

На правах рукописи



Яценко Любовь Александровна

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМИ-
СТЫХ ПОРОД И КОМПЛЕКСНОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новочеркасск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Научный руководитель	кандидат технических наук, доцент Гольцман Борис Михайлович
Официальные оппоненты:	Пучка Олег Владимирович доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», заведующий кафедрой «Стандартизация и управление качеством» Клименко Наталия Николаевна кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доцент кафедры химической технологии стекла и сталлов
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования « Донской государственный технический университет »

Защита состоится 15 февраля 2023 года в 15.30 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/file/5195>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 202 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.383.02,
кандидат технических наук, доцент



Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Вследствие повсеместного роста скорости строительства и ужесточения требований относительно строительных конструкций и материалов, особенно актуальными становятся поиск нового сырья и создание новых технологий негорючих высокоэффективных теплоизоляционных материалов, обладающих обширным спектром применения и длительным сроком эксплуатации. Пористые силикатные материалы, в свою очередь, соответствуют всем перечисленным требованиям, а именно: характеризуются низкой теплопроводностью, устойчивостью к значительному перечню биологических и химических реакций, температурным колебаниям, а также долговечностью.

Актуальной проблемой, препятствующей распространению пористых силикатных материалов, для регионов Сибири и Дальнего Востока является дефицит стеклобоя – основного сырья для их производства. Перспективным решением данной нехватки является использование в качестве главного компонента недефицитного аморфного кремнеземсодержащего сырья различного происхождения и современных способов вспенивания, обеспечивающих сохранение энергоэффективности технологии. Благодаря этому обеспечивается снижение стоимости на получаемую продукцию и ее экологическая безопасность. Таким образом, интерес представляет разработка технологии и состава теплоизоляционного пористого силикатного материала на основе аморфных кремнеземсодержащих пород с применением смесей порообразователей (гидратной (геополимерной) вспенивающей смеси) и модифицирующих добавок (плавней), а также исследования физико-химических процессов, происходящих при его высокотемпературном синтезе и их влияние на свойства и формирование пористой структуры.

Работа выполнена в рамках реализации проекта по соглашению о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации № 075-15-2022-1111 «Углеродно-нейтральные технологии рециклинга крупнотоннажных отходов топливной энергетики с получением функциональных геополимерных материалов».

Степень разработанности темы исследования. Исследования в области разработки технологий пористых силикатных материалов проводятся научными коллективами: Национального исследовательского Томского политехнического университета (В.И. Верещагин, О.В. Казьмина) – двухстадийная технология синтеза; Пермского национального исследовательского политехнического университета (А.А. Кетов, Я.И. Вайсман) – одностадийный синтез, гидратный механизм газообразования; Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (Н.И. Минько, В.С. Бессмертный, О.В. Пучка) – технология пено-стекла с защитно-декоративными покрытиями; Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления (Д.Р. Дамдинова, Н.Н. Анчилов) – технология геополимерного синтеза; Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (Е.А. Яценко, Б.М. Гольцман) – синтез на основе техногенного и природного сырья, а также другие группы ученых. Исследований в области одностадийной технологии производства пори-

стых силикатных материалов на основе природного сырья с совместным использованием гидратного вспенивания, органических порообразователей и добавок плавней ранее не проводилось.

Цели и задачи: разработка энергоэффективной углеродно-нейтральной технологии пористых силикатных материалов на основе природных аморфных кремнеземистых пород по одностадийному гидратному (геополимерному) методу.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- исследование химического, минералогического и фазового составов, используемых аморфных кремнеземистых пород, а также их склонности к вспениванию при термической обработке;
- подбор оптимального порообразователя для вспенивания кремнеземистого сырья по одностадийному методу;
- разработка оптимальных составов и технологии пористых силикатных материалов на основе природных аморфных кремнеземистых пород с применением выбранного порообразователя и модифицирующих добавок;
- исследование физико-химических процессов, происходящих при термической обработке материала на основе оптимальных составов;
- разработка и апробация компьютерной программы, моделирующей процесс вспенивания в силикатном материале.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что при использовании двухкомпонентной сырьевой смеси на основе диатомита и щелочи добавка глицерина обеспечивает формирование равномерной структуры пористого силикатного материала с размером пор в пределах от 500 до 900 мкм за счет разложения глицерина в диапазоне температур самовоспламенения 350–400 °С с выделением порообразующих газов и образованием на стенках пор остаточного пироуглерода, выполняющего роль поверхностно-активного вещества и стабилизирующего пористую структуру, что в итоге ведет к снижению плотности от 309 до 197 кг/м³.

2. Установлены закономерности влияния смеси плавней на снижение температур плавления и вспенивания, заключающиеся в: а) деполимеризации кремний-кислородного каркаса за счет Na₂O; б) замещении тетраэдров [SiO₄]⁴⁻ на тетраэдры [BO₄]⁵⁻ за счет В₂O₃; в) повышении подвижности крупных высокополимеризованных ассоциатов за счет NaF, включающем концентрирование ионов Na⁺ и F⁻ в низкополимеризованной микрофазе и резкое понижение ее вязкости, что подтверждается наличием кристаллической фазы виллиомита NaF в синтезированном материале.

3. Разработана динамическая имитационная модель формирования пористой структуры силикатных материалов при высокотемпературном синтезе, учитывающая состав сырьевой смеси и параметры технологического процесса на основе пошагового моделирования процессов порообразования с использованием численных методов расчета и экспериментальных данных плотностей и диаметров пор.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Получены новые данные о физико-химических процессах, происходящих при вспенивании пористых силикатных материалов при использовании гидратной

вспенивающей смеси на основе раствора гидроксида натрия и процессах формирования микро- и макроструктуры пористого силикатного материала при введении в исходную композицию до 80 мас. % диатомита, а также установлении влияния температурно-временного режима, сырьевых компонентов и модифицирующих добавок на структуру и свойства пористых силикатных материалов.

2. Разработан оптимальный состав шихты для производства пористых силикатных материалов на основе природного кремнеземистого сырья, мас. %: диатомит – 80; NaOH – 20, а также сверх 100: NaF – 1; бура – 4, глицерин – 5, позволяющий получить материал с плотностью 199 кг/м³.

3. Разработан режим производства гранул на основе пористого силикатного материала, экспериментально определены основные физико-механические свойства: истинная плотность 199 кг/м³; насыпная плотность 163 кг/м³; водопоглощение 4,3 мас. %; предел прочности при сдавливании в цилиндре 1,2 МПа; коэффициент теплопроводности 0,06 Вт/(м·К); пористость 91 %.

4. Посредством математического моделирования разработана оригинальная программа, позволяющая осуществить визуализацию процесса порообразования в режиме реального времени в зависимости от состава шихты и температурного режима вспенивания, что позволяет осуществлять планирование проведения необходимых лабораторных исследований, таким образом уменьшив материальные и временные затраты на реализацию исследовательских работ.

5. Разработаны основные этапы технологии и аппаратурно-технологическая схема производства гранулированных пористых силикатных изделий, проведена оценка экономической эффективности технологии, подтвердившая окупаемость производства и конкурентоспособность продукции.

