

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

СКИРДИН КИРИЛЛ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Казьмина Ольга Викторовна

д.т.н., профессор научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Официальные оппоненты:

Бессмертный Василий Степанович

д.т.н., профессор кафедры стандартизации и управления качеством, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород

Волокитин Олег Геннадьевич

д.т.н., профессор кафедры прикладной механики и материаловедения, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», г. Томск

Защита состоится 25 июня 2024 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Ленина 43а, корп.2, ауд.117.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан

« » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.24
Доктор технических наук, профессор

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, flowing letters, likely belonging to T. V. Vakalova.

Вакалова Т. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 кварцосодержащих 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 °С.

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 $850 \pm 5^\circ\text{C}$ с выдержкой 30 минут обеспечивает формирование пористой структуры и получение материала плотностью $590 \pm 20 \text{ кг/м}^3$ и прочностью $6,5 \pm 0,5 \text{ МПа}$;

3. разработан температурный режим получения пористого стеклокомпозита в системе маршалит–микрокремнезем–гидроксид натрия–вода с добавками оксида кальция в количестве $5,0 \pm 0,5 \text{ мас. \%}$ и дополнительного газообразователя, включающий предварительную сушку при 200°C , нагрев в течение 2 часов до 850°C с выдержкой 30 минут. При использовании глицерина в количестве 2,5 мас. % материал имеет плотность 418 кг/м^3 , прочность 2,7 МПа, при использовании комплексного газообразователя в количестве 0,75 мас. % – 560 кг/м^3 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 $850 \pm 5^\circ\text{C}$. 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 международных и всероссийских конференциях: «Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека» (Белгород, 2019); «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2020); «Фундаментальные основы развития строительной отрасли. Технологии, материалы, безопасность» (Новосибирск, 2020); «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020, 2021, 2022, 2023); «Ломоносов 2021» (Санкт-Петербург, 2021, 2022); «Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения» (Минск, 2020); «Интеграционные процессы современной научной мысли» (Казань, 2021); «Производственные системы будущего: опыт внедрения Lean и экологических решений» (Кемерово, 2022); «Актуальные проблемы науки и техники» (Сарапул, 2022); «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства», GlasSPShool (Санкт-Петербург, 2022); «Металлургия: технологии, инновации, качество», «Металлургия – 2022» (Новокузнецк, 2022); «Радиофизика, измерения, автоматизация» (Томск, 2022), «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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности тематики исследования, сформулированы цель и задачи, научная и практическая значимость результатов работы.

В первой главе «Анализ научных и практических результатов в области синтеза пористых стеклокомпозитов на основе дисперсного природного и техногенного кремнеземистого сырья» обобщены литературные данные о свойствах пористых неорганических материалов, проанализированы технологические решения получения пористых стеклокомпозитов по щелочной и

бесщелочной технологии, описаны факторы, влияющие на щелочную активацию кремнеземистого сырья и процессы, протекающие при нагревании композиций, а также приведены данные по областям применения пористых стеклокомпозитов различной структуры и свойств.

Аналитический обзор технологий пористых материалов показал актуальность и перспективность получения стеклокомпозитов путем одностадийной щелочной активации. Энергосберегающий подход, снижение вредных выбросов, делают данное направление актуальным и перспективным. В литературе отсутствуют данные по получению пористых материалов на основе кристаллического кремнеземистого сырья по одностадийной технологии, исключаящей варку стекла при высоких температурах 1300–1400 °С.

Во второй главе «Характеристика сырьевых материалов, методология работы и методы исследования» приведены данные по составам и свойствам сырья, использованного для получения пористого материала, методы исследования, представлена структурно-методологическая схема работы.

Маршалит представляет собой материал кристаллического строения, с присутствующими на дифрактограмме рефлексами кварца ($d/n, \text{\AA}$: 3,42, 1,85, 1,57) (рисунок 1, а). По химическому составу материал является высоко кремнеземистым, содержание SiO_2 составляет 96 мас. %, состав также включает до 2,4 мас. % Al_2O_3 и другие оксиды (Fe_2O_3 , MgO , CaO) с содержанием менее 1 мас.%. По результатам гранулометрического анализа маршалита (рисунок 1, б), проведенного методом лазерной дифракции, установлено, что порядка 62 об. % частиц маршалита имеют дисперсность менее 25 мкм, средний размер частиц – 11 мкм. Удельная поверхность, определенная по методу ПСХ (ГОСТ 21043-87), составляет 2300 $\text{см}^2/\text{г}$. Истинная и насыпная плотность 2800 $\text{кг}/\text{м}^3$ и 1030 $\text{кг}/\text{м}^3$ соответственно.

