5-1,0	200-400	-	-	0,07-0,1
ГОСТ 25485-2019 Бетоны ячеистые	теплоизоляционный	1-10	200-500	–	35	0,15
	теплоизоляционно-конструкционный	7,5-12,5	500-900	–		0,27

Примечание: Мр – маршалит; Мк – микрокремнезем; Гл – глицерин; К г/о – комплексный газообразователь. W – водопоглощение; λ – коэффициент теплопроводности при 20 °С. Представленные значения – средние, погрешность не более 5%.

В зависимости от вышеперечисленных условий наряду с плотностью и прочностью меняется размер и форма пор, вид пористости. Размер пор можно регулировать от 0,1 мм до 3 мм, получая мелкопористую или крупнопористую структуру, открытую или комбинированную пористость. Области применения пористого стеклокомпозита зависят от этих характеристик, включая форму самого материала (гранулы, блоки) и представлены на рисунке 5.8.

Согласно основным свойствам (таблица 5.9), пористый стеклокомпозит состава 2 рекомендован в качестве теплоизоляционно-конструкционного материала, поскольку значение прочности (6,5 МПа), плотности (590 кг/м^3), водопоглощения и коэффициента теплопроводности ($0,15 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) соответствует требованиям ГОСТ 25485-2019 «Бетоны ячеистые. Общие технические условия» и ТУ 5914-001-73893595-2005 «Изделия и материалы из пеностекла» по всем показателям кроме теплопроводности. Стеклокомпозит состава 4 и 5 благодаря сочетанию открытой и закрытой пористости, значения коэффициента звукопоглощения (до 0,7) может быть использован в качестве звукопоглощающего материала марки «D» и «C» по ГОСТ 23499-2009 «Материалы и изделия звукоизоляционные и звукопоглощающие строительные. Общие технические условия». Стеклокомпозит с газообразователем обоих видов может быть использован в качестве нефтесорбента для ликвидации аварийных разливов нефти благодаря сочетанию свойств как физико-механических свойств (плотность $370\text{-}485 \text{ кг/м}^3$; прочность $1,0\text{-}2,3 \text{ МПа}$), так и функциональных: статической нефтеемкости $130\text{-}195 \%$, высокой плавучести (60 суток), возможности повторного использования без потери прочности 5-6 циклов. Кроме того, пористый стеклокомпозит характеризуется значениями коэффициента эффективности ($K_{\text{эк.эф}} = 100\text{-}160 \text{ руб./кг}$; $K_z = 6800\text{-}8250$; $K_y = 560\text{-}1250$) лучше, чем некоторые органические сорбенты, представленные на рынке.

Таким образом разработанный перистый стеклокомпозит может быть использован для решения широкого круга функциональных задач.

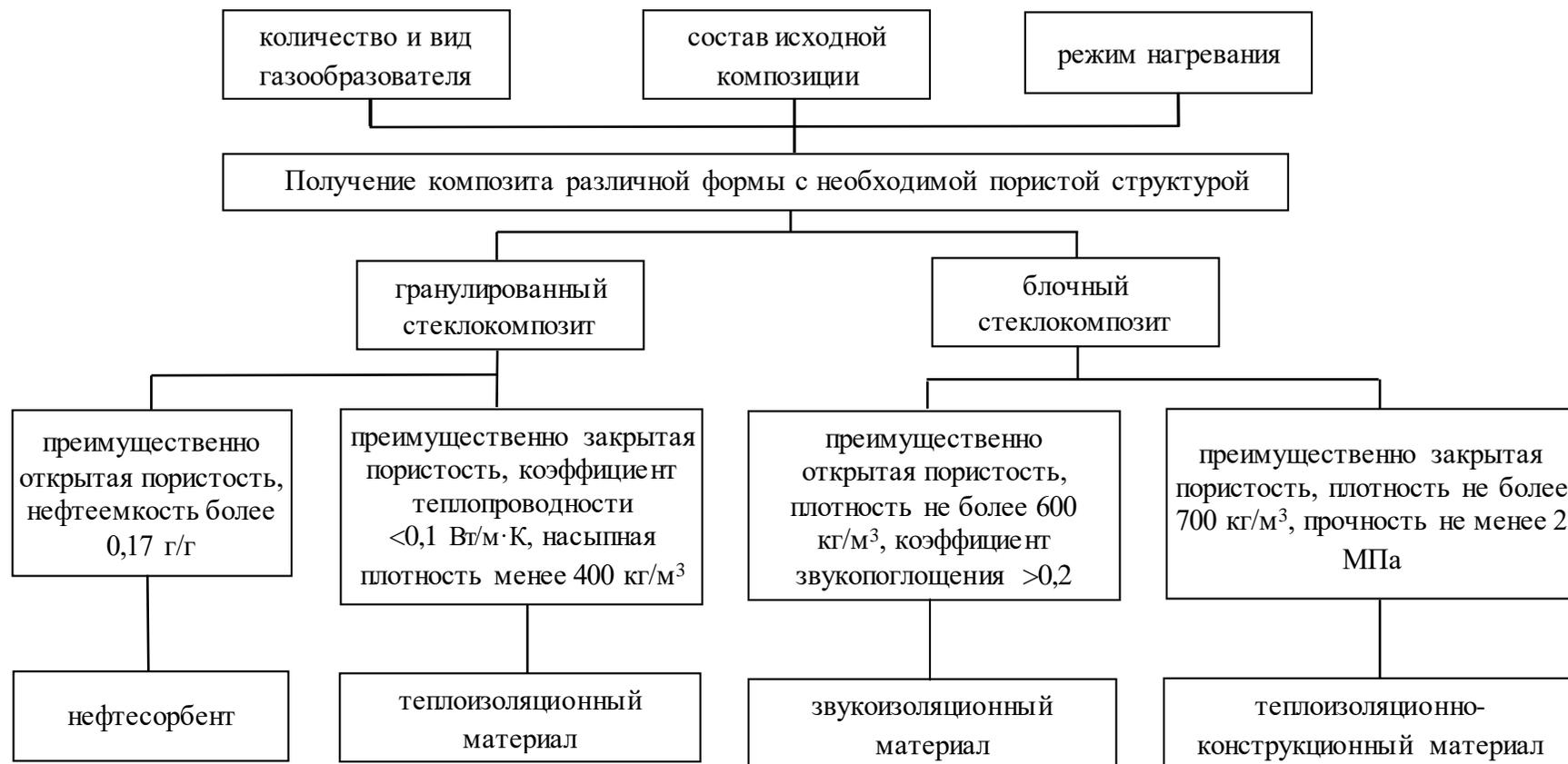


Рисунок 5.8 – Области применения пористого стеклокомпозита в зависимости от его свойств и пористой структуры

5.5 Технологическая схема получения стеклокомпозита

По результатам исследования физико-химических процессов, протекающих в композиции и совокупности физико-механических свойств синтезируемого материала, предложен состав исходной композиции и температурно-временной режим синтеза. Разработанная технология позволяет получать пористый стеклокомпозит на основе кристаллического кремнеземистого сырья (маршалита) по одностадийной технологии за счет взаимодействия с раствором едкого натрия. В зависимости от организации технологического процесса готовый материал можно получать как в гранулированном виде, так и в виде блоков. С учетом области применения композита состав вводимых добавок меняется.

На рисунке 5.9 представлена технологическая схема получения блочного пористого стеклокомпозита, который можно использовать в качестве теплоизоляционно-конструкционного или теплоизоляционного материала, в зависимости от плотности и прочности готового продукта.

Блок схема включает четыре основных стадии: приготовление композиции, вспенивание, извлечение из форм и обработка готового продукта.

Первый этап содержит приготовление раствора едкого натрия в аппарате с мешалкой в результате растворения гидроксида натрия в горячей воде (98 °С). При использовании газообразователя глицерина и добавки в виде оксида кальция, данные компоненты подаются в готовый щелочной раствор. Находящиеся в отдельных бункерах предварительно просеянные через сито с ячейей 0,5 мм маршалит и микрокремнезем с помощью винтового конвейера подаются в емкость смешения. После достижения однородной сыпучей массы в емкость подается раствор едкого натрия (с добавками), происходит перемешивание до однородной массы, которая поступает в шнековой лопастной смеситель композиции и далее равномерным распределением массы подается в металлические формы, предварительно смазанные каолиновой суспензией.

Термообработка в печах включает несколько этапов с выдержкой и отжигом. При любых вариациях технологической линии шихта помещается в предварительно

нагретую до 200 °С печь, с последующим поэтапным нагреванием до 850 °С и выдержкой при максимальной температуре в течении 30 мин. После чего следует этап отжига с постепенным понижением температуры до 600 °С для предотвращения растрескивания.