Методология и методы исследования. В качестве основной методологии исследования применялась теория высокотемпературного порообразования в пластичных массах, описывающая ряд физико-химических процессов, происходящих при нагревании шихт из силикатного сырья и порообразователя. Изучение процессов размягчения и вспенивания пористых силикатных материалов, изменения их фазового состава, микро- и макроструктуры, а также их свойств выполнялось посредством следующих **методов**: рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия и испытания согласно соответствующим государственным стандартам.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности формирования пористой структуры при использовании двухкомпонентной сырьевой смеси на основе диатомита и щелочи с добавкой глицерина, роль компонентов смеси в процессе формирования пор;
- закономерности влияния плавней на вязкость расплава, заключающиеся в деполимеризации силикатной решетки за счет Na₂O, замещении тетраэдров [SiO₄]⁴⁻ на тетраэдры [BO₄]⁵⁻ за счет В₂O₃, снижении вязкости расплава ионами Na⁺ и F⁻;
- авторская программа визуализации процесса образования пор при высокотемпературном синтезе пористых силикатных материалов в режиме реального времени.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается комплексом стандартных методик и современных физико-химических методов исследования,

которые регламентированы государственными стандартами, а также воспроизводимостью результатов экспериментов. Результаты научной работы представлены на международных, всероссийских и региональных конференциях: Международная мультидисциплинарная конференция по промышленному инжинирингу и современным технологиям Far East Con, г. Владивосток, 2018-2019 гг.; 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference JTACC 2019, Венгрия, г. Будапешт, 2019 г.; 5th International Conference on Industrial Engineering (ICIE), г. Сочи, 2019 г.; региональная научно-техническая конференция (конкурс научно-технических работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области «Студенческая научная весна», г. Новочеркасск, 2019-2020 гг.; V Национальная конференция профессорско-преподавательского состава и научных работников «Результаты исследований - 2020», г. Новочеркасск, 2020 г.

Некоторые результаты диссертационной работы получены в рамках проектов Российского научного фонда № 18-19-00455 (2018-2020 гг.); № 19-79-00015 (2019-2021 гг.).

Результаты исследований внедрены в учебный процесс ЮРГПУ(НПИ) при чтении курсов «Теоретические основы моделирования новых материалов», «Специальные материалы будущего». Проведена опытно-промышленная апробация разработанной технологии гранулированного пористого силикатного материала в условиях ООО ИТЦ «ДонЭнергоМаш».

Основные результаты изысканий опубликованы в 15 работах, включающих 4 публикации в рецензируемых журналах из списка ВАК РФ, а также 9 статей в журналах, индексируемых в БД Scopus и WoS, 1 свидетельство о регистрации ПрЭВМ № 2018613862, 1 патент РФ на изобретение № 2751525.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического описания литературных источников и приложений. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, включающего 40 таблиц, 49 рисунков, список литературы из 144 наименований и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, кратко сформулированы цель и задачи работы, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследований, описана апробация и внедрение полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (Современное состояние и перспективы развития технологии пористых силикатных материалов) описаны аморфные и частично кристаллические кремнеземсодержащие породы, перспективные для замены стекла при производстве пористых силикатных материалов. Установлено, что по своему составу и структуре наиболее оптимальными являются диатомиты и опоки. Рассмотрены особенности различных способов вспенивания силикатных материалов. Установлена возможность применения модифицирующих добавок для повышения энергоэффективности и формирования структуры с заданными характеристиками в технологии пористых материалов, выбраны наиболее перспективные порообразователи (глицерин, карбонат кальция, гидроксид натрия) и плавни (тетраборат натрия,

фторид натрия). Описаны основные мировые и отечественные разработки в области технологии пористых силикатных материалов. Описаны достигнутые научно-практические результаты на предприятиях РФ («Пеноситал», «Компания «СТЭС-Владимир», «АйСиЭмГласс Калуга» и пр.) и на зарубежных предприятиях (Pittsburgh Corning и пр.). По результатам анализа сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе (Методика проведения исследований и характеристики применяемых материалов) приведена методология исследований, описаны основные характеристики используемых сырьевых материалов, а также технологические этапы производства образцов пористых силикатных материалов с применением диатомита Черногоярского месторождения (таблица 1), представленные на рисунке 1.

Таблица 1 – Химический состав диатомита Черногоярского месторождения

Материал	Содержание, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	п.п.п
Диатомит Черногоярского месторождения	76,19	6,76	3,54	1,04	0,92	11,55

Исследования структуры и свойств образцов из пористых силикатных материалов выполнялись согласно стандартным методикам в соответствии с действующими государственными стандартами и с помощью комплекса современных физико-химических методов исследования: оптическая и электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

В третьей главе (Разработка составов и технологических условий синтеза пористых силикатных материалов на основе аморфных кремнеземистых пород) представлены исследования по влиянию соотношения исходных сырьевых материалов и технологических параметров производства на структуру и свойства пористых силикатных материалов.

В первую очередь, была рассмотрена применимость порообразователя, используемого на предприятиях по производству пеностекла. Для этого был разработан ряд составов серии 1 (таблица 2), в которых проводилась поэтапная замена стеклобоя на диатомит. Вспенивание образцов производилось при температурах: 800, 850, 900 °С.

Таблица 2 – Шихтовые составы с использованием стеклобоя и порообразующей смеси

Материал	Количество, мас. %, в составе №				
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Диатомит	20	40	60	80	100
Стеклобой	80	60	40	20	0
Порообразующая смесь, сверх 100	10	10	10	10	10

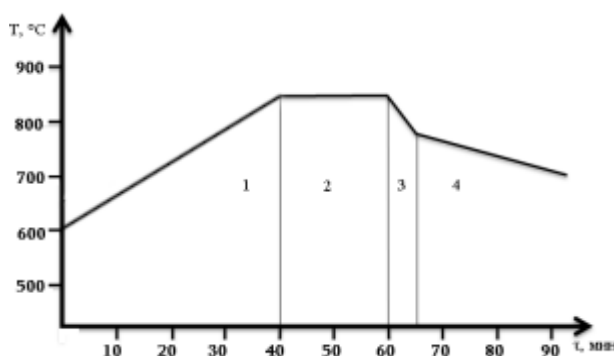


Рисунок 1 – Температурно-временной режим производства пористых силикатных материалов: 1 – нагрев; 2 – вспенивание; 3 – резкое охлаждение (фиксация структуры); 4 – медленное охлаждение (отжиг)

Установлено, что при использовании порообразующей смеси, мас. %: жидкое стекло – 4, глицерин – 3, вода – 3, получение пористого силикатного материала возможно при следующем сырьевом составе, мас. %: диатомит – 20; стеклобой БТ-1 – 80, порообразующая смесь – 10 (сверх 100), что позволяет получить материал с плотностью около 210 кг/м³. При большем количестве диатомита вспенивание резко ухудшается.