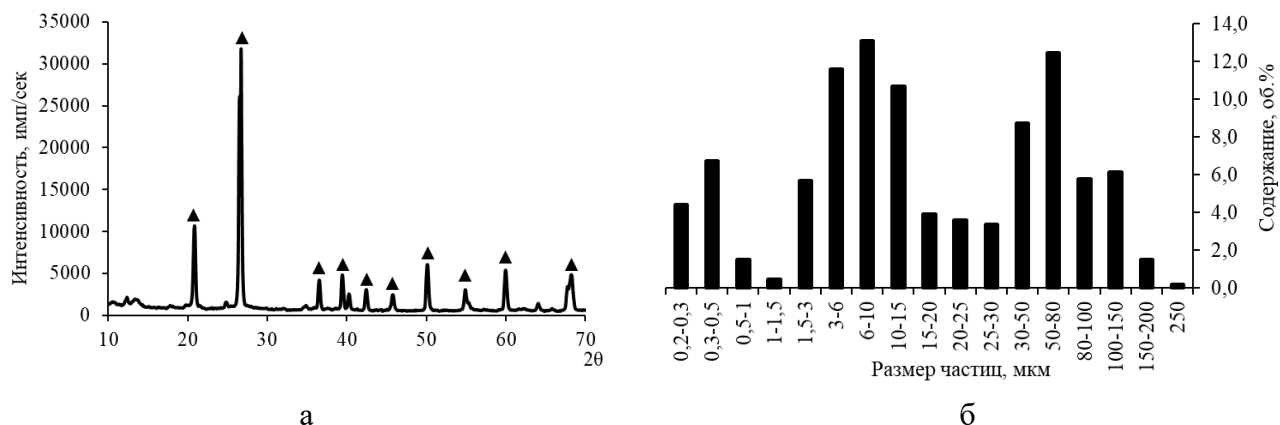


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) маршалита

В качестве добавки в работе использован аморфный микрокремнезем – отход производства ООО «Братского завода ферросплавов». Аморфная структура (рисунок 2, а) и высокая дисперсность (81 об. % частиц имеет размер менее 10 мкм), установленная по результатам лазерной дифракции (рисунок 2, б), подчеркивают высокую реакционную способность микрокремнезема.

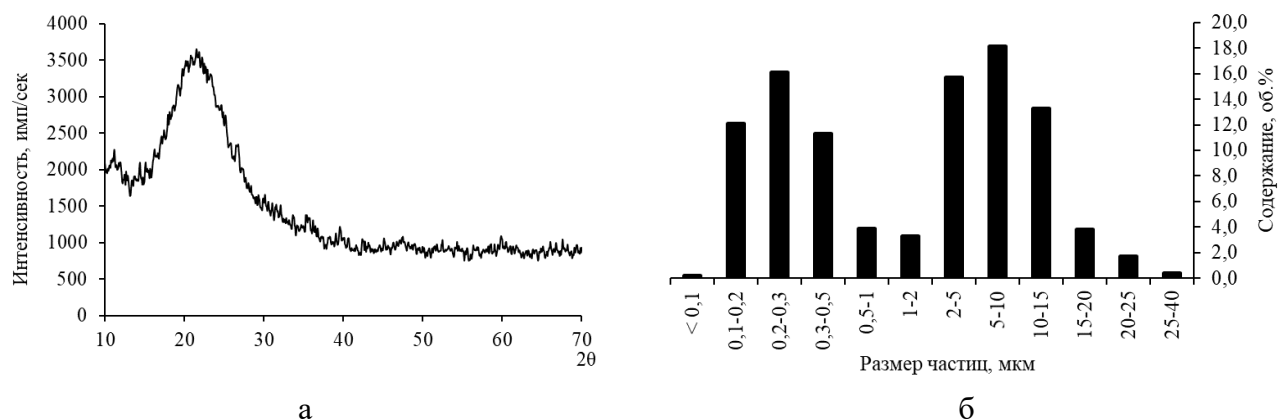


Рисунок 2 – Рентгеновская дифрактограмма (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) микрокремнезема

Предварительная подготовка кремнеземистых компонентов (маршалита и микрокремнезема) заключалась в просеивании через сито 0,5 мм.

В качестве щелочного компонента композиции выбран гидроксид натрия марки ЧДА (NaOH не менее 98 мас. %) с плотностью 2130 кг/м³, соответствующий требованиям ГОСТ 4328-77, дополнительными материалами рассмотрены оксид кальция марки ЧДА (ГОСТ 8677-76) и газообразующие добавки в виде глицерина ГОСТ 6259-75 с плотностью 1260 кг/м³ и жидкого стекла ГОСТ 13078-2021 с силикатным модулем 2,9.

В третьей главе «Физико-химические процессы образования кристаллогидратов гидросиликатов натрия и трансформации в силикаты в композициях кремнеземистый компонент – гидроксид натрия» исследовано влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (2,3–7,3), добавки микрокремнезема и концентрации раствора NaOH на физико-механические свойства стеклокомпозита и физико-химические процессы, протекающие при нагревании композиции до 850°C и способствующие формированию пористой структуры.

Установлена принципиальная возможность получения стеклокомпозита с выраженной пористой структурой при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ до 7,3. Пористый материал с $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,3\text{--}7,3$ имеет кажущуюся плотность 450–1240 кг/м³, прочность 4,6–35 МПа и водопоглощение 5–25 %. Высококремнеземистые составы с $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (4,3–7,3) сохраняют пористую структуру, характеризуются относительно низким водопоглощением (5–20 %), однако имеют высокую

плотность 585–1240 кг/м³ и относительно низкий коэффициент вспенивания 100–156 %.

Для интенсификации процессов взаимодействия кремнезёмистого компонента, процессов силикатообразования и плавления эвтектических составов, целесообразна частичная замена маршалита на аморфный, дисперсный, высокоактивный микрокремнезём и исследование влияния замены (до 30 мас. %) на физико-механические свойства стеклокомпозита.

Установлено, что замена 5 мас. % маршалита на микрокремнезём увеличивает коэффициент вспенивания композиции в 2 раза, что обусловлено увеличением количества стеклофазы в материале и подтверждается данными количественного рентгенофазового анализа (рисунок 3). Частичная замена маршалита на микрокремнезём (5–30 мас. %) способствует снижению плотности стеклокомпозита для $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4,3-7,3$ до 440–980 кг/м³.

Для высококремнеземистых составов $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4,3-7,3$ исследовано влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, добавки микрокремнезёма и концентрации раствора NaOH на физико-химические процессы, происходящие при нагревании, с помощью термогравиметрического анализа (рисунок 4). Нагревание композиций проводили со скоростью 10°С/мин в диапазоне температур 30–800°С,

изменение массы фиксировали каждые 10°С. Не зависимо от состава на ТГ кривых можно выделить три характерных участка. Каждый из которых ограничивает определённая температура и потеря массы. T_1 – температура начала потерь массы образца, T_2 – минимальная температура второго участка, при которой потери массы не превышают 1% при изменении температуры на 10°С, T_3 – температура завершения процесса силикатообразования (выход на прямую).