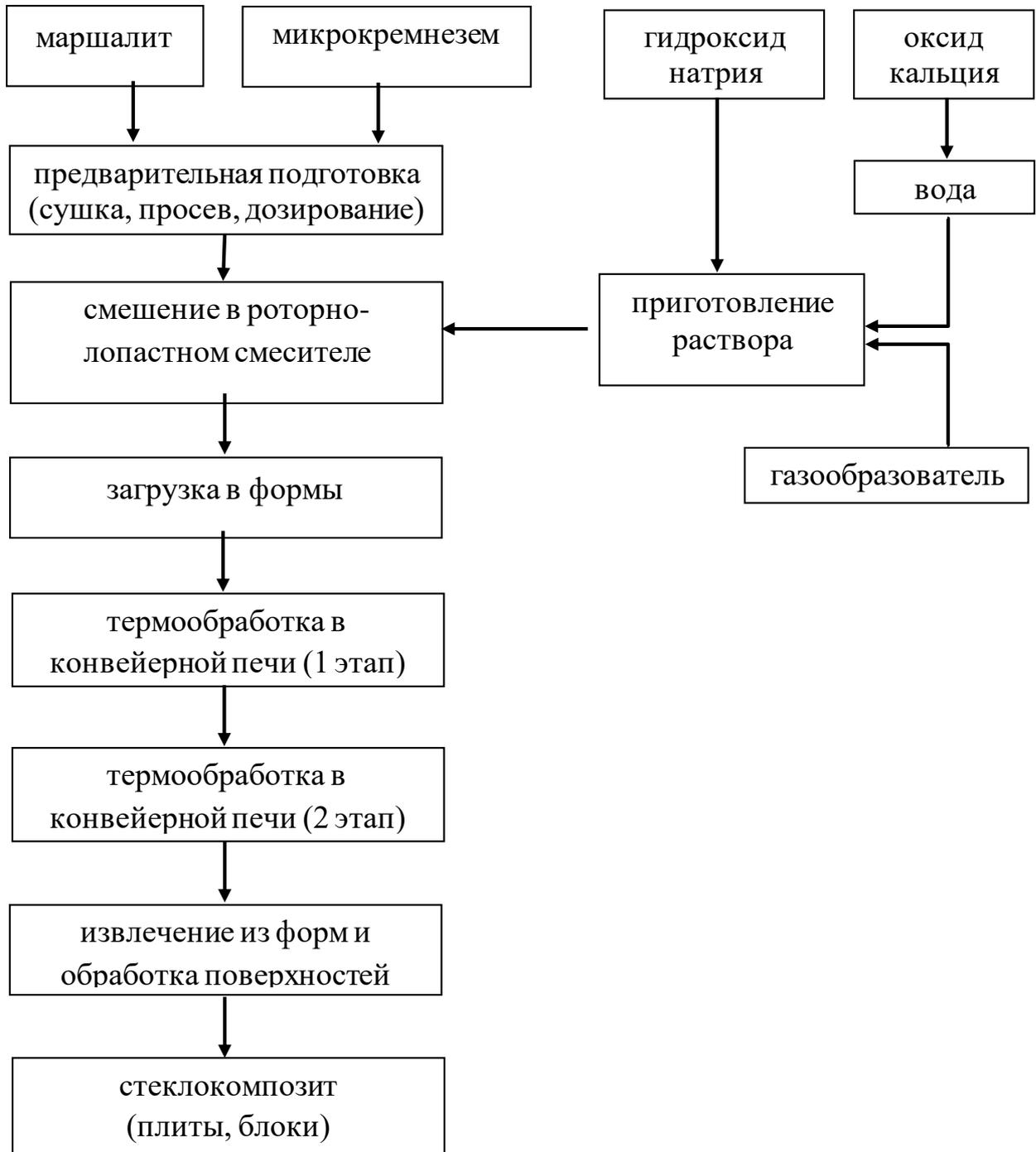


Рисунок 5.9 – Технологическая схема получения блочного стеклокомпозита

В случае получения гранулированного материала технологическая схема включает, гранулятор и вращающуюся печь (рисунок 5.10). Получаемые после гранулирования гранулы вспениваются во вращающейся печи со спутником в виде кварцевого песка, во избежание их слипания. Крупнозернистый песок ($>0,5$ мм) удаляется с гранул путем их просева.

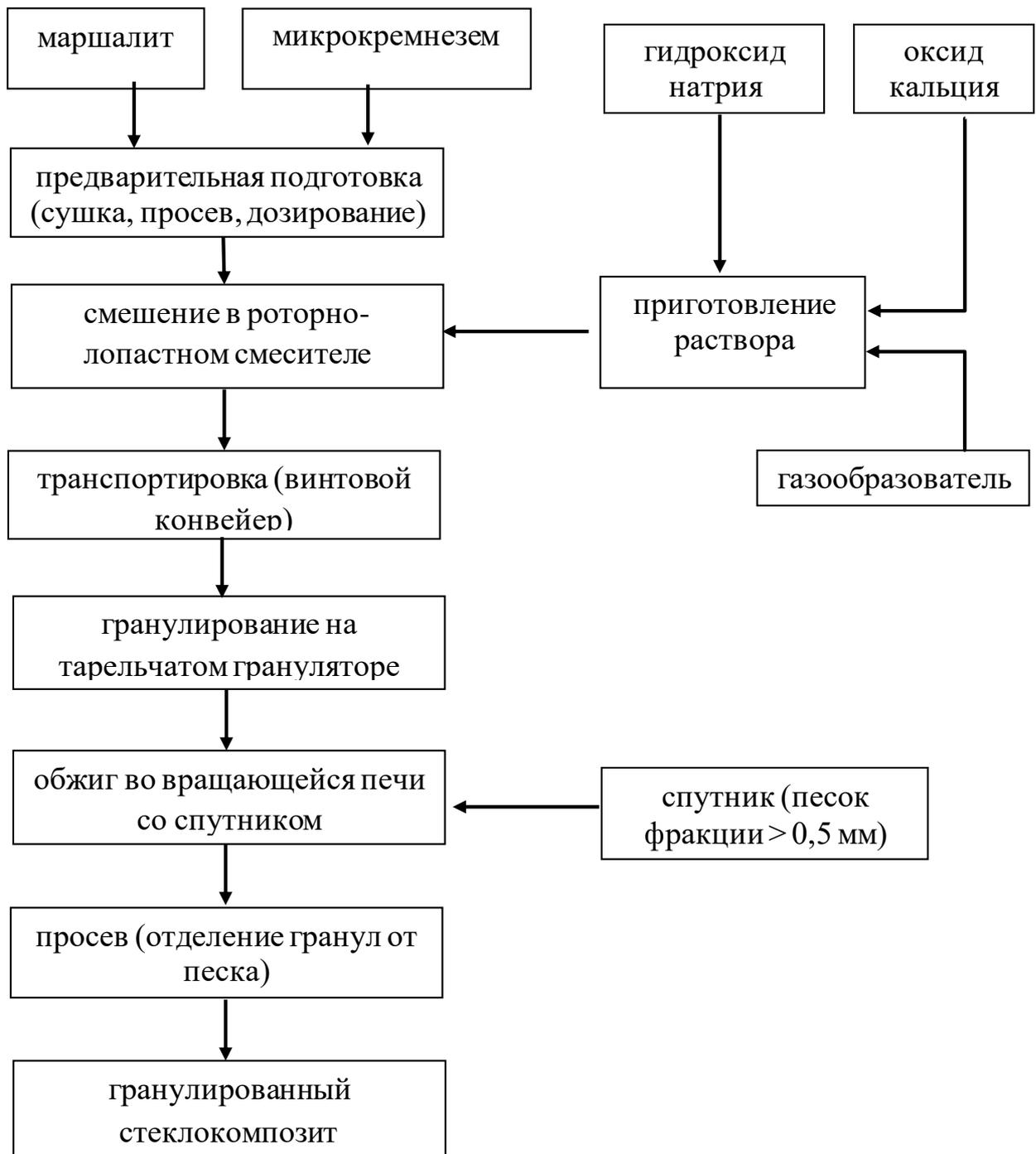


Рисунок 5.10 – Технологическая схема получения гранулированного пористого стеклокомпозита

Выводы по главе

1. Разработанный пористый стеклокомпозит плотностью от 370 кг/м³ до 485 кг/м³, прочностью от 1,0 МПа до 2,3 МПа, полученный с глицерином (7,5 мас. %) и комплексным газообразователем (1,0 мас. %) соответственно, благодаря наличию открытой пористой структуры (пористость 83 ± 3 %, водопоглощение 48 ± 1 об. %) имеет в интервале частот 2 кГц–10 кГц коэффициент звукопоглощения от 0,2 до 0,7, что подтверждает возможность использования материала в качестве звукопоглощающего.

2. Пористый стеклокомпозит со средним размером пор $2 \pm 0,5$ мм, пористостью 83 ± 3 %, водопоглощением 48 ± 1 об. % обладает нефтеемкостью 165 ± 30 %, плавучестью 59 ± 2 суток, что указывает на возможность использования его в качестве нефтесорбента.

3. Разработанная технология получения пористого стеклокомпозита на основе кристаллического кремнеземистого сырья (маршалита) по одностадийной щелочной технологии позволяет получить материал с плотностью 370–560 кг/м³ и прочностью 1,0–5,7 МПа, что позволяет использовать стеклокомпозит в качестве конструкционно-теплоизоляционного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты работы представлены в выводах:

1. С увеличением времени выдержки термообработки (850 °С) композиций маршалит – NaOH–H₂O от 10 до 60 минут низкомодульных составов (SiO₂/Na₂O 2,3–3,2) интенсивность основного рефлекса кварца (0,335 нм) уменьшается вследствие его перехода в метасиликат натрия и частичного растворения в расплаве. Для высокомодульных составов (SiO₂/Na₂O 4,3–7,3) интенсивность рефлекса кварца после 30 минутной выдержки практически не изменяется, что обусловлено снижением растворимости остаточного кварца в высоковязком расплаве.

2. Максимальный коэффициент вспенивания композиций маршалит–NaOH с силикатным модулем от 2,3 до 7,3 наблюдается при 30 минутной выдержке при 850°С, за исключением эвтектического состава (SiO₂/Na₂O 2,8). При увеличении продолжительности термообработки до 60 минут коэффициент вспенивания силикатного расплава остается неизменным или снижается, что обусловлено частичным выходом пузырьков газа из объема пиропластичной массы.

3. Введение в композицию на основе маршалита добавки микрокремнезема в количестве до 30 мас. % увеличивает коэффициент вспенивания с 156 % до 190 % для составов с силикатным модулем SiO₂/Na₂O 4,3 и с 114 % до 200 % для составов с SiO₂/Na₂O 5,7, что обусловлено увеличением количества расплава.

4. С увеличением в композиции с силикатным модулем SiO₂/Na₂O 5,7 количества микрокремнезема от 5 до 30 мас. % кажущаяся плотность пористого стеклокомпозита растет от 645 кг/м³ до 830 кг/м³, что связано с образованием более высоковязкого расплава и снижением растворимости остаточной кристаллической фазы.

5. Согласно предложенной структурной модели превращений, протекающих при нагревании композиций маршалит–микрокремнезем–NaOH–H₂O, образование каркаса пористой структуры происходит за счет выделения воды

из кристаллогидратов гидросиликатов натрия в температурном интервале 130-200 °С, их трансформации в силикаты, дегидратации гидратированного микрокремнезема до 750 °С, образования пиропластичной массы при 800-850 °С и растворения остаточного кремнезема с окончательным формированием пористой структуры стеклокомпозита.

6. Введение оксида кальция в состав высокомолекулярной ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 5,7) композиции маршалит–микрокремнезем– NaOH – H_2O в количестве $5,0 \pm 0,5\%$ при содержании микрокремнезема 30 мас. % увеличивает коэффициент размягчения композита до 1,5 (в три раза), что обусловлено образованием при температуре 850°С более водостойкой стеклофазы и волластонитоподобной фазы, присутствие которой фиксируется при добавке CaO в количестве 7,5 мас. %

7. При термообработке композиции маршалит–микрокремнезем– NaOH – CaO – H_2O с газообразователем пористая структура формируется в две стадии: за счет водяных паров, образующихся при дегидратации гидросиликатов натрия и гидратированного кремнезема, на начальном этапе при температурах до 200 °С и окончательного вспенивания пиропластичной массы при температуре 850 °С с растворением остаточного кремнезема.

8. Добавление в композицию 5 мас. % оксида кальция снижает водопоглощение с 20 до 16 мас. % за счет формирования преимущественно замкнутых пор, стеклокомпозит характеризуется плотностью 780 кг/м³, прочностью 9,4 МПа и теплопроводностью 0,20 Вт/(м·К).

9. Разработанный температурный режим обеспечивает получение пористого композита (с глицерином 2,5 мас. %) плотностью 420 кг/м³, прочностью 2,7 МПа, и включает предварительную сушку при 200 °С, последующий нагрев до 850°С за 2 часа с выдержкой 30 минут.

10. Введение в композицию маршалит–микрокремнезем– NaOH – CaO – H_2O комплексного газообразователя в количестве 0,75 мас. %, включающего 98 мас. % жидкого натриевого стекла и 2 мас. % глицерина, обеспечивает формирование

равномерной пористой структуры стеклокомпозита с плотностью 560 ± 20 кг/м³, прочностью $5,7 \pm 0,3$ МПа.