Вследствие этого, была рассмотрена возможность порообразования с применением других методов: с использованием 1М раствора гидроксида натрия (NaOH) и карбоната кальция (CaCO₃). Был разработан ряд составов серии 2 (таблица 3). Установлено, что применение CaCO₃ и 1М раствор NaOH позволяют получить пористую структуру, но плотность материала при этом не опускается ниже 500 кг/м³.

Таблица 3 – Шихтовые составы с использованием 1М раствора гидроксида натрия

Материал	Количество материала, мас. %, в составе, №								
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
Диатомит	60	80	100	60	80	100	60	80	100
Стеклобой	40	20	0	40	20	0	40	20	0
CaCO ₃ , сверх 100	-	-	-	10	10	10	10	10	10
NaOH (1М раствор), сверх 100	10	10	10	-	-	-	10	10	10

Поскольку введение в шихту водного раствора гидроксида натрия (серия 2) не привело к существенному вспениванию, был разработан ряд составов серии 3 (таблица 4) с использованием сухого гидроксида натрия, а также рассмотрена эффективность введения в шихту дополнительных порообразующих веществ.

Таблица 4 – Шихтовые составы с использованием сухого гидроксида натрия

Материал	Количество материала, мас. %, в составе, №							
	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
Диатомит	80	80	80	80	80	80	80	90
Гидроксид натрия (NaOH)	20	20	20	20	20	20	20	10
Глицерин, сверх 100	-	5	-	-	-	-	-	-
Порообразующая смесь, сверх 100	-	-	10	-	-	-	-	-
CaCO ₃ , сверх 100	-	-	-	1	3	5	10	-

С целью повышения ресурсоэффективности технологии была применена двухкомпонентная шихта «диатомит – гидроксид натрия (NaOH)». Порошок диатомита подвергался предварительной сушке во избежание блокирования раствора гидроксида натрия на поверхности гранулы при пропитке, добавление к диатомиту едкого натрия осуществлялось в виде раствора. Для растворения NaOH, интенсификации взаимодействия его с диатомитом и гомогенизации продуктов реакции в шихту вводилась вода в количестве 15 мас. % сверх 100, после чего шихта выдерживалась при температуре 50 °С в течение 2 часов. Вспенивание проводилось согласно температурно-временному режиму производства пористых силикатных материалов, представленному на рисунке 1 при температуре 800, 850 и 900 °С. Плотность и пористость полученных образцов представлена в таблице 5.

Таблица 5 – Плотность и пористость образцов с применением порошка NaOH

№ состава	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
Температура вспенивания 800 °С								
Плотность, кг/м ³	495	385	286	380	649	619	596	1134
Пористость, %	77,5	82,5	87	82,73	70,5	71,86	72,91	48,46
Температура вспенивания 850 °С								
Плотность, кг/м ³	309	197	251	329	407	451	518	1076
Пористость, %	85,96	91,05	88,59	85,05	81,5	79,5	76,46	51,09
Температура вспенивания 900 °С								
Плотность, кг/м ³	375	273	294	372	447	398	536	1373
Пористость, %	82,96	87,59	86,64	83,09	79,68	81,91	75,64	37,59

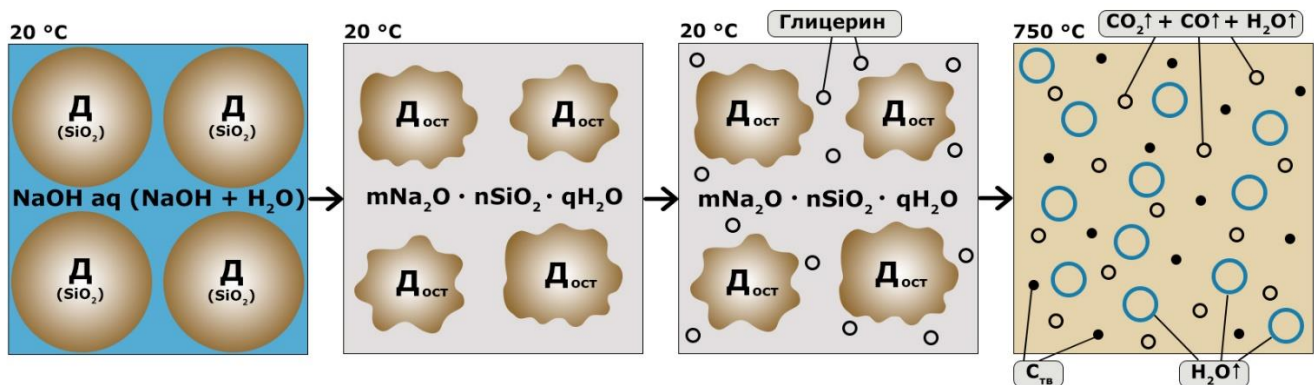


Рисунок 2 – Схема вспенивания диатомита по гидратному методу

Вспенивание диатомита по гидратному методу (рисунок 2) с применением раствора щелочи ведет к активному порообразованию за счет паров воды с формированием пористости смешанного типа; при повышении температуры до 900 °С наблюдается повышение плотности образцов всех составов, что связано с оседанием пены под собственным весом из-за чрезмерного снижения вязкости смеси; дополнительное введение глицерина и порообразующей смеси ведет к снижению плотности до 200-250 кг/м³, оказывает положительное влияние на стабильность пены, поры закрытые.

Исходя из полученных результатов, оптимальным составом для синтеза пористых силикатных материалов является состав, мас. %: диатомит – 80; гидроксид натрия – 20; вода – 15 (сверх 100); глицерин – 5 (сверх 100). Оптимальная температура вспенивания – 850 °С. При использовании данных параметров возможно получить материал плотностью 197 кг/м³.

Для интенсификации процессов спекания и плавления были разработаны составы серии 4, дополнительно содержащие добавки-плавни (таблица 6). Вспенивание производилось в температурном диапазоне 750-850 °С. Установлено, что NaF является весьма активным плавнем, что сужает температурный диапазон вспенивания и усложняет технологию. Бура позволяет снизить температуру вспенивания и обладает более широким диапазоном рабочих температур, что делает ее более перспективным плавнем.

Таблица 6 – Шихтовые составы с использованием буры и фторида натрия

Материал	Количество, мас. %, в составе, №			
	4.1	4.2	4.3	4.4
Диатомит	80	80	80	80
Гидроксид натрия (NaOH)	20	20	20	20
Фторид натрия (NaF), сверх 100	5	10	-	-
Бура (тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), сверх 100	-	-	5	10

Для исследования влияния соотношения плавней в смеси « $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaF}$ » разработан ряд составов серии 5 (таблица 7). Температурный диапазон вспенивания 700-800 °С. Установлено, что оптимальным соотношением является « $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{NaF}$ » = «8:2», а оптимальной температурой вспенивания – 750 °С, что позволяет получить материал с плотностью 220 кг/м³.