По результатам термогравиметрического анализа для композиций на основе маршалита установлены следующие закономерности:

- с ростом $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ температуры T_2 и соответствующие потери массы Δm_2 снижаются для всех составов, температуры T_3 и потери Δm_3 снижаются для составов на маршалите и увеличиваются для составов с микрокремнезёмом;

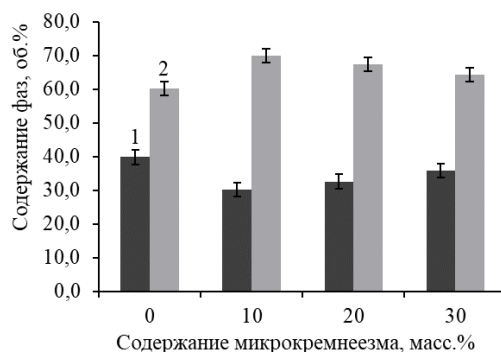


Рисунок 3 – Гистограмма содержания фаз в материале, полученном при 850 °С (30 мин.), с добавкой микрокремнезема 10, 20, 30 мас. %, с $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4,3$:
1 – кристаллическая фаза;
2 – аморфная фаза

- с увеличением концентрации раствора NaOH до 50 % температуры T_2 и T_3 увеличиваются для всех составов с маршалитом, в то время как для составов с микрокремнеземом значения температур T_2 уменьшаются, а температур T_3 увеличиваются;

- с увеличением концентрации раствора NaOH потери массы Δm_2 снижаются, Δm_3 увеличиваются.

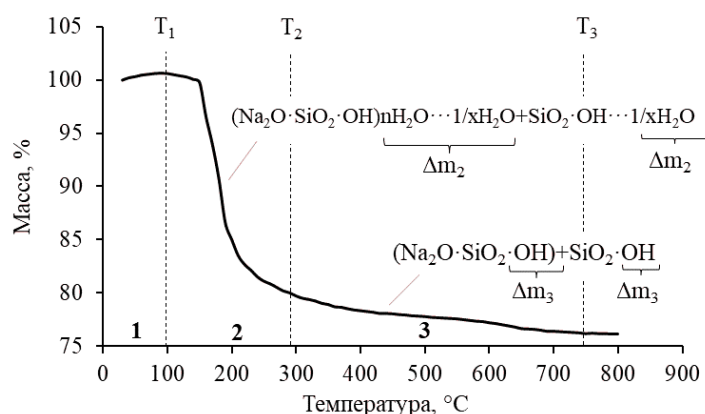
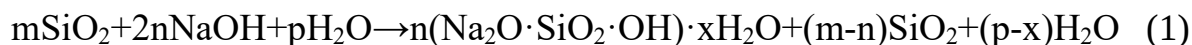


Рисунок 4 – Термогравиметрическая кривая с характерными участками 1, 2, 3 и потерями массы Δm_2 и Δm_3

На основании полученных результатов исследований и анализа литературных данных предложена модель физико-химических превращений в композиции при нагревании.

На первом участке в области температур 30–130°C на поверхности частиц SiO_2 образуется слой кристаллогидратов гидросиликата натрия, на котором формируется водный слой по схеме реакции:



Установлена наиболее вероятная форма кристаллогидратов, включающая образование связи Na с гидроксильной группой OH, ввиду высокого значения pH раствора, с образованием гидросиликата натрия (рисунок 5, а). Далее к OH группе присоединяется n моль H_2O , формируется кристаллогидрат гидросиликата натрия (рисунок 5, б). Важно подчеркнуть, что формирование кристаллогидратного слоя возможно только из целого количества молей H_2O . Избыток воды сверх целого количества молей образует на поверхности кристаллогидратов и остаточного кремнезема водный слой (рисунок 5, в) с физико-химической связью.

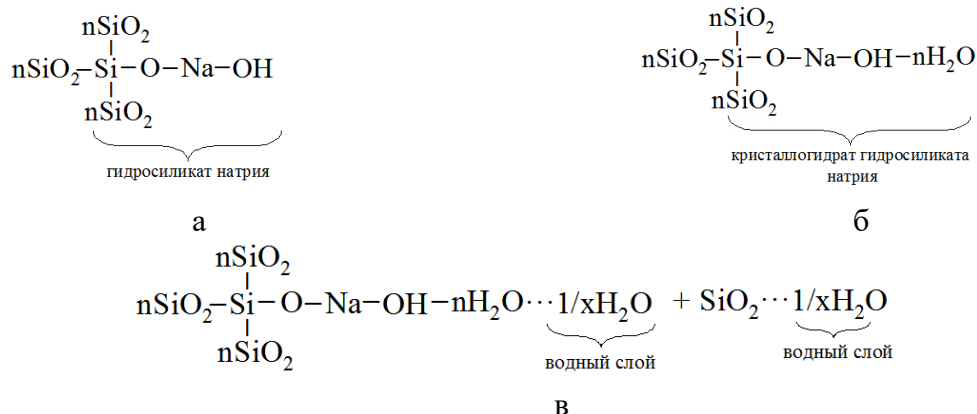


Рисунок 5 – Структурная схема образования: а – гидросиликат натрия; б – кристаллогидрат гидросиликата натрия; в – водный слой на поверхности кристаллогидратов гидросиликата натрия и на поверхности кремнезема

На втором участке кривой в интервале от 130 °С до 310 °С наблюдаются максимальные потери массы, связанные с удалением сначала водного слоя (рисунок 6, а) и далее дегидратацией кристаллогидратов с переходом в гидросиликат натрия (рисунок 6, б). Параллельно происходит частичное взаимодействие воды с кремнеземом, в результате чего происходят реакции образования гидратированного кремнезема на поверхности частиц кварца.