11. Разработанный пористый стеклокомпозит плотностью от 370 кг/м³ до 485 кг/м³, прочностью от 1,0 МПа до 2,3 МПа, полученный с глицерином (7,5 мас. %) и комплексным газообразователем (1,0 мас. %) соответственно, благодаря наличию открытой пористой структуры (пористость 83 ± 3 %, водопоглощение 48 ± 1 об. %) имеет в интервале частот 2 кГц–10 кГц коэффициент звукопоглощения от 0,2 до 0,7, что подтверждает возможность использования материала в качестве звукопоглощающего.

12. Пористый стеклокомпозит со средним размером пор $2 \pm 0,5$ мм, пористостью 83 ± 3 %, водопоглощением 48 ± 1 об. % обладает нефтеемкостью 165 ± 30 %, плавучестью 59 ± 2 суток, что указывает на возможность использования его в качестве нефтесорбента.

13. Разработанная технология получения пористого стеклокомпозита на основе кристаллического кремнеземистого сырья (маршалита) по одностадийной щелочной технологии позволяет получить материал с плотностью 370–560 кг/м³ и прочностью 1,0–5,7 МПа, что позволяет использовать стеклокомпозит в качестве конструкционно-теплоизоляционного.

Перспективы дальнейших исследований заключаются в использовании для щелочной активации дисперсного кварцевого сырья гидроксида калия, а также комбинированных щелочных растворов, в качестве добавок, повышающих химическую стойкость стеклокомпозита, рассматриваются карбонат магния, брусита и доломит.

Список сокращений и условных обозначений

ГОСТ – государственный стандарт, включающий требования государства к качеству продукции;

ТУ – документ, устанавливающий технические требования к качеству продукции;

М – маршалит; Мк – микрокремнезем;

Конц. – концентрация раствора;

Кол-во – количество;

Мас. % – массовых процентов;

S_{700} – степень завершенности силикатообразования при 700 °С;

SiO_2/Na_2O – отношение содержания кремнезема SiO_2 в композиции к содержанию оксида натрия Na_2O ;

ТГ – термогравиметрия;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ДТА – дифференциально термический анализ;

обл. – географическая область;

г/о – газообразователь;

об/мин – обороты в минуту;

кг, кг/час, л/час – килограмм, килограмм в час, литр в час;

руб./кг, руб./час, руб./л – рублей за килограмм, рублей в час, рублей за литр;

т. – тонна;

км – километр;

шт. – штук;

П – пеностекло;

Г – газобетон;

СНГ – страны содружества независимых государств.

Список литературы

1. Маневич, В. Е., Казьмина, О. В., Мешков, А. В., Субботин, Р. К. Полифункциональные пеноматериалы на основе стекла и керамики: синтез, свойства, применение: монография / В. Е. Маневич, О. В. Казьмина, А. В. Мешков, Р. К. Субботин; под ред. Козик В. В., Саркисов Ю. С. – Томск: Изд-во. ТПУ, 2019. – 338 с.
2. Кетов, А. А. О причинах отсутствия конкурентов у пеностекла на рынке теплоизоляции / А. А. Кетов // Стройкомплекс плюс – приложение к журналу Стройкомплекс Среднего Урала. – 2006. – № 1. – С. 4-11.
3. Xiuhua, L., Dongsheng, L., Kuo, C. Effects of graphite additive on dielectric properties and microwave absorption properties of zinc-containing foam glass / L. Xiuhua, L. Dongsheng, C. Kuo // Journal of non-crystalline solids. – 2012. – V. 358. – № 21. – P. 2917–2921.
4. Mocanita, O., Chicet, D. L., Rusu, O., Istrate, B. Expanded foam glass - an application for fire resistant multilayer materials / O. Mocanita, D. L. Chicet, O. Rusu, B. Istrate, C. Munteanu // IOP conference series: materials science and engineering. – 2020. – V. 877. – № 012038.
5. Davraz, M., Koru, M., Akdağ, A. E., Kılınçarslan, Ş. et al. An investigation of foaming additives and usage rates in the production of ultra-light foam glass / M. Davraz, M. Koru, A. E. Akdağ, Ş. Kılınçarslan et al. // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2022. – V. 147. – P. 3567-3576.
6. Song, Z., Zhao, Y., Man, Y. et al. Thermal insulation and moisture resistance of high-performance silicon aerogel composite foam ceramic and foam glass / Z. Song, Y. Zhao, Y. Man // Advanced engineering materials. – 2022. – V. 24. – № 8.
7. Lee, C.-T. Production of alumino-borosilicate foamed glass body from waste LCD glass / C.-T. Lee // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2013. – V. 19. – № 6. – P. 1916-1925.

8. Fernandes, H. R., Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I. et al. The use of egg shells to produce cathode ray tube (CRT) glass foams / H. R. Fernandes, F. Andreola, L. Barbieri, I. Lancellotti // *Ceramics international*. – 2013. – V. 39. – № 8. – P. 9071-9078.
9. Bento, A., Kubaski, E., Sequinel, T. et al. Glass foam of macroporosity using glass waste and sodium hydroxide as the foaming agent / A. Bento, E. Kubaski, T. Sequinel // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 10. – P. 12604-12613.
10. Souza, M. T., Maia, B. G. O., Teixeira, L. B., de Oliveira et al. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes / M. T. Souza, B. G. O. Maia, L. B. Teixeira, de Oliveira et al. // *Process safety and environmental protection*. – 2017. – V. 111. – P. 60-64.
11. Moungam, L. M. B., Lemougna, P. N., Kaze, R. C. et al. Synthesis of volcanic ash-based porous inorganic polymers using biomass as pore inducing agent: phase evolution and descriptive microstructure / L. M. B. Moungam, P. N. Lemougna, R. C. Kaze et al. // *Silicon*. – 2022. – V. 14. – P. 2595-2608.
12. Guo, H. W., Gong, Y. X., Gao, S. Y. Preparation of high strength foam glass–ceramics from waste cathode ray tube / H. W. Guo, Y. X. Gong, S. Y. Gao // *Materials letters*. – 2010. – V. 64. – № 8. – P. 997-999.
13. Fu, C., Liang, J., Yang, G., Dagestani, A. et al. Recycling of waste glass as raw materials for the preparation of self-cleaning, light-weight and high-strength porous ceramics / C. Fu, J. Liang, G. Yang, A. Dagestani // *Journal of cleaner production*. – 2021. – V. 317. – № 128395.
14. Smiljanić, S., Spreitzer, M., König, J. Application of the container waste glass in foamed glass production / S. Smiljanić, M. Spreitzer, J. König // *Open ceramics*. – 2023. – T. 14. – № 100339.
15. Lakov, L., Toncheva, K., Staneva, A. et al. Composition, synthesis and properties of color architecture building foam glass obtained from waste packing glass / L. Lakov, K. Toncheva, A. Staneva // *Journal of chemical technology and metallurgy*. – 2013. – T. 48. – № 2. – P. 130-135.

16. 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.
17. 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.
18. Makarov, D. V., Manakova, N. K., Suvorova, O. V. Production of rock-based foam-glass materials (review) / D. V. Makarov, N. K. Manakova, O. V. Suvorova // Glass and ceramic. – 2023. – V. 79. – P. 411-417.
19. Верещагин, В. И., Соколова, С. Н. Гранулированный пеностеклокерамический материал из цеолитовых пород / В. И. Верещагин, С. Н. Соколова // Строительство и стройматериалы. – 2008. – Т. 22. – № 5. – С. 999-1003.
20. Патент SU 1 548 178 A1 Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционных строительных изделий / Григорян, А. А., Мелконян, Г. С. Заявлено: 26.05.1988. Опубликовано: 07.03.1990.
21. Manakova, N. K., Suvorova, O. V., Makarov, D. Influence of mineral additives on the structure and properties of heat-insulating materials based on silica-containing raw material / N. K. Manakova, O. V. Suvorova, D. Makarov // Glass and ceramics. – V. 78. – № 8. – P. 1-5.
22. Suvorova, O. V., Manakova, N. K., Novikov, A. I., Makarov, D. V. Obtaining foamed glass-ceramics from diamond concentration tailings / O. V. Suvorova, N. K. Manakova, A. I. Novikov, D. V. Makarov // Ceramics. – 2023. – V. 6. – № 2. – P. 1139-1151.
23. Damdinova, D., Pavlov, V., Alekseeva, E. Foam glass as the base for facing materials with controlled porous structure / D. Damdinova, V. Pavlov, E. Alekseeva // Construction materials. – 2012. – V. 1. – P. 44-45.

24. Казанцева, Л. К., Верещагин, В. И., Овчаренко, Г. И. Вспененные стеклокерамические теплоизоляционные материалы из природного сырья / Л. К. Казанцева, В. И. Верещагин, Г. И. Овчаренко // Строительные материалы. – 2001. – № 4. – С. 33-35.
25. Cheeseman, C. R., Viridi, G. S. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash / C. R. Cheeseman, G. S. Viridi // Resources, conservation and recycling. – 2005. – V. 45. – № 1. – P. 18-30.
26. Chen, H. J., Yang, M. D., Tang, C. W., Wangaa, S. Y. Producing synthetic lightweight aggregates from reservoir sediments / Construction and building materials. – 2012. – V. 28. – № 1. – P. 387-394.
27. Mun, K. J. Development and tests of lightweight aggregate using sewage sludge for nonstructural concrete / K. J. Mun // Construction and building materials. – 2007. – V. 21. – № 7. – P. 1583-1588.
28. Суворов, О. В., Макаров, Д. В., Кулько, Н. М., Кожина, И. С. Вспененный теплоизоляционный материал из техногенных продуктов / О. В. Суворов, Д. В. Макаров, Н. М. Кулько, И. С. Кожина // Вестник БГТУ. – 2005. – № 10. – С. 280-283.
29. Бобкова, Н. М., Баранцева, С. Е., Трусова, Е. Е. 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.
30. Дамдинова, Д. Р., Цыремпилов, А. Д., Зонхийев, М. М. Влияние оксидного состава алюмосиликатного расплава на физико-механические свойства пеноситалла / Д. Р. Дамдинова, А. Д. Цыремпилов, М. М. Зонхийев // Строительные материалы. – 2004. – № 4. – С. 40-41.
31. Казьмина, О. В., Кузнецова, Н. А. Конструкционно-теплоизоляционный материал на основе золошлаковых отходов ТЭС / О. В. Казьмина, Н. А. Кузнецова // Новые огнеупоры. – 2011. – № 3. – С. 51-52.
32. Казьмина, О. В., Верещагин, В. И., Абияка, А. Н. Пеностеклокристаллические материалы на основе природного и техногенного

сырья: монография / О. В. Казьмина, В. И. Верещагин, А. Н. Абияка. – Томск: Изд-во. ТПУ, 2014. – 246 с.

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

34. Казанцева, Л. К., Паукштис, Е. А. Природа и основные критерии вспучиваемости цеолитизированных пород / Л. К. Казанцева, Е. А. Паукштис // *Строительные материалы*. – 2002. – № 4. – С. 36-39.

