

На правах рукописи



Гольцман Борис Михайлович

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ
ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКИ ВСПЕНЕННЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Новочеркасск – 2026

Работа выполнена на кафедре «Общая химия и технология силикатов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Научный консультант:	Яценко Елена Альфредовна доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Общая химия и технология силикатов» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова
Официальные оппоненты:	Пучка Олег Владимирович доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Стандартизация и управление качеством» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» Самченко Светлана Васильевна доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительного материаловедения федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» Шилова Ольга Алексеевна доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования « Донской государственный технический университет »

Защита состоится «25» июня 2026 г. в ___ часов на заседании Объединенного диссертационного совета 99.2.159.02 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова» по адресу: 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, конференц-зал (ауд. 344).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», на официальном сайте организации <https://diss.muctr.ru/author/1162/> и на официальном сайте ВАК.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 99.2.159.02
доктор химических наук, профессор



О.Б. Петрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. К строительным и особенно теплоизоляционным материалам в настоящее время предъявляются повышенные требования по негорючести и долговечности. В то же время наиболее распространены сейчас два вида утеплителей – вспененные полимеры, обладающие высокой горючестью и при горении выделяющие высокоопасные соединения, и минераловатные утеплители, многократно теряющие теплоизоляционные свойства при контакте с водой и водяными парами. И оба эти вида утеплителей крайне недолговечны со сроком службы не более 15-20 лет.

Пеностекло, обладающее низкой теплопроводностью, высокой прочностью и химической стойкостью, является перспективным материалом для теплоизоляции. Однако существующие технологии его производства требуют существенной оптимизации для создания конкурентоспособного продукта, что включает снижение энергозатрат при термической обработке, расширение сырьевой базы (включая использование вторичного сырья и отходов промышленности), а также улучшение эксплуатационных характеристик. Особую значимость здесь имеет изучение механизмов взаимодействия компонентов порообразующих смесей и разработка новых составов, обеспечивающих стабильное вспенивание, равномерную пористую структуру и возможность гибкого регулирования свойств конечного материала.

Таким образом, в связи с возрастающей потребностью в энергоэффективных и экологически безопасных строительных материалах разработка ресурсосберегающей технологии термически вспененных алюмосиликатных материалов весьма актуально и вносит существенный вклад в импортозамещение и «зеленую экономику».

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; Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (О.В. Пучка, В.С. Бессмертный) – технология пеностекла с защитно-декоративными покрытиями; Пермского национального исследовательского политехнического университета (А.А. Кетов, Я.И. Вайсман) – одностадийный синтез, гидратный механизм газообразования; Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Л.К. Казанцева) – пеностекольные материалы на основе кремнеземистых пород; Национального исследовательского московского государственного строительного университета (С.В. Самченко) – вспененные материалы на основе силикатного сырья; Донского государственного технического университета (В.Д. Котляр) – поризованные керамические материалы на основе кремнеземистых пород; 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. Несмотря на значительный объем работ, остаются нерешенными вопросы: недостаточная изученность взаимодействия компонентов сложных порообразующих смесей; отсутствие универсальных моделей, предсказывающих поведение материалов при тер-

мообработке; необходимость снижения температуры синтеза за счет эффективных флюсующих добавок.

Цели и задачи исследования.

Цель: разработка научных основ ресурсосберегающей технологии термически вспененных алюмосиликатных материалов на основе комплексного изучения физико-химических процессов при их термообработке.

Задачи:

- теоретический анализ современных методов вспенивания силикатных материалов с учетом состава основного сырья и порообразователя, температурно-временных режимов синтеза и наличия модифицирующих добавок;
- исследование механизмов взаимодействия компонентов порообразующих смесей между собой и с основным алюмосиликатным сырьем;
- изучение возможности вспенивания различных видов алюмосиликатного сырья при использовании гидратного вспенивания;
- разработка эффективной смеси модифицирующих добавок-плавней (флюсующей смеси) и анализ ее воздействия на различные типы алюмосиликатных структур;
- создание способа вспенивания алюмосиликатных материалов, содержащих углеродную фазу, по технологии «самовспенивания»;
- создание моделей, описывающих динамику формирования пористой структуры при использовании различных порообразователей;
- разработка научно обоснованной технологии производства термически вспененных алюмосиликатных материалов с заданным комплексом свойств с учетом компонентного состава смеси и типа основного алюмосиликатного сырья.