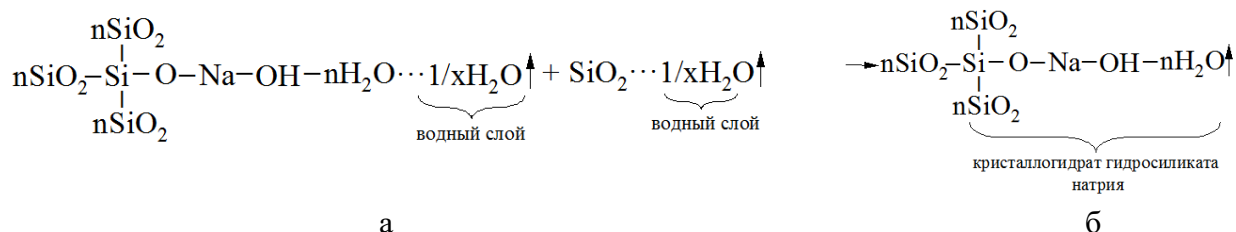


Рисунок 6 – Принципиальная схема дегидратации водного слоя (а) и кристаллогидратов гидросиликата натрия (б)

На третьем участке в интервале 310–800 °С потери массы обусловлены удалением воды из гидросиликата натрия и гидратированного кремнезема, завершением процесса силикатообразования (выход ТГ кривой на прямую зависимость) с образованием при температуре 788°С эвтектического расплава.

Предложенная модель фазовых превращений полностью соответствует зависимостям, установленным по результатам термогравиметрического анализа, подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа (рисунок 7). По результатам установленных зависимостей параметров T_2 и T_3 , Δm_2 - Δm_3 термогравиметрического анализа установлены оптимальные с точки зрения энергоэффективности и физико-механических свойств составы: с высоким

значением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, максимальной заменой маршалита на микрокремнезем (30 мас. %) и наибольшей концентрацией раствора NaOH (60 мас. %).

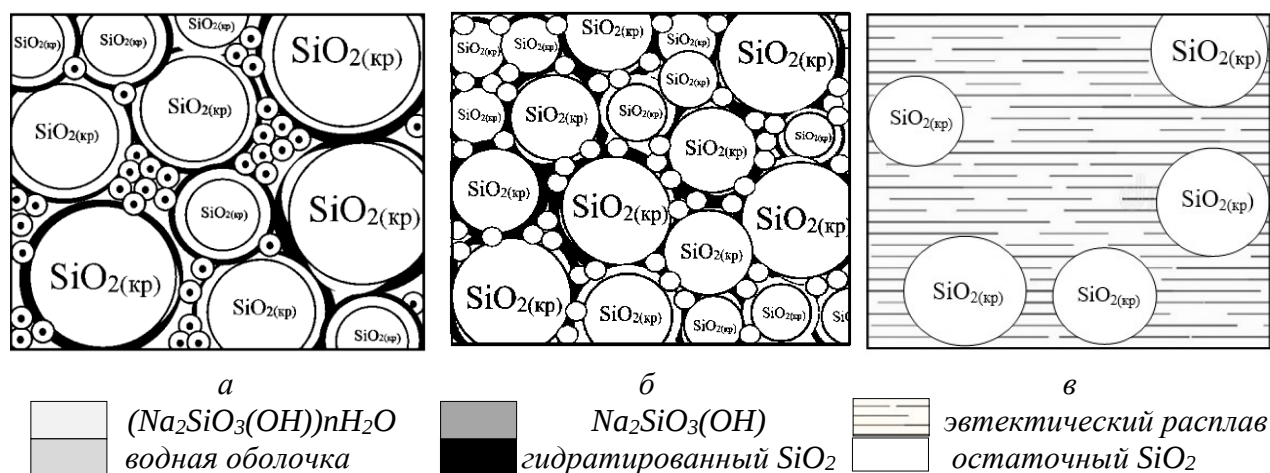


Рисунок 7 – Модель фазовых превращений в композиции маршалит-микрокремнезем- NaOH - H_2O : а – 80 °С; б – 300 °С; в – 800 °С

В четвертой главе «Исследование влияния добавок на процессы вспенивания и свойства пористого стеклокомпозита» приведены результаты исследования влияния добавки оксида кальция (2,5–10 мас. %) на физико-механические и гидролитические свойства пористого стеклокомпозита и добавки газообразователя в виде глицерина и комплексного газообразователя на физико-механические свойства пористого стеклокомпозита.

Описаны физико-химические превращения в композиции с добавкой оксида кальция при нагревании до 850 °С. По данным рентгеновских дифрактограмм установлены фазовые превращения в композиции при нагревании. Установлено, что введение в состав композиции оксида кальция в количестве 2,5 мас. % увеличивает количество стеклофазы, по сравнению с образцом без добавки (рисунок 8). Максимальное количество аморфной фазы достигается для образца с 5 мас. % CaO , наиболее близкому к эвтектическому составу тройной диаграммы Na_2O – SiO_2 – CaO . При высоком содержании оксида кальция (10 мас. %) повышается интенсивность основного рефлекса кварца (рисунок 9), снижается количество стеклофазы и фиксируется остаточный CaO .