35. Саакян, Э. Р., Бадалян, М. Г., Даниелян, А. С. Пеностеклогарнулят из перлитовых пород / Э. Р. Саакян, М. Г. Бадалян, А. С. Даниелян // *Стекло и керамика*. – 1984. – № 3. – С. 3-4.

36. Казьмина, О. В., Кузнецова, Н. А., Верещагин, В. И. Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций / О. В. Казьмина, Н. А. Кузнецова, В. И. Верещагин // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 52-56.

37. Яценко Е. А., Рытченкова В. А., Красникова О. С. и др. Синтез теплоизоляционных материалов на основе шлаковых отходов ТЭС / Е. А. Яценко, В. А. Рытченкова, О. С. Красникова и др. // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. – 2010. – № 2(154). – С. 59-62.

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

39. Marangoni, M., Secco, M., Parisatto, M., Artioli, G. et al. Cellular glass–ceramics from a self foaming mixture of glass and basalt scoria / M. Marangoni, M. Secco, M. Parisatto, G. Artioli // *Journal of non-crystalline solids*. – 2014. – V. 403. – P. 38-46.

40. Kurtulus, C., Kurtulus, R., Kavas, T. Foam glass derived from ferrochrome slag and waste container glass: synthesis and extensive characterizations / C. Kurtulus,

R. Kurtulus, T. Kavas // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 17. – P. 24997–25008.

41. Ivanov, K. S. Preparation and properties of foam glass-ceramic from diatomite / K. S. Ivanov // *Journal of wuhan university of technology-mater.* – 2018. – V. 33. – P. 273–277.

42. Yurkov, A., Aksel'rod, L. M. Properties of heat-insulating materials (a review) / A. Yurkov, L. M. Aksel'rod // *Refractories and industrial ceramics*. – V. 46. – № 3. – P. 170-174.

43. Яценко, Е. А., Смолий, В. А., Климова, Л. В. и др. Синтез пеностекла гидратным способом на основе различных природных материалов / Е. А. Яценко, В. А. Смолий, Л. В. Климова и др. // *Стекло и керамика*. – 2020. – № 4. – С. 19-24.

44. 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.

45. Мелконян, Р. Г. Аморфные горные породы Дальнего Востока - ценное сырье для производства стекла и силикатных материалов / Р. Г. Мелконян // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2007. – № S9. – С. 139-142.

46. Снитко, Ю.П. и др. Производство ферросилиция: справочник / под. ред. Ю.П. Снитко. – Новокузнецк, 2000. – 426 с.

47. Wang, H., Chen, Z., Meng, Z., Liu, L. et al. A novel and clean utilization of multiple solid wastes to produce foam glass-ceramic / H. Wang, Z. Chen, Z. Meng, L. Liu // *Construction and building materials volume*. – 2023. – V. 370. – № 130711.

48. Reka, A. A.; Smirnov, P. V.; Belousov, P. et al. Diatomaceous earth: a literature review / A. A. Reka; P. V. Smirnov, P. Belousov // *Journal of natural sciences & mathematics*. – 2022. – V. 7. – № 13/14. – P. 261.

49. Kutugin, V. A., Lotov, V. A., Gubanov, A. V., Kursilev, K. V. Porous articles with rigid structure based on natural amorphous silica / V. A. Kutugin, V. A. Lotov, A. V. Gubanov, K. V. Kursilev // *Glass and ceramics*. – 2018. – V. 75. – P. 12-16.

50. Ivanov, K. S., Radaev, S. S., Selezneva, O. I. Diatomites in granular foam-glass technology / K. S. Ivanov, S. S. Radaev, O. I. Selezneva // *Glass and ceramics*. – 2014. – V. 71. – P. 157-161.
51. Goltsman, B. M., Yatsenko, E. A., Komunzhieva, N. Yu., Yatsenko, L. A. Effect of fluxes on the synthesis of porous materials based on native silicate raw material / B. M. Gol'tsman, E. A. Yatsenko, N. Yu. Komunzhieva, L. A. Yatsenko // *Glass and ceramics*. – 2020. – V. 77. – P. 240-244.
52. Yatsenko, E. A., Goltsman, B. M., Klimova, L. V., Yatsenko, L. 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. – V. 142. – P. 119–127.
53. Виноцкий, А. Л., Рябов, Г. К., Сеник, Н. А., Мешков, А. В. и др. Использование кремнеземсодержащего сырья для изготовления гранулированных теплоизоляционных материалов по технологии низкотемпературного вспенивания / А. Л. Виноцкий, Г. К. Рябов, Н. А. Сеник, А. В. Мешков // *Современное промышленное и гражданское строительство*. – 2012. – Т. 8. – № 3. – С. 137-148.
54. Маневич, В. Е., Субботин, Р. К., Никифоров, Е. А. и др. Диатомит - кремнеземосодержащий материал для стекольной промышленности / В. Е. Маневич, Р. К. Субботин, Е. А. Никифоров, и др. // *Стеклокерамика*. – 2012. – Т. 85. – №. 5. – С. 34-39.
55. Jiang, F., Zhang, L., Jiang, Z., et al. Diatomite-based porous ceramics with high apparent porosity: pore structure modification using calcium carbonate / F. Jiang, L. Zhang, Z. Jiang et al. // *Ceram International*. – 2019. – V. 45. – № 5. – P. 6085-6092.
56. Адилова, Н. Б. Опока негізінде көбікті шыны өндірісінің заманауи технологияларын зерттеу / Н. Б. Адилова, Ж. С. Тулеугалиева, А. Т. Имангали // *Молодой ученый*. – 2020. – №. 48(338). – С. 610-612.
57. Тулитаева, З. А., Тулеугалиева, Ж. С., Габдыжанова, М. Б., Уахитова Ш. С. Табиғи кремнийлі жынысты опокаға негізделген көбікті шыны синтезі / З. А.

Тулитаева, Ж. С. Тулеугалиева, М. Б. Габдыжанова, Ш. С. Уахитова // Молодой ученый. – 2021. – № 3(345). – Р. 418-421.

58. Бобкова, Н. М., Дятлова Е. М., Баранцева С. Е. и др. Многофункциональное применение гранитоидных пород и каолинов республики Беларусь в силикатной промышленности / Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова, С. Е. Баранцева // Проблемы недропользования. – 2018. – № 1. – С. 87-96.

59. Erofeev, V. T., Rodin, A. I., Bochkin, V. S., Ermakov, A. A. Properties of porous glass ceramics based on siliceous rocks / V. T. Erofeev, A. I. Rodin, V. S. Bochkin, A. A. Ermakov // Magazine of civil engineering. – 2021. – № 2. – № 10202.

60. Rodin, A. I., Ermakov, A. A., Kravchuk, A. S. Porous glass ceramics from siliceous rocks with the addition of magnesite / A. I. Rodin, A. A. Ermakov, A. S. Kravchuk // AlfaBuild. – 2023. – V. 26. – № 2605.

61. Zhimalov, A. A., Bondareva, L. N., Igitkhanyan, Yu. G., Ivashchenko, Yu. G. Use of amorphous siliceous rocks – opokas to obtain foam glass with low foaming temperature / A. A. Zhimalov, L. N. Bondareva, Igitkhanyan. Yu. G., Yu. G. Ivashchenko // Glass and Ceramics. – 2017. – V. 74. – № 12. – P. 13-15.

62. Volland, S. Influence of the mechanical activation of raw mixes on the properties of foam glass from sand sludge / S. Volland // Construction and building materials. – 2016. – V. 125. – № 30. – P. 119-126.

63. Bajare D., Bumanis G., Korjakins A. New porous material made from industrial and municipal waste for building application / D. Bajare, G. Bumanis, A. Korjakins // Construction materials. – 2014. – V. 20. – № 3. – P. 333-338.

64. da Silva R. C., Kubaski, E. T., Tenório-Neto, E. T. et al. Foam glass using sodium hydroxide as foaming agent: study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix / R. C. da Silva, E. T. Kubaski, E. T. Tenório-Neto, et al. // Journal of non-crystalline solids. – 2019. – V. 511. – P. 177-182.

65. Reka, A. A., Pavlovski, B., Makreski, P. New optimized method for low-temperature hydrothermal production of porous ceramics using diatomaceous earth / A.

A. Reka, B. Pavlovski, P. Makreski // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 15. – P. 12572-12578.

66. Патент RU 2151121 C1 Российская Федерация. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала / Радина, Т. Н., Стефанишин, А. В. Заявлено: 11.06.1998. Опубликовано: 20.06.2000.

67. Патент RU 2177921 C2 Российская Федерация. Способ получения гранулированного теплоизоляционного материала / Радина Т.Н., Бормотина Е.А. Заявлено 10.04.2000. Опубликовано 10.01.2002 Бюл. № 1. – 5 с.

68. Патент RU 2177462 C2 Российская Федерация. Способ получения гранулированного теплоизоляционного материала / Радина, Т. Н., Карнаухов, Ю. П., Калинина, М. А. Заявлено: 20.03.2000. Опубликовано: 27.12.2001.

69. Патент RU 2264363 C1 Российская Федерация. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала / Кудряков, А. И., Радина, Т. Н., Иванов, М. Ю. Заявлено: 30.03.2004. Опубликовано: 20.11.2005.

70. Патент RU 2220927 C1 Российская Федерация. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала / Радина, Т.Н., Иванов, М. Ю. Заявлено: 19.04.2002. Опубликовано: 10.01.2004.

71. Патент RU 2246462 C1 Российская Федерация. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала / Радина, Т. Н., Кудряков, А. И., Иванов, М. Ю. Заявлено: 06.08.2003. Опубликовано: 20.02.2005.

72. Патент RU 2283292 C1 Российская Федерация. Способ приготовления микрогранул комплексной добавки в цементные композиты / Белых, С. А., Фадеева, А. М., Мясникова, А. Ю., Попова, В. Г. Заявлено: 12.04.2005. Опубликовано: 10.09.2006.

73. Патент RU 2214977 C2 Российская Федерация. Сырьевая смесь и способ производства легкого заполнителя / Патраманская, С. В., Лохова, Н. А. Заявлено: 18.07.2001. Опубликовано: 27.10.2003.

74. Патент RU 2703032 С1 Российская Федерация. Способ получения пеносиликатного материала / Манакова, Н. К., Суворова, О. В. Заявлено: 05.02.2019. Опубликовано: 15.10.2019.

75. Патент RU 2682635 С1 Российская Федерация. Способ получения жидкого стекла / Бархатов В. И., Головачев И. В., Добровольский И. П., Капкаев Ю. Ш. Заявлено: 18.01.2018. Опубликовано: 19.03.2019.

76. Патент RU 2171221 С1 Российская Федерация. Способ получения высокомодульного жидкого стекла / Радина Т. Н., Калинина М. А. Заявлено: 20.03.2000. Опубликовано: 27.07.2001.