Научная новизна исследования:

1. На основе изучения динамики взаимодействия компонентов порообразующей смеси при различных режимах обжига (20-1000 °С, 600-1000 °С) выявлены причины ингибирования пенообразования жидкого стекла при добавлении глицерина за счет их химического взаимодействия и изменения теплоемкости и поверхностного натяжения смеси. Изменение процессов при высокотемпературном обжиге, включающее самовоспламенение и горение образцов при соотношении «жидкое стекло : глицерин» ниже «70 : 30» позволило установить, что для предотвращения преждевременного выгорания глицерина необходимо соотношение «дегидратированное жидкое стекло : глицерин» выше «1 : 1».

2. Впервые описаны процессы формирования и трансформации углеродной нанофазы при термической обработке пеностеклянных шихт, включающие: последовательный разрыв С-Н и С-О связей в глицерине, формирования соответствующих газообразных оксидов и аморфного углерода в sp^2 -состоянии, оседающего на поверхности частиц стекла, вплавления углерода в размягченную стекломассу и его окислительно-восстановительного взаимодействия с сульфат-ионами и оксидом железа (III) с выделением объема газов, что обеспечивает интенсивное вспенивание размягченной стекломассы.

3. Выявлены этапы взаимодействия смеси «стеклопорошок – жидкое стекло – глицерин», включающие: испарение физически связанной (100 °С) и силанольной (170 °С) воды; испарение и частичное улетучивание глицерина (190 °С); разложе-

ние глицерина и образование углеродной фазы, окрашивающей образец в темно-серый цвет (393 °С); спекание (выше 610 °С); вспенивание (выше 640 °С); оседание пены (выше 850 °С). Установлены зоны активного газовыделения: испарение воды из жидкого стекла (80-130 °С), испарение глицерина (190-280 °С), образованию CO_2 за счет разложения глицерина (320-450 °С). Описаны структурные изменения при высокотемпературном обжиге: разложение глицерина (сужающийся темный круг или факел пламени в случае избытка глицерина), доказавшие защитную функцию жидкого стекла при формировании пиролитического углерода.

4. Сформулированы особенности вспенивания алюмосиликатного сырья за счет щелочного компонента по гидратному механизму, включающие образование смеси геля щелочных гидросиликатов и непрореагировавших частиц сырья; дегидратацию геля с выделением паров воды (180 °С); твердофазное и жидкофазное спекание, плавление и вспенивание (700-1000 °С в зависимости от вида алюмосиликатного сырья). Доказано, что дополнительное введение глицериновой порообразующей добавки обеспечивает стабилизацию пористой структуры и дополнительное повышение пористости, причем формирование щелочных гидросиликатов обеспечивает защиту от преждевременного разложения глицерина.

5. Впервые сформулированы закономерности воздействия фторидно-боратных флюсующих смесей на термически обусловленные превращения в алюмосиликатных материалах, включающие деполимеризующий эффект оксида натрия, обеспечивающий разрыхление решетки и увеличение степени ее микрогетерогенности, формирование низкотемпературного расплава и перераспределение элемент-кислородных связей за счет оксида бора, а также снижение вязкости низкополимеризованной фазы за счет фторида натрия. Доказано, что совместное введение смесей « $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaF}$ » обеспечивает комплексную интенсификацию спекания, плавления и вспенивания алюмосиликатных смесей на всем протяжении термической обработки.

6. Показана возможность порообразования при термической обработке золошлаковых отходов ТЭС по механизму «самовспенивания», включая снижение вязкости смеси и повышение подвижности ионов при введении плавней, газовыделение за счет взаимодействия оксидов железа и углерода с образованием газообразной фазы, образование и рост закрытых пор при вязкости ниже 10^7 - 10^6 Па·с за счет повышения давления газов, прорыв межпоровых перегородок при вязкости ниже 10^4 - 10^3 Па·с, формирование крупных дефектных пор и оседание пены. Показан рост склонности к самовспениванию при повышении содержания аморфной фазы за счет большей внутренней энергии и реакционной способности.