Таблица 7 – Шихтовые составы с использованием смеси плавней « $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaF}$ »

Материал	Количество, мас. %, в составе, №					
	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6
Диатомит	80	80	80	80	80	80
Гидроксид натрия (NaOH)	20	20	20	20	20	20
Фторид натрия (NaF), сверх 100	0	2	4	6	8	0
Бура (тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), сверх 100	10	8	6	4	2	10

Для исследования влияния количества смеси плавней были разработаны шихтовые составы серии 6 (таблица 8), в которых варьировалось соотношение плавней «8:2». Термическая обработка проводилась при температурах 700, 750, 800 °С. Внутренняя структура синтезированных образцов представлена на рисунке 3, а их плотность – на рисунке 4.

Таблица 8 – Шихтовые составы с применением различного количества смеси плавней «8:2»

Материал	Количество, мас. %, в составе, №				
	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5
Диатомит	80	80	80	80	80
Гидроксид натрия (NaOH)	20	20	20	20	20
Фторид натрия (NaF), сверх 100	0,4	0,8	1,2	1,6	2
Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), сверх 100	1,6	3,2	4,8	6,4	8

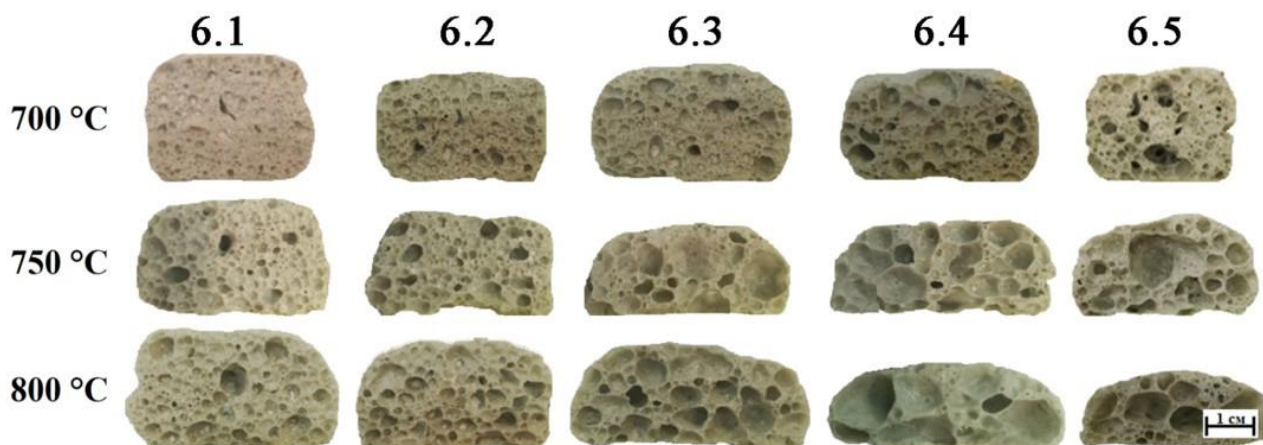


Рисунок 3 – Внутренняя структура образцов серии 6

Из полученных данных видно, что при низких содержаниях смеси плавней снижение плотности образцов идет постепенно, и уже при 4 мас. % смеси появляется «перегиб» на рисунке 4, указывающий на то, что оптимальная для вспенивания вязкость достигается при 750 °С, а при дальнейшем нагреве начинается оседание пены. С увеличением количества плавней данный «перегиб» увеличивается из-за более интенсивного снижения вязкости. Это также приводит к слиянию пор в более крупные, что снижает прочность материала. Оптимальным было выбрано количество смеси плавней, равное 4 мас. %, что соответствует следующему составу шихты, мас. %: диатомит – 80, NaOH – 20, NaF – 0,8 (сверх 100), бура – 3,2 (сверх 100).

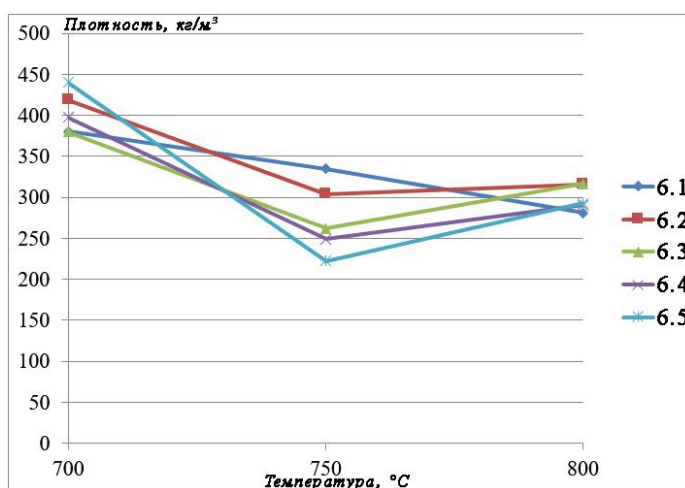


Рисунок 4 – Плотность образцов при различном содержании смеси плавней

При помощи метода планирования эксперимента была произведена оптимизация состава и режима синтеза пористого силикатного материала. Технологические параметры синтезированного материала представляют собой: количество смеси плавней, равное 5 мас. %, что соответствует следующему составу шихты, мас. %: диатомит – 80, NaOH – 20, NaF – 1 (сверх 100), бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – 4 (сверх 100), глицерин – 5 (сверх 100), температура вспенивания T – 740 °С, продолжительность вспенивания t – 20 минут.

В четвертой главе (Изучение физико-химических процессов происходящих при синтезе пористых силикатных материалов и их влияние на структуру и свойства синтезируемых материалов) определены основные физико-химические свойства образцов пористых силикатных материалов, а также представлены результаты исследования закономерностей физико-химических процессов, происходящих при термической обработке шихт оптимальных составов.

На основании установленных ранее закономерностей влияния компонентов шихты на процесс структурообразования, для детального исследования процессов, происходящих при синтезе пористых силикатных материалов оптимального состава, были разработаны пять модельных составов (таблица 9, рисунок 5). Плотность образцов, синтезированных при температурах 800, 850, 900 °С, представлена в таблице 5. Показано, что NaOH одновременно выполняет роль и порообразователя, и плавня, так как составы М2, М3, М5, содержащие NaOH существенно отличаются по микроструктуре от составов М1, М4, не вспененных и более тугоплавких.

Для чистого диатомита (состав М1) температуры ниже 900 °С недостаточно для спекания и, тем более, плавления. Это подтверждается как цветом образца, так и рыхлой структурой. Плотность состава М1 при температурах 800, 850 °С соответствует плотности неспеченного образца, и лишь при температуре 900 °С начинает увеличиваться, что указывает на начало процесса спекания.

Таблица 9 – Шихтовый состав и плотность синтезированных образцов

Состав	Содержание компонента, мас. %				Плотность состава, кг/м ³ , при температуре, °С		
	Диатомит	NaOH	Глицерин (сверх 100)	NaF (сверх 100)	800	850	900
M1	100	-		-	1290	1268	1316
M2	80	20		-	495	309	375
M3	80	20	5	-	385	197	273
M4	100	-		5	1349	1320	1262
M5	80	20		5	473	756	Полное расплавление

Введение гидроксида натрия (состав M2) приводит к существенному снижению вязкости образца, а высвобождение химически связанной воды ведет к вспениванию массы. За счет увеличения давления газов и снижения вязкости плотность снижается с 495 кг/м³ (при 800 °С) до 309 кг/м³ (при 850 °С), а дальнейшее снижение вязкости при 900 °С ведет к увеличению плотности до 375 кг/м³ за счет оседания пены под собственным весом.