77. Патент RU 2171222 С1 Российская Федерация. Способ получения жидкого стекла специального назначения / Шарова В. В., Подвольская Е. Н. Заявлено: 11.05.2000. Опубликовано: 27.07.2001.

78. Патент RU 2374177 С1 Российская Федерация. Способ получения жидкого стекла / Русина В. В., Метляева А. В., Меркель Е. Н. Заявлено: 25.06.2008. Опубликовано: 27.11.2009.

79. Патент RU 2189941 С1 Российская Федерация. Способ получения жидкого стекла / Сырых В. А., Залдат Г. И. Заявлено: 10.03.2000. Опубликовано: 27.09.2002.

80. Патент RU 2209803 С1 Российская Федерация. Способ получения ячеистых строительных материалов / Карнаухов, Ю. П., Кудяков, А. И., Белых, С. А., Лебедева, Т. А., Зиновьев, А. А. Заявлено: 06.02.2002. Опубликовано: 10.08.2003.

81. Патент RU 2128633 С1 Российская Федерация. Сырьевая смесь и способ получения теплоизоляционного материала / Радина, Т. Н., Карнаухов, Ю. П., Невмержицкий, И. П., Евсин, А. В., Сазонов, Д. С. Заявлено: 29.07.1996. Опубликовано: 10.04.1999.

82. Патент RU 2317961 С1 Российская Федерация. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционно-конструкционного материала / Лебедева, Т. А.,

Белых, С. А., Малунова, В. М., Малунова, Г. М. Трофимова, О. В. Заявлено: 11.07.2006. Опубликовано: 27.02.2008.

83. Патент RU 2278087 С1 Российская Федерация. Сырьевая смесь для изготовления жаростойкого ячеистого материала / Белых, С. А., Лебедева, Т. А., Зайцева, Ю. В., Красичкова К. В. Заявлено: 25.01.2005. Опубликовано: 20.06.2006.

84. Патент RU 2442760 С1 Российская Федерация. Сырьевая смесь и способ получения пеносиликатного теплоизоляционного материала / Левашов, А. С., Буков, Н. Н., Горохов, Р. В., Ревенко, В. В. Заявлено: 19.07.2010. Опубликовано: 20.02.2012.

85. Патент RU 2332386 С2 Российская Федерация. Шихта для изготовления огнеупоров / Ляхов, Н. З., Коротаева, З. А., Булгаков, В. В., Иванов, Ф. Ф., Комиссаров, В. Н., Бебко, А. Н., Готфрид, В. Э. Заявлено: 06.03.2006. Опубликовано: 27.08.2008.

86. Lapenko, O., Skrebnieva, S., Omelchenko, K., Mashkov, I. Modern systems of heat insulation buildings / O. Lapenko, S. Skrebnieva, K. Omelchenko, I. Mashkov // Key Engineering Materials. – 2020. – V. 864. – P. 128-133.

87. Plakhotnikov, K., Starkova, O., Dedenova, O., Bondarenko, D. et al. Innovative thermal insulation materials with dual properties / K. Plakhotnikov, O. Starkova, O. Dedenova, D. Bondarenko et al. // IOP Conference series: materials science and engineering. – 2020. – V. 907. – №. 1. – № 012047.

88. Yatsenko, E., Smoliy, V., Kosarev, A. et al. Physico-chemical properties and structure of TPP ash-based foamglass / E. Yatsenko, V. Smoliy, A. Kosarev // Glass and Ceramics. – 2013. – V. 1. – P. 3-6.

89. Sejdinović, B. Modern thermal insulation and sound insulation materials / B. Sejdinović // International symposium on innovative and interdisciplinary applications of advanced technologies. – 2022. – V. 539. – P. 218-233.

90. Tereshchenko, I. M., Dormeshkin, O. B., Kravchuk, A. P., Zhikh, B. P. Status and prospects of development of production of glassy foamed heat-insulation

materials / I. M. Tereshchenko, O. B. Dormeshkin, A. P. Kravchuk, B. P. Zhikh // Glass and ceramics. – 2017. – V. 74. – P. 216-219.

91. Колосова, А. С., Пикалов, Е. С. Современные эффективные теплоизоляционные материалы на неорганической основе / А. С. Колосова, Е. С. Пикалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2021. – № 3. – С. 66-77.

92. Бессонов, И. В., Булгаков, Б. И., Александрова, О. В., Горбунова, Э. А. 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: научный интернет-журнал. – 2023. – Т. 15. – № 5. – С. 424-437.

93. Никифорова, Н. С., Коннов, А. В. Применение пеностекла для защиты деградирующих грунтов криолитозоны // Construction and Geotechnics. – 2023. – Т. 14. – № 1. – С. 99-110.

94. Коженко, Н. В., Еременко, Р. Б. Обзор современных теплоизоляционных материалов и лидирующих производителей утеплителей / Н. В. Коженко, Р. Б. Еременко // Наукосфера. – 2023. – № 2-2. – С. 145-148.

95. Volland, S., Vereshchagin, V., Kazmina, O., Dushkina, M. Recycling of sand sludge as a resource for lightweight aggregates / S. Volland, V. Vereshchagin, O. Kazmina, M. Dushkina // Construction and building materials. – 2014. – V. 52. – № 15. – P. 361-365.

96. Фиговский, О. Л., Кудрявцев, П. Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых наноконпозиционных материалов / О. Л. Фиговский, П. Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 2(29). – С. 117.

97. Лотов, В. А. Гурин, В. В., Попов, А. М. Основы управления процессами структурообразования во влажных дисперсных системах : монография / В. А. Лотов, В. В. Гурин, А. М. Попов. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2006 – 277 с.

98. Корнеев, В. И., Данилов, В. В. Растворимое и жидкое стекло: монография / В. И. Корнеев, В. В. Данилов; под ред. Н. Н. Днепровой. – СПб.: «Стройиздат», 1996. – 216 с.
99. Айлер, Р. Химия кремнезема: монография / Р. Айлер; пер. с англ. Л. Т. Журавлевой, под ред. В. П. Прянишникова. – М.: «Мир», 1982. – 416 с.
100. Кетов, А. А., Кетов, П. А., Пузанов, С. И. Несортированный стеклобой – проблемы и решения / А. А. Кетов, П. А. Кетов, С. И. Пузанов // Стекло мира. – 2006. – № 6. – С. 48-54.
101. Yatsenko, E., Smoliy, V., Kosarev, A. et al. Physico-chemical properties and structure of TPP ash-based foamglass / E. Yatsenko, V. Smoliy, A. Kosarev // Glass and Ceramics. – 2013. – V. 1. – P. 3-6.
102. Крашенинникова, Н. С., Казьмина, О. В., Фролова, И. В. Технологические особенности использования маршалита в производстве тарного стекла / Н. С. Крашенинникова, О. В. Казьмина, И. В. Фролова // Стекло и керамика. – 2006. – Т. 79. – № 2. – С. 125-133.
103. Skirdin, K. V., Miskovets, A. Yu., Kazmina, O. V. Influence of silica fume on the production process and properties of porous glass composite / K. V. Skirdin, A. Yu. Miskovets, O. V. Kazmina // ChemChemTech. – 2023. – V. 66. – № 1. – P. 84-92.
104. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебное пособие / Н. М. Бобкова; под ред. В. В. Панькова и В. Н. Яглова. – Минск: Изд-во: «Высшая школа», 2007. – 302 с.
105. Efimov A., Pogareva, V. G., Shashkin, A. Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses / A. Efimov, V. G. Pogareva, A. Shashkin // Journal of non-crystalline solids. – 2003. – V. 332. – № 1-3. – P. 93-114.
106. Суворова, А. И., Тюкова, И. С., Суворов, А. Л., Собенина, М. Э. Химические сетки гибридных пленок поливиниловый спирт–Si и термодинамика их взаимодействия с водой / А. И. Суворова, И. С. Тюкова, А. Л. Суворов, М. Э. Собенина // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2015. – Т. 57. – № 3. – С. 253.

107. Потапов, В. В., Иванова, Е. П., Горев Д. С. и др. Анализ рынка микрокремнезема в Российской Федерации 2018-2019 гг / В. В. Потапов, Е. П. Иванова, Д. С. Горев, А. Д. Пахомов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № S46. – С. 410-415.

108. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма: монография / Г. Д. Чукин; под общ. ред. Б. К. Нефедова. - М.: Типография «Паладин», 2008. – 172 с.

109. Минько, Н. И., Лавров, Р. В. Гидроксид натрия в стекольной технологии / Н. И. Минько, Р. В. Лавров // Стекло мира. – 2011. – № 3. – С. 53-57.

110. Артамонова, М. В., Асланова, М. С., Бужинский, И. М. и др. Химическая технология стекла и ситаллов: учебное пособие / М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский и др.; под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983 – 432 с.

111. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 7-2022. Производство извести. – М.: Изд-во: «Интранет», 2022. – 151 с.

112. Нестеров, А. В. Технология гашения извести / А. В. Нестеров, А. А. Оскорбин // Строительные материалы. – 2019. – № 12. – С. 8-12.

113. Кручинин, Д. Ю., Фарафонтова, Е. П. Физическая химия стеклообразного состояния: учебное пособие / Д. Ю. Кручинин, Е. П. Фарафонтова; под ред. О. Б. Яковлева, А. А. Валеева – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. – 108 с.

114. Абросимова, Г. Е., Аронин, А. С., Холстина, Н. Н. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. Н. Холстина // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – №3. – С. 417-423.

115. Дмитриенко, А. О., Макушова, Г. Н., Пожаров, М. В. Теория рентгенофазового анализа: учебное пособие / А. О. Дмитриенко, Г. Н. Макушова, Пожаров, М. В. под ред. Д. Г. Черкасова. – Саратов, 2016 – 51 с.