7. Создан комплекс эмпирических моделей, описывающих фазово-структурные изменения при термической обработке шихт, и доказана их высокая предиктивная способность, проверенная на следующих материалах: а) показана возможность использования в качестве эффективных порообразователей широкого спектра органических соединений с учетом их химического состава и водорастворимости (сахароза, органические кислоты и др.); б) выявлена возможность вспенивания несиликатных матриц при введении восстанавливающего компонента (сульфатной добавки); в) доказана возможность вспенивания различных видов алюмо-

силикатного сырья по разработанной технологии при использовании трехкомпонентной смеси «плавень (флюс) – вспениватель (порообразователь) – активатор».

Теоретическая и практическая значимость работы:

- Впервые детально описаны механизмы термического разложения глицерина в составе пеностекольных шихт, включая образование углеродной нанофазы и ее взаимодействие с компонентами стекла;

- Разработаны модели, объясняющие роль гидратного и углеродного механизмов газовыделения, а также их синергетический эффект при совместном использовании;

- Выявлены закономерности деполимеризации алюмосиликатной матрицы под действием щелочных и фторидно-боратных добавок, приводящие к снижению температуры плавления и вязкости расплава и обеспечивающие снижение температуры обработки и энергозатрат;

- Описаны процессы «самовспенивания» золошлаковых отходов без введения дополнительного порообразователя, связанные с реакциями между оксидами железа и остаточным углеродом, что снижает себестоимость продукции, способствует решению проблемы утилизации промышленных отходов и снижению нагрузки на окружающую среду;

- Показана возможность применения спектра органических соединений (сахароза, ванилин и др.) в качестве альтернативы глицерину, что позволяет адаптировать технологию под доступное сырье;

- Предложена инновационная трехкомпонентная смесь «плавень – вспениватель – активатор», обеспечивающая в рамках единого производственного процесса возможность гибкого регулирования характеристик конечного продукта за счет варьирования технологических параметров термообработки;

- Разработаны рекомендации по подбору компонентного состава смеси для получения материалов с заданной плотностью в диапазоне 150-550 кг/м³, прочностью в диапазоне 1-5 МПа и средним размером пор 400 мкм с учетом химического состава основного алюмосиликатного сырья (содержание Al₂O₃ > 15 %, наличие остаточного углерода, SO₃, Fe₂O₃);

- Разработана научно обоснованная технология производства пористых алюмосиликатных материалов, отличающаяся меньшими затратами на подготовку шихты за счет использования жидких порообразователей и меньшими затратами на вспенивание за счет использования смесей плавней.

Методология, методы исследования и достоверность результатов.

В качестве основной методологии исследования применялась теория высокотемпературного вспенивания пластичных алюмосиликатных масс, описывающая ряд физико-химических процессов, происходящих при нагревании шихт на основе алюмосиликатного сырья. Исследование процессов спекания, плавления и вспенивания алюмосиликатных масс проводилась с использованием следующих методов: оптическая и сканирующая электронная микроскопия (оптический микроскоп и Micromed Polar 1, сканирующий ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D), рентгенофазовый анализ (порошковый дифрактометр ARL X'TRA), дифференциальная сканирующая калориметрия (установка STA 449 F5), масс-спектрометрия (квадрупольный масс-спектрометр 403 Aëolos® Quadro), рентгенофлуоресцент-

ный элементный анализ (система рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30), рамановская спектроскопия (спектрометр комбинационного рассеяния Renishaw InVia Reflex), инфракрасная спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр WQF-530), авторские установки по изучению динамики термически обусловленных процессов в режиме реального времени (*in situ*), а также испытания согласно соответствующим государственным стандартам. Описанные методы и стандартные методики в совокупности с воспроизводимостью результатов экспериментов подтверждают **надежность и достоверность** полученных результатов.