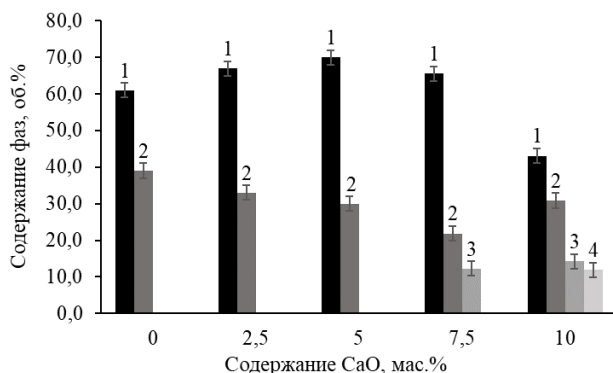


Рисунок 8 – Содержание фаз в образцах, полученных при 850 °С (30 мин.), 5,7 SiO₂/Na₂O, 30 мас. % микрокремнезема, 60 % раствор NaOH, с CaO: 1 – аморфная фаза; 2 – кварц; 3 – воластонитоподобная фаза; 4 – CaO

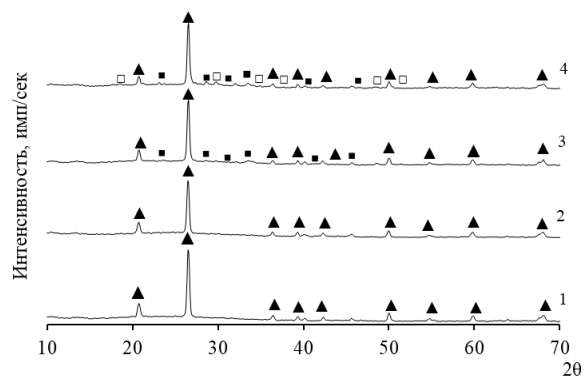


Рисунок 9 – Рентгеновская дифрактограмма образцов, полученных при 850 °С (30 мин.), с 5,7 SiO₂/Na₂O; 30 мас. % микрокремнезема, 60 мас. % раствор NaOH, с CaO, мас. %: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 7,5; 4 – 10; ▲ – кварц; ■ – воластонитоподобная фаза; □ – CaO

По данным термогравиметрического анализа установлено, что образование силикатов кальция происходит за счет дегидратации гидросиликата кальция, с высокой температурой (690 – 840 °С) завершения процессов.

Исследовано влияние оксида кальция на вспенивающую способность композиции. 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. Изменение фазового состава композиции приводит к изменению водостойкости (коэффициент размягчения) и гидролитической стойкости пористого стеклокомпозита.

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 течение одного часа увеличивается с 0,5 до 5,0 отн. ед., при содержании CaO от 0 до 10 мас. %. (рисунок 10, а). Это связано с частичной гидратацией воластонитоподобной фазы композита и залечиванием дефектов поверхности.

По результатам определения гидролитической стойкости в соответствии с методикой ГОСТ 10134.1-82 (метод А), установлено, что значение объема HCl для образцов снижается с 1,76 мл (2,5 мас. % CaO) до 0,54 мл (10 мас. % CaO), что указывает на увеличение химической стойкости материала с ростом содержания в нем оксида кальция (рисунок 10, б).

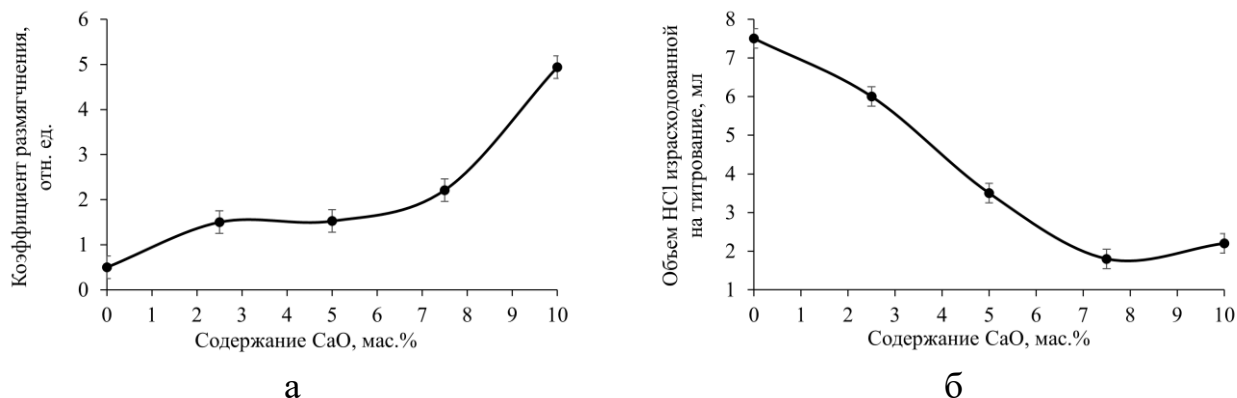


Рисунок 10 – Зависимости объема HCl израсходованного на титрование раствора, полученного по ГОСТ 10134.1-82 (а) и коэффициента размягчения материала (б), полученного при 850 °С (30 мин) от содержания CaO

Исследование влияния газообразователя на свойства стеклокомпозита проводились в различных режимах термообработки. Установлен оптимальный с точки зрения энергоэффективности и физико-механических свойств стеклокомпозита режим: 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. Разработанный температурный режим при оптимальном количестве глицерина 2,5 мас. % позволяет получить стеклокомпозит плотностью 420 кг/м³, прочностью 2,7 МПа с равномерной пористой структурой. от 0,25 до 1 мас. %. 0,75 мас. % кг/м³, прочностью 5,7 МПа.

В результате исследования зависимости коэффициента вспенивания от температуры 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.

В пятой главе «Исследование функциональных свойств пористого стеклокомпозита и разработка технологии синтеза» исследованы сорбционные, теплоизоляционные и звукопоглощающие свойства разрабатываемого материала. Разработана технологическая схема получения пористого стеклокомпозита в блочном виде и виде гранул. Предложены области применения пористого стеклокомпозита в зависимости от состава и аппаратного оформления.

Определено значение коэффициента теплопроводности для материала с добавкой газообразователя в виде глицерина 0,10 Вт/(м·К) и комплексного газообразователя 0,14 Вт/(м·К). Пористый стеклокомпозит данных составов характеризуется плотностью 420–560 кг/м³, прочностью 2,7–5,7 МПа и водопоглощением до 20 %. Сочетание физико-механических свойств пористого стеклокомпозита, в сравнении с промышленно выпускаемыми, наиболее близкими

по плотности марками пеностекла и ячеистого бетона, позволяет рекомендовать материал в качестве теплоизоляционно-конструкционного.