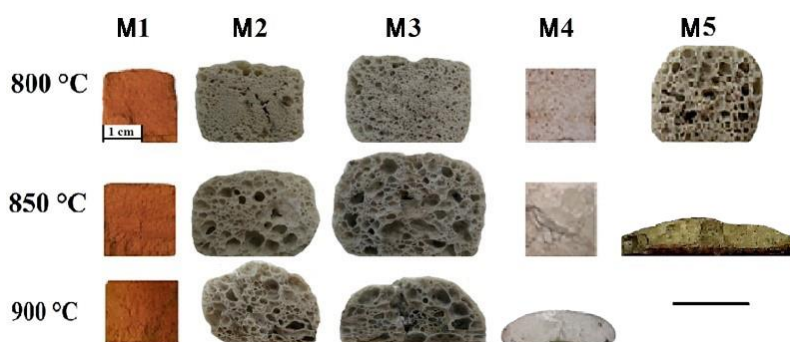


Рисунок 5 – Внутренняя структура модельных составов

При введении глицерина (состав M3) цвет образцов смещается от бежевого к серому. Это связано с термическим разложением глицерина и образованием небольшого количества углерода, окрашивающего массу. Оптимальная температура для синтеза пористых материалов с минимальной плотностью составляет 850 °С. При повышении температуры до 900 °С наблюдается заметное оседание пены под действием собственного веса. Это согласуется с изменением вязкости стекла в диапазоне 10⁶–10⁴ Па·с (оптимальная вязкость для вспенивания 10⁵ Па·с). Вязкость рассчитывали с использованием метода М.В. Охотина. Результаты расчетов показывают, что температура 749,9 °С соответствует вязкости 10⁶ Па·с, 836,72 °С – 10⁵ Па·с, 937,34 °С – 10⁴ Па·с. Таким образом, при температуре 800 °С вязкость составляет 10^{5,43} Па·с, при 850 °С – 10^{4,86} Па·с, при 900 °С – 10^{4,37} Па·с.

Добавление к диатомиту 5 мас. % фторида натрия (состав M4) оказывает интенсивное воздействие на снижение вязкости, следствием чего является сильное оплавление образца при температуре ниже 900 °С. Совместное введение и NaOH, и NaF (состав M5), позволяет начать вспенивание при существенно более низких температурах (800 °С и меньше), однако сужает технологический интервал формования и приводит к практически полному расплавлению образца уже при 850 °С.

Для детального исследования пористой структуры был проведен электронно-микроскопический анализ, представленный на рисунке 6. На микроуровне пористость неоднородна и представлена порами разного размера от мелких (менее

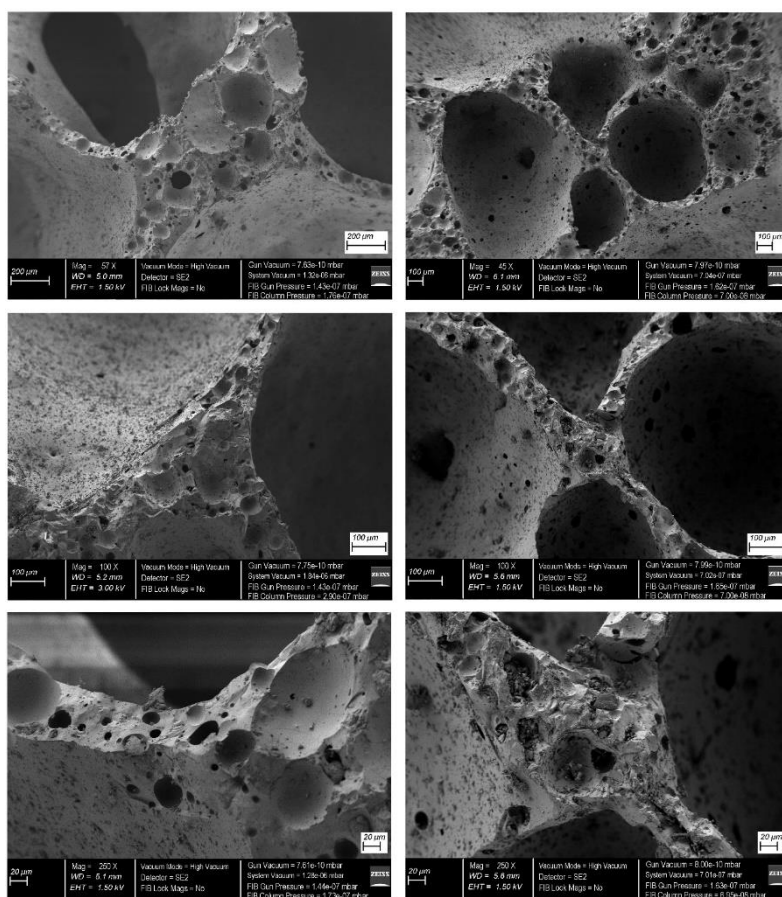
10 мкм) до крупных (более 1000 мкм). Края пор ровные, форма округлая или многогранная, внутри образовавшихся крупных пор формируются закрытые и открытые поры меньшего размера.

Межпоровые перегородки представляют собой пористые образования, поскольку процесс газообразования в данном случае происходит по всему объему материала за счет выделения связанной воды. Анализируя структуру полученных образцов, можно увидеть, что при дополнительном введении глицерина размер и распределение пор становятся более равномерными, средний размер пор составляет 500-900 мкм.

Проведенный элементный анализ показывает, что синтезированные составы практически не отличаются по элементному составу. Наблюдается преобладание атомов кислорода, затем кремния, натрия и алюминия. Такие результаты объясняются тем, что все соединения представлены в форме оксидов, а преобладающими оксидами являются SiO_2 и Al_2O_3 (из диатомита), а также Na_2O (из щелочи). Кроме того, обнаружен целый ряд элементов, находящихся в виде примесей в исходном диатомите в количестве менее 1 % (Cl, K, Ca, Ti, Fe).

Физико-химические процессы, происходящие при термообработке (до 900 °C) исследуемых составов, оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Анализ полученных ТГ-кривых указывает на следующие основные этапы потери массы образцов. При температуре 50-150 °C потеря массы связана с удалением физически связанной воды и дальнейшим плавным удалением кристаллизационной и химически связанной воды, а также разложением карбонатных и органических примесей. В случае составов М1 и М4 удаление воды происходит из микропор аморфного диоксида кремния, а в случае составов М2, М3, М5, кроме того, из-за удаления воды из раствора щелочи, не прореагировавшего с SiO_2 .