116. Upshaw, M., Cai, C.S. Feasibility study of MK-based geopolymer binder for RAC applications: effects of silica fume and added CaO on compressive strength of mortar samples / M. Upshaw, C.S. Cai // *Case studies in construction materials*. – 2021. – V. 14. – № e00500.
117. Adeyemi, A. Durability and microstructural characteristics of alkali activated materials made with waste glass as precursor: a review / A. Adeyemi // *Cleaner materials*. – 2022. – V. 5. – № 100134.
118. Казьмина, О. В., Верещагин, В. И., Абияка, А. Н. Перспективы использования тонкодисперсных кварцевых песков в производстве пеностеклокристаллических материалов / О. В. Казьмина, В. И. Верещагин, А. Н. Абияка // *Стекло и керамика*. – 2008. – № 9. – С. 28-30.
119. Казьмина, О. В., Верещагин, В. И., Абияка, А. Н., Поплетнева, Ю. В. Оценка вязкости стекла и стеклокристаллической композиции в температурном интервале их вспенивания / О. В. Казьмина, В. И. Верещагин, А. Н. Абияка, Ю. В. Поплетнева // *Стекло и керамика*. – 2009. – № 7. – С. 6-9.
120. Горяйнов, К. Э., Горяйнова, С. К. Технология теплоизоляционных материалов и изделий: учебное пособие / К. Э. Горяйнов, С. К. Горяйнова. – М.: Стройиздат, 1982. – 376 с.
121. Казьмина, О. В., Верещагин, В. И., Семухин, Б. С. Структура и прочность пеностеклокристаллических материалов из низкотемпературного стеклогранулята / О. В. Казьмина, В. И. Верещагин, Семухин, Б. С. // *Физика и химия стекла*. – 2011. – Т. 37. – № 4. – С. 29-36.
122. Каменский, С. П. Перлиты. Свойства, технология и применение: учебное пособие / М.: Стройиздат, 1963. – 277 с.
123. Goltsman, V. M., Yatsenko, L. A., Goltsman, N. S. Production of foam glass materials from silicate raw materials by hydrate mechanism. / V. M. Goltsman, L. A. Yatsenko, N. S. Goltsman // *Solid state phenomena*. – 2020. – V. 299. – P. 293-298.
124. Manakova, N. K., Suvorava, O. V., Semushin, V. V. Physicochemical substantiation of obtaining porous glass materials from silica-containing raw materials. /

N. K. Manakova, O. V. Suvorava, V. V. Semushin // *Glass Physics and Chemistry*. – 2023. – V. 49. – N 2. – P. 193-198.

125. Торопов, Н. А., Барзаковский, В. П., Ланин, В. В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / Н. А. Торпов, В. П. Барзаковский, В. В. Ланин, Н. Н. Курцева, А. И. Бойкова; под ред. В. П. Барзаковского – СПб.: «Наука», 1972. – 448 с.

126. Tuttle O.F., Friedman I. Liquid immiscibility in the system $H_2O-Na_2O-SiO_2$ / O.F. Tuttle, I. Friedman // *Journal of the American chemical society*. – 1948. – V. 70. – № 3. – P. 919-926.

127. Friedman I. Immiscibility in the System $H_2O-Na_2O-SiO_2$ / I. Friedman // *Journal of the American chemical society*. – 1950. – V. 72. – № 10. – P. 4570-4574.

128. Григорьев, П. Н., Матвеев, М. А. Растворимое стекло (получение, свойства и применение): монография / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев – М.: Гос. Изд. По строительным материалам, 1956. – 442 с.

129. Бессмертный, В. С., Здоренко, Н. М., Минько, Н. И., Бондаренко, М. А., Воронцов, В. М., Черкасов, А. В., Макаров, А. В., Варфоломеева, С. В. Облицовочный строительный материал на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидом натрия / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, Н. И. Минько, М. А. Бондаренко, В. М. Воронцов, А. В. Черкасов, А. В. Макаров, С. В. Варфоломеева // *Стекло и керамика*. – 2023. – Т. 96. – № 5(1145). – С. 36-45.

130. Mohsin, H., Maron, S., Maurin, I., Burov, E. et al. Thermal behavior of waterglass: foaming and xerogel-to-glass evolution / H. Mohsin, S. Maron, I. Maurin, E. Burov, G. Tricot, L. Devys, E. Gouillart, T. Gacoin // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – V. 566. – № 120872.

131. Салей, А. А., Цыганков, Г. Г., Сигунов, А. А. и др. Термодинамический анализ высококремнеземистой области системы $Na_2O-SiO_2-H_2O$, характерной для искусственного песчаника / А. А. Салей, Г. Г. Цыганков, А. А. Сигунов, Ю. Ю. Нуштаев, Е. А. Бершадский // *Вісник НТУ «ХП»*. – 2008. – № 13. – С. 112-117.

132. Малашонок, И. Е., Баранникова, Т. И., Шостак, Л. М. Исследование особенностей состояния воды в неорганических кристаллогидратах методом инфракрасной спектроскопии / И. Е. Малашонок, Т. И. Баранникова, Л. М. Шостак // Труды БГТУ. Серия 3. Химия и технология неорганических веществ. – 2002. – № 10. – С. 20-24.

133. Юхневич, Г. В. Инфракрасная спектрометрия воды: монография / Г. В. Юхневич; подред. Л. А. Грибова. – М.: «Наука», 1973. – 209 с.

134. Сотиболдиев, Б. С. У., Гулямов, Б. Б. У., Рахмонов, Ж. А. У. и др. Синтез и характеристика гидрофобного кремнезема / Б. С. У. Сотиболдиев, Б. Б. У. Гулямов, Ж. А. У. Рахмонов, Н. Т. Каттаев, А. С. Боймирзаев, Х. И. Акбаров // *Universum: химия и биология*. – 2023. – № 10. – 1(112). – С. 63-66.

135. Смирнова, Н. Н., Чухланов, В. Ю. Инфракрасная спектроскопия в химии высокомолекулярных соединений: учебное пособие / Н. Н. Смирнова, В. Ю. Чухланов; Владим. Гос. Ун-т им. А. Г. И Н. Г. Столетовых. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2021. – 84 с.

136. Лазарев, А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов: монография / А. Н. Лазарев; подред. Я. С. Бобович. – СПб.: «Наука», 1968. – 348 с.

137. Логанина, В. И., Аверин, И. А., Мажитов, Е. Б. Состав полисикатного связующего для силикатных красок / В. И. Логанина, И. А. Аверин, Е. Б. Мажитов, А. А. Карманов // *Академический вестник УралНИИпроект РААСН*. – 2017. – №4 (35). – С. 69-72.

138. Мурашкевич, А. Н., Лавицкая, А. С., Баранникова, Т. И., Жарский, И. М. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов TiO_2-SiO_2 / А. Н. Мурашкевич, А. С. Лавицкая, Т. И. Баранникова, И. М. Жарский // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2008. – Т. 75. – № 5. – С. 724-728.

139. Efimov, A. M., Pogareva, V. G. IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: the nature of bands in the 1300 to 5000 cm^{-1} / A. M. Efimov, V. G. Pogareva // *Chemical geology*. – 2006. – V. 229. – № 1-3. – P. 198-217.

140. Нефедова, Т. Н., Томе, А. Г., Шретер, Ф. и др. Влияние структуры кремнезема на процесс его дегидратации / Т. Н. Нефедова, А. Г. Томе, Ф. Шретер, В. Ф. Селеменев, Ф. Ресснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17 – № 5. – С. 741-749.

141. Скачкова, В. К., Грачев, А. В., Шаулов, А. Ю., Берлин, А. А. Неорганические полимеры на основе силикатов натриевого жидкого стекла. Особенности поликонденсации силикатов / В. К. Скачкова, А. В. Грачев, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – № 9. – С. 78-82.

142. Лукашевич, О. Д., Лотов, В. А., Усова, Н. Т., Лукашевич, В. Н. Получение водостойких, прочных силикатных материалов на основе природного и техногенного сырья / О. Д. Лукашевич, В. А. Лотов, Н. Т. Усова, В. Н. Лукашевич // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 6(65). – С. 151-160.

143. Яценко, Е. А., Гольцман, Б. М., Косарев, А. С. и др. Синтез пеностекла с использованием шлаков и глицериновой порообразующей смеси / Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, А. С. Косарев и др. // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – № 2. – С. 199-205.

144. Гольцман, Б. М. Анализ вспенивающей активности различных видов порообразователей при синтезе пеностекла / Б. М. Гольцман, // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 12. – С. 173-179.

145. Яценко, Е. А., Гольцман, Б. М., Смолий, В. А. и др. Исследование возможности применения органических веществ как порообразователя при синтезе пеностекла / Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, В. А. Смолий и др. // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45. – № 2. – С. 189-195.

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

147. Минько, Н. И., Пучка, О. В., Степанова, М. Н., Вайсера, С. С. Теплоизоляционные стекломатериалы. Пеностекло: монография / Н. И. Минько, О. В. Пучка, М. Н. Степанова, С. С. Вайсера. – Белгород: Изд-во. БГТУ, 2016. – 263 с.
148. Соловьянова, И. П., Шабунин, С. Н. Теория волновых процессов акустические волны: учебное пособие / С. Н. Шабунин, И. П. Соловьева. – Екатеринбург: Изд-во: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 142 с.
149. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий: учебное пособие / Ю. П. Горлов. – М.: «Высшая школа», 1989. – 384 с.
150. Ксенофонтова, В. К., Левина, Е. А., Левин, С. В., Храмов, А. В. Влияние высокочастотного шума (4000 Гц) на показатели вариабельности сердечного ритма / В. К. Ксенофонтова, Е. А. Левина, С. В. Левин, А. В. Храмов // NOISE Theory and practice. – 2018. – V. 4. – № 3 (13). – С. 10-14.
151. Шашкеев, К. А., Шульдешов, Е. М., Попков, О. В. и др. Пористые звукопоглощающие материалы (обзор) / К. А. Шашкеев, Е. М. Шульдешов, О. В. Попков и др. // Труды ВИАМ. – 2016. – № 6(42). – С. 6.
152. Kogan, V. E., Zhadovskiy, I. T., Shakhparonova, T. S., Sopianina, D. O. Factors determining the nature of kinetics curves of oil absorption by phosphate glass based absorbents / V. E. Kogan, I. T. Zhadovskiy, T. S. Shakhparonova, D. O. Sopianina // International journal of mechanical engineering and technology. – 2018. – № 12. – V 9. – P. 1232-1239.
153. Kogan, V. E., Gafiullina, A. A., Zgonnik, P. V. Physical and chemical fundamentals of obtaining reusable oil sorbents based on low-alkali aluminoborosilicate glasses and regularities of oil absorption by them / V. E. Kogan, A. A. Gafiullina, P. V. Zgonnik // International journal of applied engineering research. – 2016. – V. 11. – № 9. – P. 6155-6159.
154. Коган, В. Е., Згонник, П. В., Шахпаронова, Т. С., Богатенко, Д. О. Рецептурно-технологические параметры получения нефтесорбентов на основе электровакуумного стекла С95-2 и закономерности сорбции ими нефти / В. Е.

Коган, П. В. Згонник, Т. С. Шахпаронова, Д. О. Богатенко // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 4. – С. 146-149.

155. Kogan, V. E., Zgonnik, P. V., Gafiullina, A. A. Laboratory studies of oil and oil products sorbents production possibility based on low-alkali alumoborosilicate glasses / V. E. Kogan, P. V. Zgonnik, A. A. Gafiullina // Neftyanoe khozyaystvo - oil industry. – 2015. – № 8. – P. 125-127.

156. Kogan, V. E., Chernyaev, V. A., Kovina, D. O., Zgonnik, P. V. Foam glass and polymer materials: effective oil sorbents / Glass and ceramics. – 2014. – V. 70. – № 11. – P. 425. – 428.

157. Иванова, М. А., Чикина, Н. С., Зенитова, Л. А. Ликвидация нефтяных загрязнений / М. А. Иванова, Н. С. Чикина, Л. А. Зенитова // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29. – № 3. – С. 1-12.

158. Артюх, Е. А., Мазур, А. С., Украинцева, Т. В., Костюк, Л. В. Перспективы применения биосорбентов для очистки водоемов при ликвидации аварийных разливов нефти / Е. А. Артюх, А. С. Мазур, Т. В. Украинцева, Л. В. Костюк // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2014. – № 26(52). – С. 58-66.