Звукопоглощающие свойства пористого стеклокомпозита оценены по коэффициенту звукопоглощения (α) при разной частоте звука до 10 кГц (рисунок 11).

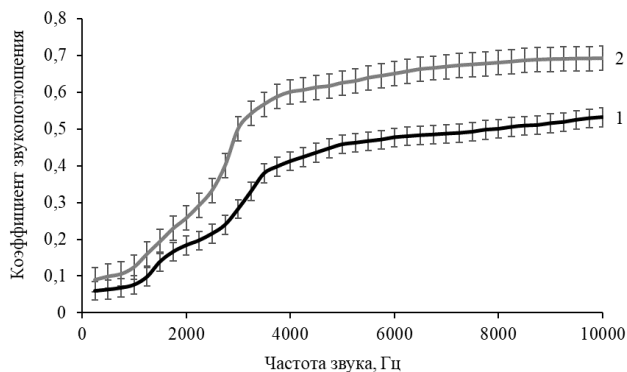


Рисунок 11 – Зависимости коэффициента звукопоглощения от частоты звука для стеклокомпозита, полученного с глицерином (1) и комплексным газообразователем (2)

Стеклокомпозит исследуемых составов, благодаря сочетанию открытой и закрытой пористости, имеет значение α до 0,7, что указывает на возможность его использования как звукопоглощающего материала марки «D» и «C» по ГОСТ 23499-2009 «Материалы и изделия звукоизоляционные и звукопоглощающие строительные. Общие технические условия».

Стеклокомпозит, полученный с газообразователем обоих видов, может быть использован в качестве

нефтесорбента для ликвидации аварийных разливов нефти. Это возможно благодаря сочетанию физико-механических (плотность 370–485 кг/м³; прочность 1,0–2,3 МПа) и функциональных свойств (статическая нефтеемкость 130–195 % (рисунок 12), высокая плавучесть (60 суток), возможности повторного использования без потери прочности 5–6 циклов).

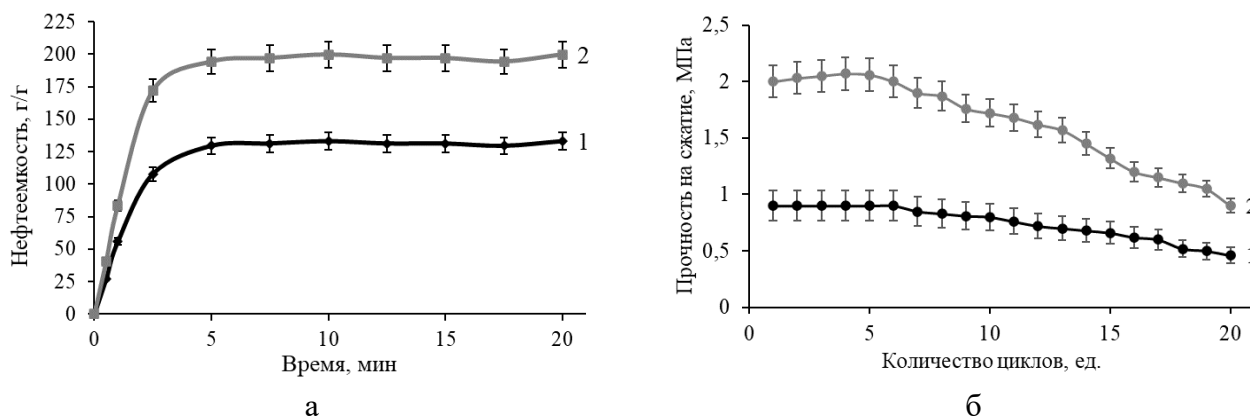


Рисунок 12 – Кинетика нефтесорбции (а) и прочность на сжатие (б) пористого стеклокомпозита, полученного с глицерином (1) и комплексным газообразователем (2)

Пористый стеклокомпозит исследуемых составов оценен по предложенным коэффициентам эффективности, рассчитанные значения которых для полученных образцов и неорганических нефтесорбентов, представленных на отечественном

рынке, показали эффективность пористых стеклокомпозитов.

Разработаны технологические схемы получения пористого стеклокомпозита в блочном и гранулированном виде, на рисунке 13 представлена технологическая схема получения гранулированного стеклокомпозита.

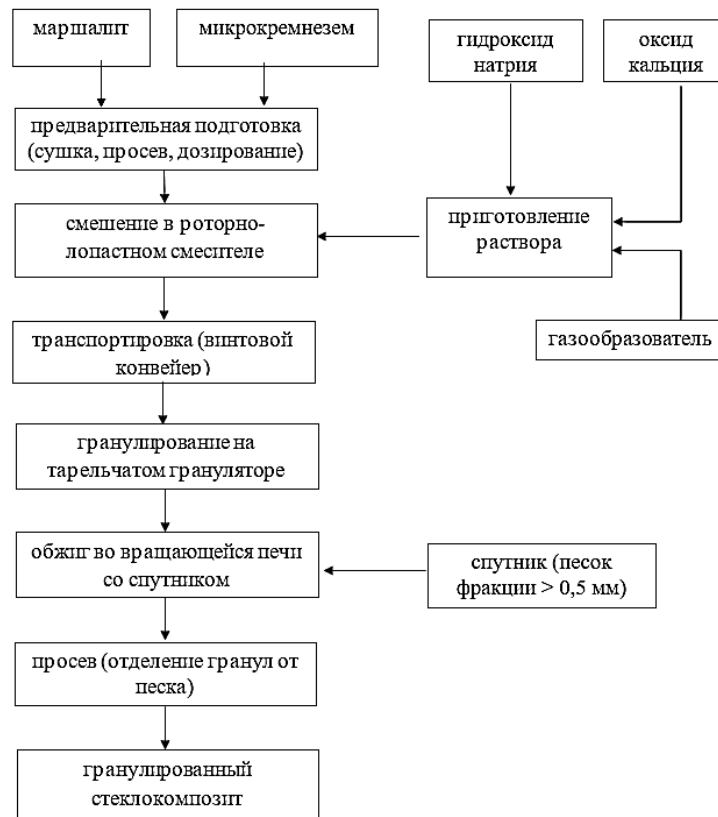


Рисунок 13 – Технологическая схема получения гранулированного стеклокомпозита

Результаты проведенных исследований показывают, что сырьевую базу для получения пористых стеклокомпозитов по щелочной технологии можно расширить за счет использования кварцевого сырья. 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 2 представлены физико-механические свойства наилучших составов.