Изменение массы составов М2, М3 и М5 отличается от составов М1 и М4 значительной (до 18 %) потерей массы в области температур 100-180 °C. Это связано с интенсивным выделением воды за счет дегидратации гидросиликатов. При температуре 350-400 °C происходит разложение глицерина в составе М3. Кроме



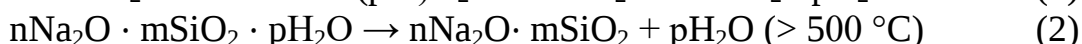
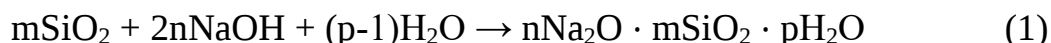
Состав М2

Состав М3

Рисунок 6 – Результаты электронной микроскопии

того, при температуре $\approx 573^\circ\text{C}$ наблюдается небольшой эндотермический пик, который связан с полиморфным превращением β -кварца в α -кварц. Следующий эндотермический пик в составах М2, М3, М5 при температуре $\approx 710^\circ\text{C}$ соответствует образованию дисиликата натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, а широкий эндотермический пик с минимумом в 880°C соответствует плавлению дисиликата. Общая потеря массы в интервале $20\text{--}850^\circ\text{C}$ составляет 22,99–24,25 %.

ДСК-кривые можно сгруппировать аналогично ТГ-кривым: составы М1 и М4, составы М2, М3 и М5. Ключевым отличием здесь также будет различная активность процессов в области температур $100\text{--}180^\circ\text{C}$, т.е. удаление химически связанной воды из гидросиликатов натрия, сформированных согласно реакциям (1) и (2).



Для исследования изменений в фазовом составе при дополнительном введении добавок был проведен рентгенофазовый анализ составов М1–М5, представленный на рисунке 7.

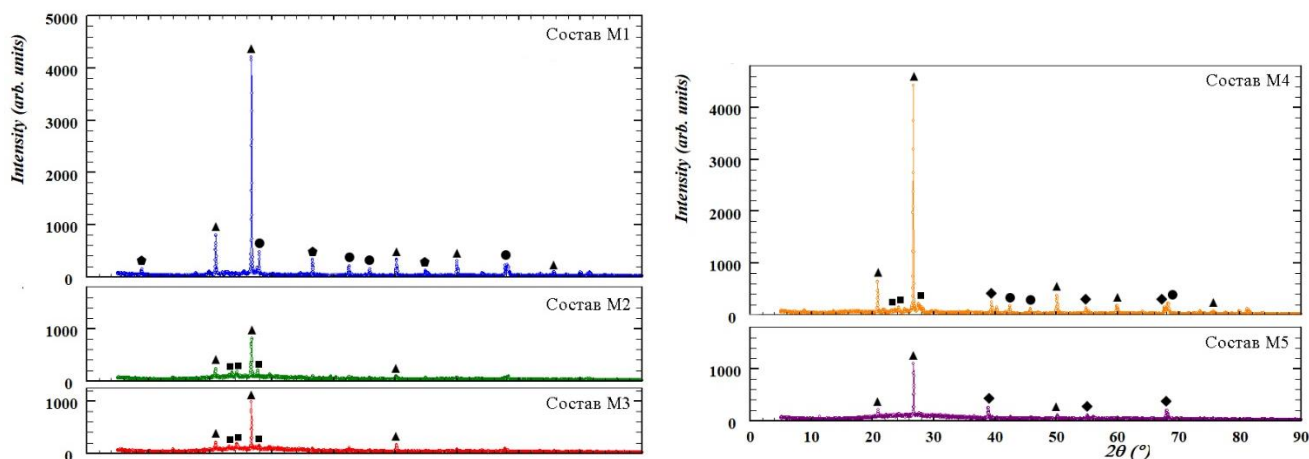


Рисунок 7 – Результаты рентгенофазового анализа составов М1–М5 (▲ – SiO_2 (α -кварц), ● – MgSiO_3 (энстатит), ◆ – CaSiO_3 (волластонит), ■ – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит), ♦ – NaF (виллиомит))

Состав М1 (чистый диатомит) обладает наиболее ярко выраженной кристаллической фазой, представленной SiO_2 , MgSiO_3 и CaSiO_3 . При введении плавня (состав М4) интенсивность пиков SiO_2 и MgSiO_3 не снижается, появляются пики $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и NaF . Введение NaOH существенно уменьшает количество кристаллической фазы, которая вступает в реакцию с SiO_2 с формированием аморфных гидросиликатов. Кристаллическая фаза представлена остаточной непрореагировавшей частью диатомита. При этом, поскольку составы М2 и М3 отличаются только наличием дополнительного органического порообразователя, полностью выгорающего при термической обработке, то их фазовый состав практически идентичен. Состав М5, включающий дополнительно порообразователь и пламень, также сильно налагается на кривые состава М2 и М3 с небольшими сдвигами пиков и проявлением NaF .

Была исследована применимость разработанной гидратной технологии для получения пористых силикатных материалов на основе различного аморфного

кремнеземистого сырья. Для исследованного сырья (опока, шлак ТЭС, полевой шпат) подтверждено формирование пористой структуры в синтезируемом материале.

Посредством пошагового моделирования процессов порообразования с использованием численных методов расчета и экспериментальных данных разработана оригинальная программа визуализации формирования пористой структуры силикатных материалов при высокотемпературном синтезе в режиме реального времени в зависимости от состава шихты и температурного режима вспенивания (рисунок 8).

В пятой главе (Разработка технологии изготовления изделий из пористого силикатного материала и анализ их конкурентоспособности) описаны разработанная технологическая и аппаратурно-технологическая схемы производства изделий (гранул) из пористых силикатных материалов на основе природных аморфных кремнеземистых пород, а также проведена технико-экономическая оценка предлагаемой технологии. На основании выявленных ранее зависимостей были установлены особенности производства гранул.

Для изготовления гранул из пористых силикатных материалов проводили помол всех составляющих ингредиентов шихты до приобретения удельной поверхности от 200 до 400 м²/кг и тщательное смешивание в шаровой мельнице диатомита, гидроксида натрия, буры, фторида натрия, глицерина в следующем соотношении, мас. %: 80:20:1:4:5. Приготовленную шихту гранулировали. Приобретенные полуфабрикаты помещали в печь для термической обработки. Вследствие небольших размеров гранул этап отжига пропустили, таким образом снизив производственные энергозатраты. Свойства синтезированных гранул: истинная плотность 199 кг/м³; насыпная плотность 163 кг/м³; водопоглощение 4,3 мас. %; предел прочности при сдавливании в цилиндре 1,2 МПа; коэффициент теплопроводности 0,06 Вт/(м·К); пористость 91 %.