159. Малышкина, Е. С. Классификация сорбентов, используемых в технологиях очистки сточных вод от нефтепродуктов / Е. С. Малышкина // Градостроительство и архитектура. – 2020. – Т. 10. – № 3(40). – С. 26-34.

160. Каменщиков, Ф. А., Богомольный, Е. И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта: монография / Ф. А. Каменщиков, Е. И. Богомольный. М.: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2006. – 268 с.

161. РД.52.24.495-2017. Водородный показатель вод. Методика измерений потенциометрическим методом. – Ростов-на-Дону.: Росгидромет, 2017. – с. 17.

162. Ягафарова, Г. Г., Насырова, Л. А., Шахова, Ф. А. и др. Инженерная экология в нефтегазовом комплексе: учебное пособие / Г. Г. Ягафарова, Л. А. Насырова, Ф. А. Шахова, С. В. Балакирева и др. под ред. Маллябаева М. И. – Уфа: Уфимский ГНТУ, 2010 – 384 с.

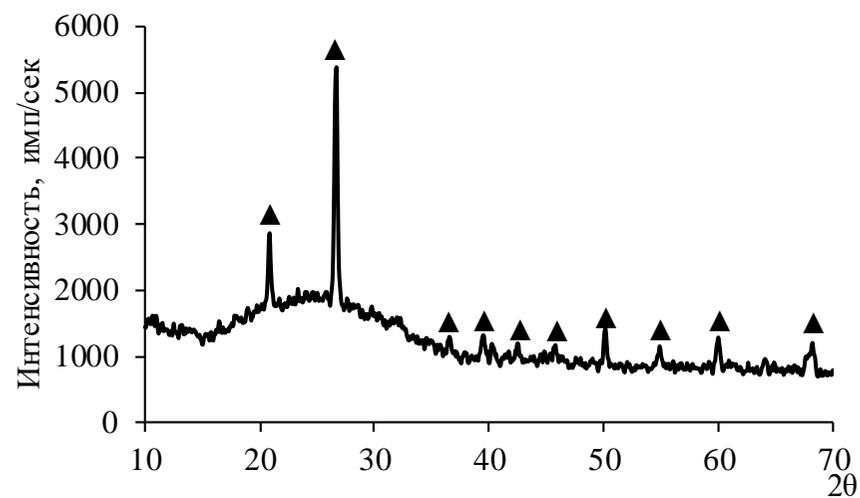
163. Мерициди, И. А. Производство нефтяных сорбентов на месте аварии как эффективный способ сокращения затрат на ликвидацию разливов нефти и нефтепродуктов / И. А. Мерициди // Территория нефтегаз. – 2017. – № 11. – С. 70-77.

164. Skirdin, K. V., Kazmina, O. V. An Analysis of oil sorbents: types, characteristics, and effectiveness / K. V. Skirdin, O. V. Kazmina // Petroleum Chemistry. – 2022. – V. 62. – № 10. – P. 1139-1153.

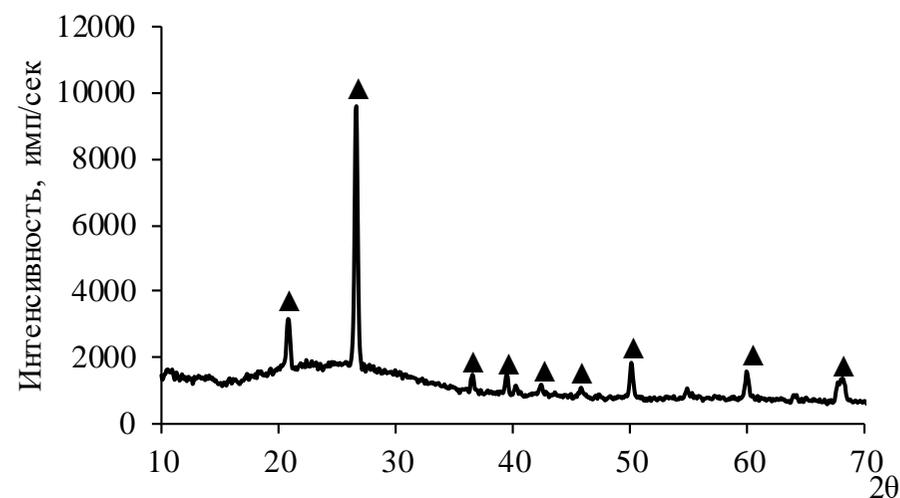
ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

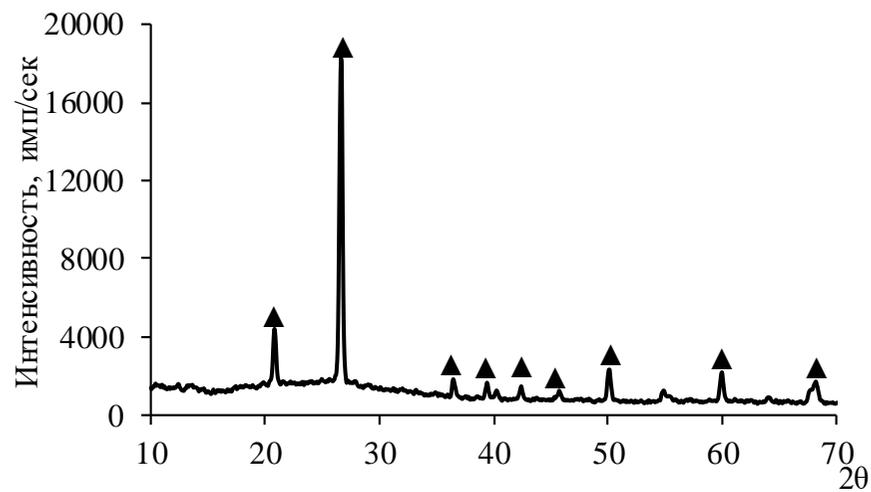
диффрактограммы образцов стеклопорошка с маршалитом