Таблица 2 – Основные свойства полученного стеклокомпозита

№ 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–CaO	9,5	780	1,53	16	0,20
4	Мр–Мк–NaOH–H ₂ O–CaO–Гл	2,0	380	2,0	15	0,1
5	Мр–Мк–NaOH–H ₂ O–CaO–Кг/о	6,0	560	1,0	19	0,14

Мр – маршалит; Мк – микрокремнезем; Гл – глицерин; Кг/о – комплексный газообразователь

Предложены области применения пористого стеклокомпозита в зависимости от его состава и свойств (рисунок 14), материал может быть использован в качестве теплоизоляционно-конструкционного, звукопоглощающего, или нефтесорбента.



Рисунок 14 - Области применения пористого стеклокомпозита в зависимости от характеристик

1. При термообработке (850 °С) композиции маршалит–микро-кремнезем–NaOH–H₂O с силикатным модулем SiO₂/Na₂O от 4,3 до 5,7 формируется пористая структура стеклокомпозита плотностью 370 – 485 кг/м³, прочностью 1,0 – 2,3 МПа, пористостью 83 ± 2 %, водопоглощением 48 ± 1 % об.

2. С увеличением времени выдержки термообработки (850 °С) 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.

3. Максимальный коэффициент вспенивания композиции маршалит–гидроксид натрия с силикатным модулем от 2,3 до 7,3 наблюдается при 30 минутной выдержке при 850 °С, за исключением эвтектического состава ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 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.

4. Введение 10 мас. % микрокремнезема в композицию на основе маршалита увеличивает коэффициент вспенивания в два раза до 220 %, что обусловлено увеличением количества стеклофазы в материале по данным количественного рентгенофазового анализа.

5. Увеличение микрокремнезема до 30 % мас. в композиции приводит к росту плотности пористого стеклокомпозита в зависимости от силикатного модуля исходной композиции до 766 кг/м³ ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3) и 907 кг/м³ ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 7,3), что связано с увеличением количества более высоковязкого расплава.

6. 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, образования пиропластичной массы при 800–850 °С и растворения остаточного кремнезема с окончательным формированием пористой структуры стеклокомпозита.

7. Введение оксида кальция в состав высокомодульной ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 5,7) композиции маршалит–микрокремнезем–NaOH–H₂O 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.

8. 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 $83 \pm 2\%$, водопоглощение $48 \pm 1\%$ об.) имеет в интервале частот 2 кГц–10 кГц коэффициент звукопоглощения от 0,2 до 0,7, т.е. может быть использован в качестве звукопоглощающего материала.

9. Пористый стеклокомпозит, полученный из композиции с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,3–5,7 на основе маршалита при температуре $850 \pm 5^\circ\text{C}$, со

средним размером пор $2\pm 0,5$ мкм, пористостью 83 ± 2 %, водопоглощением 48 ± 1 % об. обладает нефтеемкостью 165 ± 30 %, плавучестью 60 ± 2 суток, что указывает на возможность использования его в качестве нефтесорбента.

10. Разработанная технология получения пористого стеклокомпозита на основе дисперсного кварцевого сырья (маршалита) по одностадийной щелочной технологии обеспечивает получение материала с плотностью 370-560 кг/м³ и прочностью 1,0-5,7 МПа, что позволяет рекомендовать 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, брусит и доломит.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Скирдин, К.В., Казьмина, О.В., Верещагин, В.И., Рыманова, И.Е. Физико-химические процессы щелочного активирования кремнезема при термообработке в системе $\text{SiO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2024. – Т. 67. – № 4. – С. 108-114.

2. Skirdin, K.V., Miskovets, A.Yu., Kazmina, O.V. Influence of silica fume on the production process and properties of porous glass composite // Chemchemtech. – 2023. – V. 66. – N. 1. – P. 84-92.

3. Skirdin, K. V. Magnetite's influence on the radio-absorbing properties of a porous glass composite at high-frequencies / K. V. Skirdin, K. V. Dorozhkin, O. V. Kazmina // Glass and ceramics. – 2022. – V. 79. – N. 5. – P. 175-179.

4. Пат. RU 2737728 С1 Российская Федерация. Состав сорбента и способ его получения / Казьмина О.В., Семенова В.И., Скирдин К.В. Заявлено 03.06.2020. Опубликовано 02.12.2020.

Публикации в других источниках:

5. Скирдин, К. В. Анализ нефтесорбентов: виды, свойства и эффективность применения / К. В. Скирдин, О. В. Казьмина // Нефтехимия. – 2022. – Т. 62. – № 6. – С. 797-815.

6. Скирдин, К.В., Казьмина, О.В. Влияние микрокремнезема на свойства пористого стеклокомпозита, полученного на основе маршалита, по одностадийной щелочной технологии / К.В. Скирдин, О.В. Казьмина // Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства «GlasSPShool»: сборник

тезисов научной школы-конференции с международным участием для молодых ученых, СПб, 3 – 7 октября 2022 г. – Изд-во.: «ЛЕМА», 2022. – С. 98-99.