Была разработана технологическая схема производства изделий

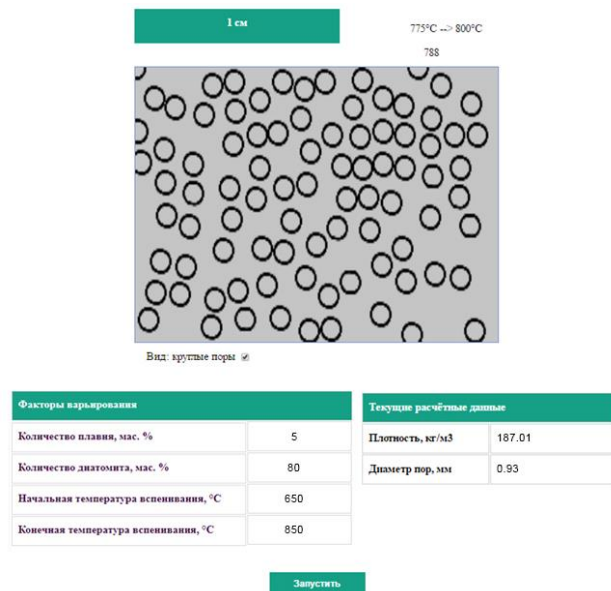


Рисунок 8 – Интерфейс программы визуализации процесса порообразования при синтезе пористых силикатных материалов

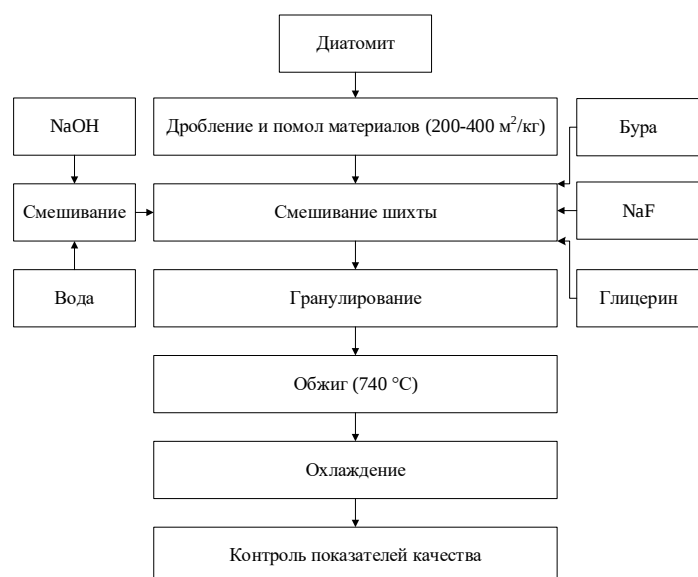


Рисунок 9 – Технологическая схема производства гранул из пористых силикатных материалов

из пористых силикатных материалов (рисунок 9). На основании технологических схем были разработаны аппаратурно-технологические схемы производства пористых силикатных гранул, и произведена оценка их экономической эффективности, показавшая окупаемость и доходность проекта. Также был проведен сравнительный анализ разработанного материала с рыночными аналогами, представленный в таблице 10.

Таблица 10 – Сравнение стоимости и свойств аналогов продукции на рынке

Наименование производителя	Средняя цена за 1 м ³ , тыс. руб.	Насыпная плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Разработанный материал	2,8	163	1,2	0,06
ООО «Пеноситал», г. Пермь	9,3	150	0,6	0,05
ООО «ГРАНГЛАС», г. Рыбинск	8,3	350	1,0	0,10
ООО "SAITAX", г. Дмитров	9,5	150	0,4	0,05
ЗАО «Stikloporas», Литва	10,3	140	1,0	0,06
ООО «АйСиЭм Гласс Калуга», д. Коряково	7,9	120	0,6	0,08
ООО «Компания «СТЭС-Владимир», г. Владимир	21,0	140	2,0	0,05

Установлена конкурентоспособность разработанного материала на современном рынке. Анализ показал, что разработанный материал не уступает по характеристикам и стоимости аналогам на рынке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что по содержанию основного компонента аморфного кремнезема – SiO₂ (76,19 %) и фазово-минералогическому составу (рентгеноаморфный опал, кристаллы кварца и глинистых минералов) диатомит Черноярского месторождения является перспективным сырьевым материалом для синтеза пористых силикатных материалов. На его основе была разработана двухкомпонентная шихта мас. %: диатомит – 80, гидроксид натрия – 20.

2. Показана возможность интенсификации процесса порообразования при дополнительном введении глицерина в количестве 5 мас. %, что позволяет снизить плотность разрабатываемого материала с 309 до 197 кг/м³, оказывает положительное влияние на стабильность пены в процессе обжига, при этом наблюдаются закрытые поры. При разложении глицерина происходит выделение порообразующих газов и образование на стенках пор остаточного пироуглерода, выполняющего роль поверхностного активного вещества и стабилизирующего пористую структуру.

3. Исследовано раздельное и совместное влияние плавней: фторида натрия (NaF) и буры (тетрабората натрия Na₂B₄O₇) на плавление и вспенивание синтезируемых материалов. При раздельном введении 5 мас. % каждого плавня удалось снизить температуру вспенивания с 850 °С до 750 °С, что обусловлено следующими процессами. Бура при нагревании до 710 °С плавится, формируя катионы Na⁺,

вызывающие деполимеризацию аморфной силикатной решетки, и борокислородные анионы, выстраивающиеся в структуру стекла, что в итоге позволяет снизить вязкость расплава. NaF распадается в расплаве на ионы, которые концентрируются в менее полимеризованной, богатой катионами микрофазе, резко изменяя ее вязкостные свойства и вязкость расплава в целом. При совместном введении плавней с применением методов математического планирования эксперимента установлены следующие оптимальные параметры процесса: температура вспенивания – 740 °С; соотношение « $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:NaF}$ » – «8:2»; количество смеси плавней – 5 мас. %, что соответствует следующему составу шихты, мас. %: диатомит – 80, NaOH – 20, NaF – 1 (сверх 100), бура – 4 (сверх 100), глицерин – 5 (сверх 100).

4. На основе полученных экспериментальных результатов разработана энергоэффективная углеродно-нейтральная технология пористых силикатных материалов на основе природных аморфных кремнеземистых пород по одностадийному гидратному (геополимерному) методу.

5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии для модельных составов изучены процессы, происходящие при введении порообразующих добавок и плавней. При термической обработке чистого диатомита происходит общая потеря массы, включающая физически связанную воду из микропор аморфного диоксида кремния и химически связанную воду в его структуре, а также разложение органических примесей. При введении NaOH увеличивается общая потеря массы в диапазоне температур 450-700 °С за счет удаления химически связанной воды во время дегидратации гидратированных щелочных силикатов, при добавлении глицерина наблюдается еще более резкое снижение массы, объясняющееся его разложением при 350-400 °С. Кроме того, для всех составов при температуре ≈ 573 °С наблюдается переход β -кварца в α -кварц. Введение плавня NaF не влияет на общую потерю массы, поскольку фторид натрия практически полностью связывается с алюмосиликатным каркасом, что проявляется активным плавлением при температуре выше 700 °С.

6. Рентгенофазовый анализ показал, что чистый диатомит обладает наиболее ярко выраженной кристаллической фазой, представленной в виде SiO_2 (α -кварц), MgSiO_3 (энстатит), CaSiO_3 (волластонит). При введении NaF интенсивность пиков SiO_2 и MgSiO_3 не снижается, появляются пики $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит), NaF (виллиомит). Введение NaOH инициирует формирование аморфных гидросиликатов из кристаллической фазы. Введение глицерина не ведет к изменению фазового состава.