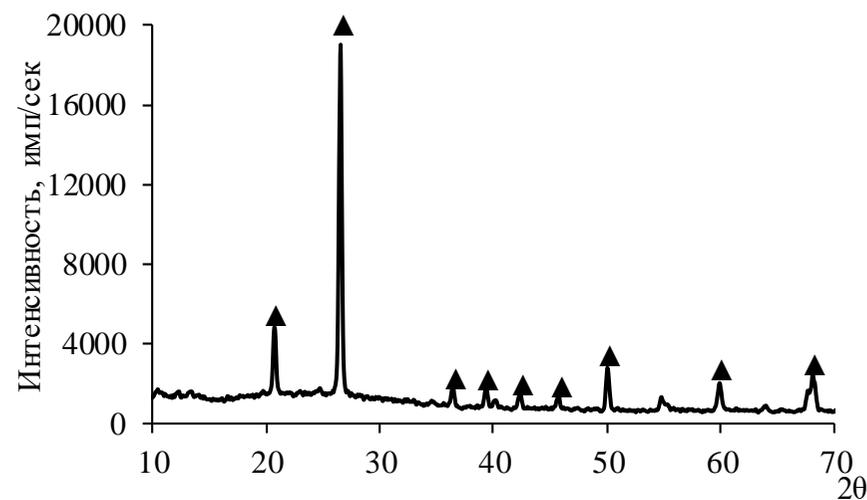
1



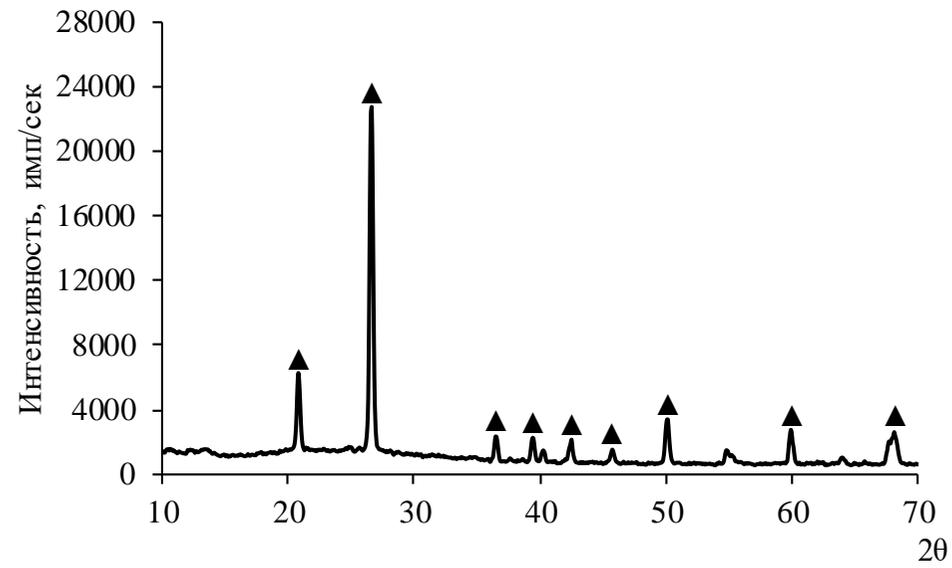
2



3



4



5

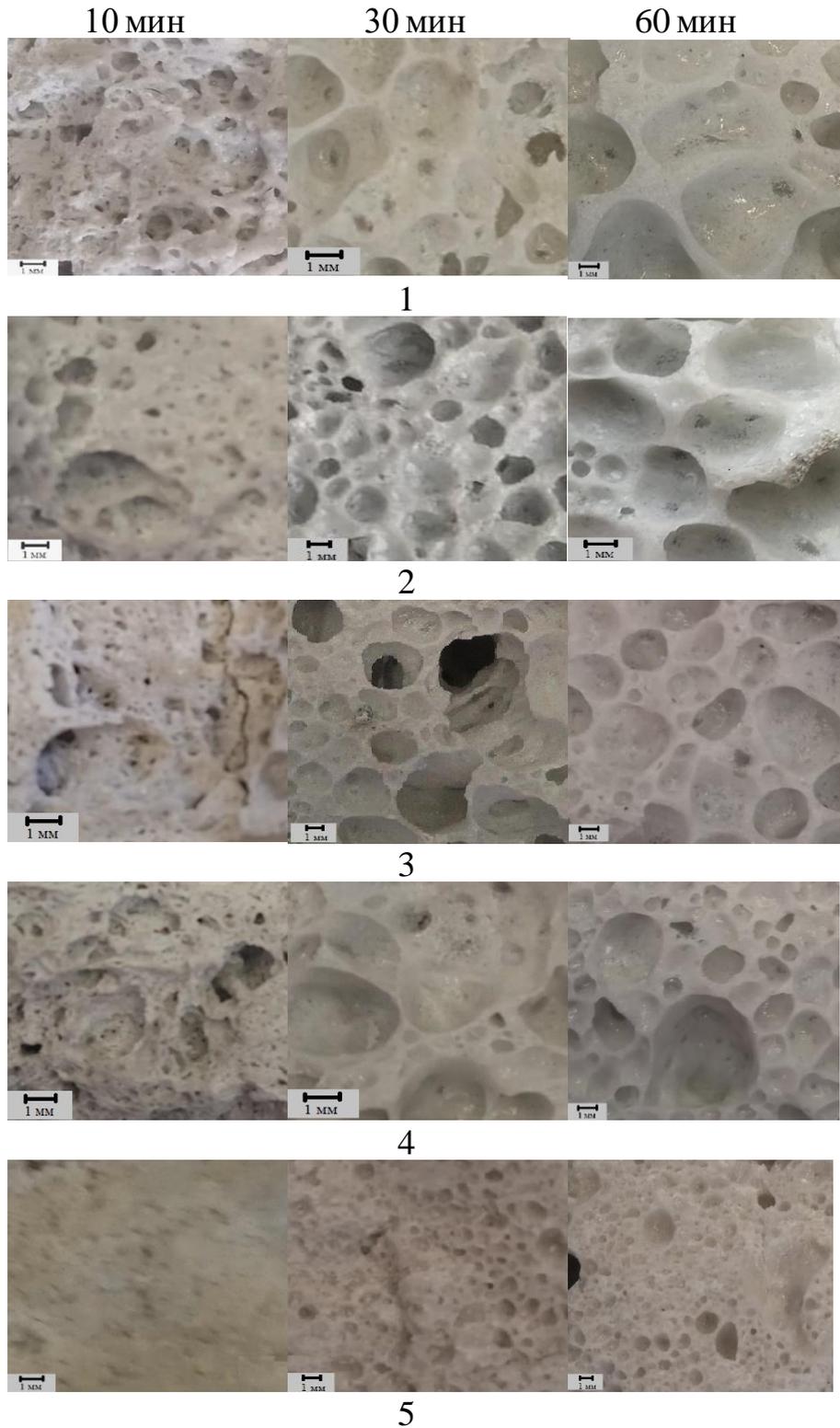
Рисунок А.1 – Дифрактограмма образцов стеклопорошка с добавкой маршалита в количестве, мас. %:

1 – 10%; 2 – 20%; 3 – 30%; 4 – 40%; 5 – 50%

▲ - кварц

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

фотографии пористой структуры стеклокомпозита на основе маршалита



*Рисунок Б.1 – Фотографии микроструктуры образцов в зависимости от времени вспенивания при 850 °С с различным соотношением SiO_2/Na_2O :
1 – 2,3; 2 – 2,8; 3 – 3,5; 4 – 4,3; 5 – 5,7*

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(справочное)

рассчитанный фазовый состав композиций

Таблица В1 – Рассчитанный фазовый состав композиций исследуемых составов при различных температурах

№ состава	SiO ₂ /Na ₂ O	Концентрация NaOH, мас. %	Вещественный состав по диаграмме при температурах	
			250 °С	300 °С
МК-1.1, МК-1.4, МК-1.7	4,3	60,0	SiO ₂ + Na ₂ Si ₂ O ₅ + жид. D	SiO ₂ + Na ₂ Si ₂ O ₅ + жид. D
МК-1.2, МК-1.5, МК-1.8		50,0	SiO ₂ + Na ₂ Si ₂ O ₅ + жид. D	SiO ₂ + жид. C – D
МК-1.3, МК-1.6, МК-1.9		40,0	SiO ₂ + жид. C – D	SiO ₂ + жид. A + C
МК-2.1, МК-2.4, МК-2.7	5,7	60,0	SiO ₂ + Na ₂ Si ₂ O ₅ + жид. D	SiO ₂ + Na ₂ Si ₂ O ₅ + жид. D
МК-2.2, МК-2.5, МК-2.8		50,0	SiO ₂ + Na ₂ Si ₂ O ₅ + жид. D	SiO ₂ + жид. C – D
МК-2.3, МК-2.6, МК-2.9		40,0	SiO ₂ + жид. C – D	SiO ₂ + жид. A + C
МК-3.1, МК-3.4, МК-3.7	7,3	50,0	SiO ₂ + Na ₂ Si ₂ O ₅ + жид. D	SiO ₂ + жид. C – D
МК-3.2, МК-3.5, МК-3.8		40,0	SiO ₂ + жид. C – D	SiO ₂ + жид. A + C
МК-3.3, МК-3.6, МК-3.9		30,0	SiO ₂ + жид. A + C	SiO ₂ + жид. A + C

Примечание: Жид. А, С, D, Е – растворы, составы которых зависят от температуры согласно диаграммам (рисунок 3.19). Растворы переменного состава обозначаются через «-», например: «С–D» т.е. раствор, состав которого варьируется от раствора С до раствора D.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(справочное)

**дифрактограмма стеклокомпозита на основе маршалита с добавкой
микрокремнезема**

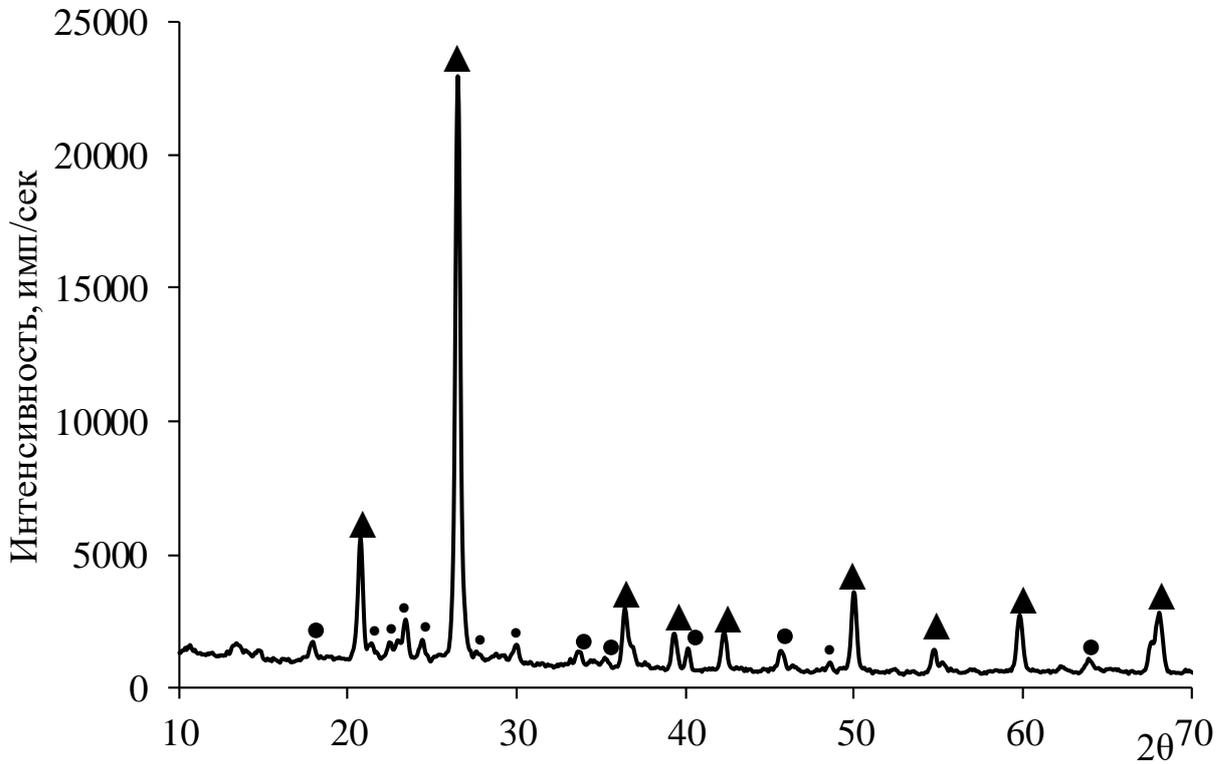


Рисунок Г.1 – Дифрактограмма образца с $SiO_2/Na_2O=5,7$, содержанием микрокремнезема 30 мас.% и концентрации раствора NaOH 60 мас.% термообработанной при 700 °С:

▲ - кварц; • - дисиликат натрия ($Na_2O \cdot 2SiO_2$)

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(справочное)

дифрактограмма стеклокомпозита с добавкой оксида кальция

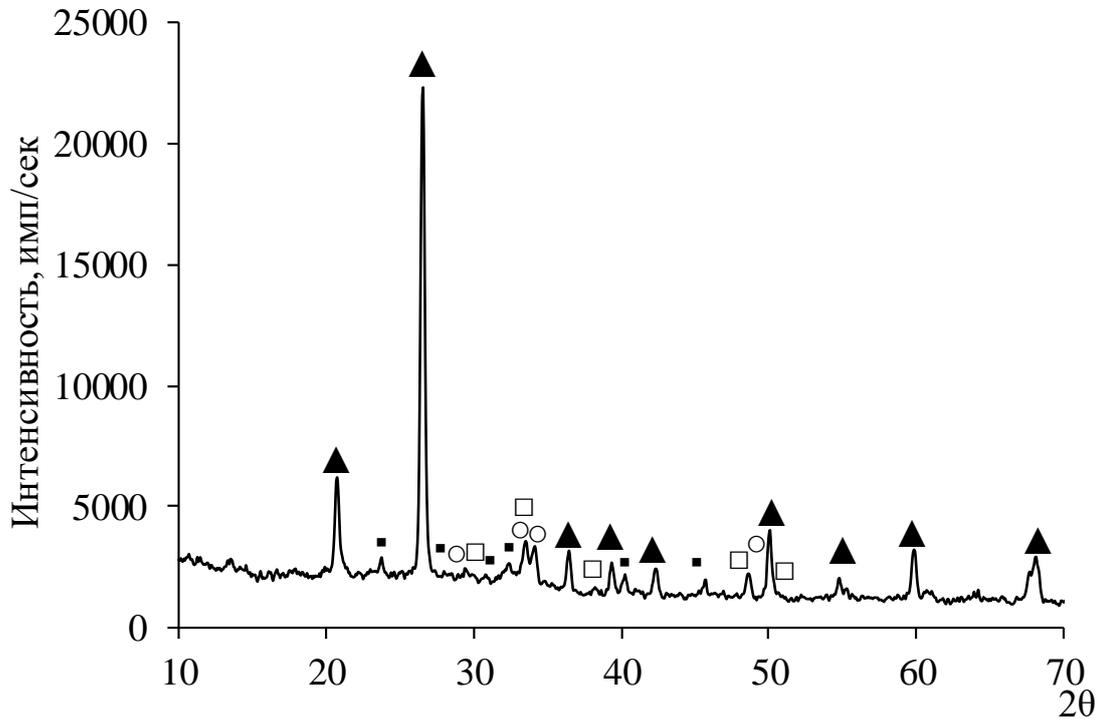


Рисунок Д.1 – Дифрактограмма образца, полученного при 850°С с выдержкой 30 минут, с отношением $SiO_2/Na_2O = 5,7$; на основе маршалита с добавкой микрокремнезема 30 мас.%, 60 мас. % раствором $NaOH$, с добавкой 10 мас.% CaO :

▲ – кварц; □ – CaO ; ■ – волластонитовая фаза; ○ – CaO