7. Боровой, В.Ю., **Скирдин, К.В.**, Казьмина, О.В. Получение пористого стеклокомпозита на основе микрокремнезема и маршалита / В.Ю. Боровой, К.В. Скирдин, О.В. Казьмина // Производственные системы будущего: опыт внедрения Lean и экологических решений: материалы международной научно-практической конференции, г. Кемерово, 6 – 7 апреля 2022 г. – Изд-во.: «КузГТУ», 2022. – С. 503.1-503.5.

8. **Скирдин, К.В.** Исследование составов композиций с микрокремнеземом для получения пористого стеклокомпозита / К.В. Скирдин // Металлургия: технологии, инновации, качество. Металлургия – 2022: труды XXIII международной научно-практической конференции. В 2 частях. Том 2, г. Новокузнецк, 23 – 25 ноября 2022 г. – Изд-во.: «СГИУ», 2022. – С. 211-219.

9. Боровой, В.Ю., **Скирдин, К.В.** Получение пористого стеклокомпозита на основе микрокремнезема / В.Ю. Боровой, К.В. Скирдин // Ломоносов 2022: сборник трудов международного молодежного научного форума, СПб, 11-12 апреля 2022 г. – Изд-во.: «МАКС Пресс», 2022. – ISBN 978-5-317-06824-0

10. **Скирдин, К.В.** Получение пористого стеклокристаллического материала на основе маршалита / К.В. Скирдин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Том 2, г. Томск, 16 – 19 мая 2022 г. – Изд-во.: «ТПУ», 2022. – С. 463–464.

11. Семенова, В.И., **Скирдин, К.В.**, Казьмина, О.В. Сорбент на основе пеностекла для очистки водных акваторий / В.И. Семенова, К.В. Скирдин, О.В. Казьмина // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: материалы IV всероссийской молодежной научной конференции с международным участием, г. Улан-Удэ, 23 – 26 сентября 2020 г. – Изд-во.: «БНЦ СО РАН», 2020. – С. 378.

12. **Скирдин, К.В.** Перспективы создания нефтесорбентов на основе вспененных стекольных материалов / К.В. Скирдин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 21 – 24 сентября 2020 г. – Изд-во.: «ТПУ», 2020. – С. 495-496.

13. **Скирдин, К.В.** Применение золошлаковых отходов в качестве компонента композитных пеностеклокристаллических сорбентов / К.В. Скирдин // Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы, и

изделия: свойства, строение, способы получения: материалы международной научно-технической конференции, г. Минск, 03 декабря 2020 г. – Изд-во.: «БГТУ», 2020. – С. 105-107.

14. **Скирдин, К.В.** Сорбционная нефтеемкость пористого стеклокомпозита, модифицированного оксидом цинка / К.В. Скирдин // Ломоносов 2020: Материалы международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020», М., 10-27 ноября 2020 г. – Изд-во.: «МАКС Пресс», 2020. – ISBN 978-5-317-06519-5.

15. **Скирдин, К.В.** Кинетика физико-химических процессов твердения пористого стеклокомпозита на основе жидкостекольного вяжущего при термообработке / К.В. Скирдин // Система знаний: современные модели распространения научной информации: сборник научных трудов XX международной научно-практической конференции-конкурса. г. Казань, 31 августа 2021 г. – Изд-во.: «СитИвент», 2021. – С. 152-154.

16. **Скирдин, К.В.** Повышение водостойкости пористого стеклокомпозита на основе жидкостекольного вяжущего обработкой HCl / К.В. Скирдин // Система знаний: современные модели распространения научной информации: сборник научных трудов XX международной научно-практической конференции-конкурса. г. Казань, 31 августа 2021 г. – Изд-во.: «СитИвент», 2021. – С. 155-157.

17. **Скирдин, К.В.** Повышение водостойкости пористого стеклокомпозита, полученного на основе жидкостекольной композиции / К.В. Скирдин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Том 1, г. Томск, 17 – 20 мая 2021 – Изд-во.: «ТПУ», 2021. – С. 124-125.

18. Боровой, В.Ю., **Скирдин, К.В.** Разработка состава и технологии получения теплоизоляционных пористых материалов на основе микрокремнезема / В.Ю. Боровой, К.В. Скирдин // Актуальные проблемы науки и техники: сборник II международная научно-техническая конференция, г. Сарапул, 19-21 мая 2022. – Изд-во.: «ИГТУ им. М.Т. Калашникова», 2022. – С. 246-250.

19. Попова, А.Е., **Скирдин, К.В.** Определение температурного режима получения пористого материала по данным термогравиметрического анализа / А.Е. Попова, К.В. Скирдин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Том 1, г. Томск, 15 – 19 мая 2023 г. – Изд-во.: «ТПУ», 2023. – С. 155-156.

20. Буравлева, Д.И, Скирдин, К.В. Пористый стеклокомпозит, полученный по щелочной технологии, с улучшенной химической стойкостью / Д.И. Буравлева, К.В. Скирдин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Том 1, г. Томск, 15 – 19 мая 2023 г. – Изд-во.: «ТПУ», 2023. – С. 72-73.

21. Скирдин, К.В. Physico-chemical modeling of the processes of obtaining porous glass composite in the marshalite-micro silicon-NaOH system / К.В. Скирдин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Том 1, г. Томск, 15 – 19 мая 2023 г. – Изд-во. «ТПУ», 2023. – С. 319-320.

22. Скирдин, К.В., Попова, А.Е., Буравлева, Д.И. Теплоизоляционный пористый стеклокомпозит на основе маршалита по одностадийной щелочной технологии с пониженным содержанием щелочи / К.В. Скирдин, А.Е. Попова, Д.И. Буравлева // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXVI международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 90-летию со дня рождения Н.М. Рассказова, 120-летию со дня рождения Л.Л. Халфина, 50-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова, Том 1, г. Томск, 3 – 7 апреля 2023 г. – Изд-во.: «ТПУ», 2023. – С. 155-156.