7. На основании теоретических и экспериментальных исследований разработана уникальная функциональная структура авторской программы динамического имитационного моделирования формирования пористой структуры силикатных материалов. Разработанная посредством языков программирования HTML и JavaScript оригинальная программа, позволяющая осуществлять визуализацию процесса порообразования в режиме реального времени в зависимости от температуры вспенивания и состава шихты.

8. Разработанная технология производства изделий (гранул) из пористых силикатных материалов, на основе аморфного кремнеземсодержащего сырья обеспе-

чивает решение научно-практических задач экологии и повышения энергоэффективности зданий и сооружений за счет применения высокоэффективных теплоизоляционных материалов.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе индексируемых Scopus/WoS:

1. Yatsenko, E. A. Application of Computer Technologies for Modeling the Process of Formation of the Porous Structure of Foamed Glass / E. A. Yatsenko, B. M. Gol'tsman, **L. A. Yatsenko**, N. S. Karandashova, V. A. Smolii // Glass and Ceramics. – 2017. – Vol. 74. – Is. 7-8. – P. 267-269.

Яценко, Е.А. Применение компьютерных технологий для моделирования процессов формирования пористой структуры пеностекла / Е.А. Яценко, Б.М. Гольцман, **Л.А. Яценко**, Н.С. Карандашова, В.А. Смолий // Стекло и керамика. – 2017. – № 8. – С. 9-11.

2. Yatsenko, E. A. Physicochemical Studies of Raw Materials from the Far East Russia for Synthesizing Foam Glass and Protective Enamel Coatings / E. A. Yatsenko, V. A. Smolii, **L. A. Yatsenko**, N. S. Gol'tsman // Glass and Ceramics. – 2019. – Vol. 76. – Is. 5-6. – P. 235-238.

Яценко, Е.А. Физико-химические исследования сырьевых материалов Дальнего Востока России для синтеза на их основе пеностекла и защитных эмалевых покрытий / Е.А. Яценко, В.А. Смолий, **Л.А. Яценко**, Н.С. Гольцман // Стекло и керамика. – 2019. – 6. – С. 41-46.

3. Гольцман, Б.М. Исследование возможности использования мела как интенсификатора вспенивания при синтезе пеностекольных материалов / Б.М. Гольцман, В.С. Геращенко, Н.Ю. Комунжиева, **Л.А. Яценко** // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2019. – № 3 (203). – С. 82-86.

4. Gol'tsman, B. M. 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**, V. S. Gerashchenko, V. A. Smolii // Glass and Ceramics. – 2020. – Vol. 77. – Is. 5-6. – P. 240-244.

Гольцман, Б.М. Влияние плавней на процесс синтеза пористых материалов на основе природного силикатного сырья / Б.М. Гольцман, Е.А. Яценко, Н.Ю. Комунжиева, **Л.А. Яценко**, В.С. Геращенко, В.А. Смолий // Стекло и керамика. – 2020. – № 6. – С. 46-50.

Другие публикации, индексируемые в Scopus/WoS:

5. **Yatsenko, L. A.** Computer Modeling of the Process of Synthesis of Porous Glass-Composite Materials / **L. A. Yatsenko**, E. A. Yatsenko, B. M. Goltsman // Materials Science Forum Submitted. – 2019. – Vol. 945. – P. 975–980.

6. **Yatsenko, L. A.** Development of a Mathematical Model of the Interrelation between the Technological Parameters of the Synthesis and Properties of Foamed Glass

Materials / **L. A. Yatsenko**, E. A. Yatsenko, B. M. Goltsman // Materials Science Forum Submitted. – 2020. – Vol. 992. – P. 922–928.

7. Goltsman, B. M. Processes of the Foaming Mixture' Components Interaction during the Foam Glass Synthesis / B. M. Goltsman, **L. A. Yatsenko**, E. A. Yatsenko // Materials Science Forum Submitted. – 2020. – Vol. 992. – P. 271–276.

8. Goltsman, B. M. Production of Foam Glass Materials from Silicate Raw Materials by Hydrate Mechanism / B. M. Goltsman, **L. A. Yatsenko**, N. S. Goltsman // Solid State Phenomena. – 2020. – Vol. 299. – P. 293-298.

9. Yatsenko, E. A. Peculiarities of foam glass synthesis from natural silica-containing raw materials / E. A. Yatsenko, B. M. Goltsman, L. V. Klimova, **L. A. Yatsenko** // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – Vol. 142. – Is. 1. – P. 119-127.

10. Goltsman, B. M. Study of the Water-Glass Role in the Foam Glass Synthesis Using Glycerol Foaming Agent / B. M. Goltsman, **L. A. Yatsenko**, N. S. Goltsman // Solid State Phenomena. – 2021. – Vol. 316. – P. 153-158.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации:

11. **Яценко, Л. А.** Производство пеностеклянных материалов с использованием природного сырья / **Л.А. Яценко** // Студенческая научная весна – 2019 : материалы регион, науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл.. 13-14 мая 2019 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. – Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2019. – С. 289.

12. Гольцман, Б. М. Интенсификация синтеза пеностекла по гидратной технологии путем введения порообразователя / Б.М. Гольцман, В.С. Геращенко, **Л.А. Яценко** // Студенческая научная весна – 2020 : материалы регион, науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл.. 13-14 мая 2020 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. – Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2020. – С. 87.

13. Гольцман, Б. М. Исследование процесса вспенивания пеностекла на основе диатомита с применением гидратной вспенивающей смеси / Б.М. Гольцман, **Л.А. Яценко** // Студенческая научная весна – 2020 : материалы V Национальной конф. профессорско-преподавательского состава и научных работников. 15 мая 2020 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. – Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2020. – С. 122-124.

Полученные объекты интеллектуальной собственности:

14. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2018613862 Российская Федерация. Моделирование процесса порообразования при синтезе стекло-композиционных пеноматериалов : № 2018610874 : заявл. 01.02.2018 : опубл. 23.03.2018 / **Яценко Л. А.**, Яценко Е. А., Гольцман Б. М. : заявитель ФГБОУВО "Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова". – 1 с.

15. Патент № 2751525 Российская Федерация, МПК C03C 11/00, C03C 11/007. Композиция для производства пористого теплоизоляционного силикатного материала : № 2020127768 : заявл. 18.08.2020 : опубл. 14.07.2021 / Яценко Е. А.,

Гольцман Б. М., Смолий В. А., Рябова А. В., Климова Л. В., **Яценко Л. А.** : заявитель ФГБОУВО " Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова". – 10 с.

Яценко Любовь Александровна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕ-
МИСТЫХ ПОРОД И КОМПЛЕКСНОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ**

Автореферат

Подписано в печать __.__.20__.

Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ _____.

Отпечатано в ИД «Политехник»

346400, г. Новочеркасск, ул. Первомайская, 166

idp-npi@mail.ru