Личный вклад автора. В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение девяти лет. Личный вклад автора в работу заключается в: постановке задач исследования; разработке конструкции авторской установки для *in situ* исследования процессов вспенивания; непосредственном участии в получении исходных данных и научных экспериментах лично и с привлечением магистрантов и аспирантов; обработке и интерпретации полученных результатов; выработке основных концепций и создании обобщающих моделей. Физико-химические исследования выполнены совместно с соответствующими специалистами. Также автор лично участвовал в апробации результатов исследования на промышленных предприятиях и непосредственно участвовал в написании и редактировании публикаций в рецензируемых журналах.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности взаимодействия жидкого стекла и глицерина, включающая испарение воды и глицерина, образование углеродной фазы, спекание и вспенивание выше температуры стеклования, а также изменение состава газовой фазы в зависимости от типа среды и содержания жидкого стекла;

- эмпирическая модель взаимодействия «стеклопорошок – жидкое стекло – глицерин», включающая капсуляцию паров воды и глицерина, образование наноразмерных терморекционных углеродных пленок, их окислительно-восстановительное взаимодействие с компонентами стекла с образованием газобразной фазы, спекание, плавление и вспенивание силикатной массы;

- соотношение смеси плавней, мас. %: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – 4, NaF – 1, обеспечивающее снижение температуры вспенивания на 100 °С для широкого спектра кристаллического и аморфного алюмосиликатного сырья, а также подтвержденная гипотеза их флюсующего действия, а также модель их влияния на алюмосиликатный каркас;

- теоретические основы процесса «самовспенивания» золошлаковых отходов, протекающего за счет совмещения размягчения силикатной массы с газовыделением внутри материала при взаимодействии остаточного углерода с оксидом железа;

- эмпирическая модель формирования пористой структуры по «гидратному» механизму, включающая образование гидросиликатов при взаимодействии основного сырья и раствора NaOH , испарение гидратной воды и ее капсуляция в образце, плавление силикатной массы с образованием пор с тонкими стенками;

- возможность интенсификации вспенивания различных видов силикатного сырья при дополнительном введении глицеринового порообразователя, показавшая снижение плотности всех составов и изменение цвета;

- возможность расширения спектра порообразующих веществ за счет прочих органических соединений (сахароза, ванилин, уксусная кислота);

- оптимальный оксидный состав ($K_2O - 25$, $CaO - 15$, $P_2O_5 - 60$) и механизм вспенивания фосфатной стекломатрицы для получения вспененных материалов, а также подтвержденная возможность формирования пористых материалов как по одностадийной, так и по двухстадийной технологии;

- режим термической обработки гранул пористых материалов на основе диатомитового сырья: загрузка в печь при $600\text{ }^\circ\text{C}$, нагрев до $750\text{ }^\circ\text{C}$ и вспенивание при этой температуре в течение 20 минут; резкое охлаждение до $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 минут и отжиг до комнатной температуры в течение 5 часов, обеспечивающий получение материала плотностью $208\pm 7\text{ кг/м}^3$, средним размером пор $405\pm 18\text{ мкм}$ и диапазоном размеров пор от 100 до 800 мкм.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов по направлениям исследований: по направлению 1 «Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (СиТНМ)» в пунктах: «по структуре слагающих фаз – аморфные и кристаллические (монокристаллические, поликристаллические, нанокристаллические)», «по особенностям технологии, строению и функциональному назначению – стеклянные и стеклокристаллические материалы», «по размерным параметрам – объемные (монокристаллические) материалы»; по направлению 2 в пункте «Ресурсо- и энергосбережение»; по направлению 3 в пункте «Физико-химические свойства конденсированных состояний фаз и веществ в гетерогенных концентрированных системах твердое – газ».

Апробация результатов. Основные результаты исследования были изложены в докладах на следующих международных и всероссийских конференциях: международная научно-техническая конференция "Пром-Инжиниринг", г. Сочи, 2017-2024 гг.; международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2022-2025 гг.; Международная конференция по строительству и материалам, г. Владивосток, 2024 г.; Международная научно-техническая конференция "Строительство, архитектура и техносферная безопасность", г. Сочи, 2017-2024 гг.; Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика», г. Санкт-Петербург, 2021-2022 гг.; Международная научно-техническая конференция "Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении", г. Севастополь, 2021-2022 гг.; International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Болгария, г. Албена, 2019-2022 г.; Международная научно-техническая конференция "Intelligent Manufacturing and Materials 2021", г. Ялта, 2021 г.; V Национальная конференция профессорско-преподавательского состава и научных работников «Результаты исследований - 2020», г. Новочеркасск, 2020 г.; 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.; International Conference on Advanced Functional Materials and Composites, Испания, г. Барселона, 2018 г.; Международная конференция «Стеклопрогресс-XXI» г. Саратов, 2018 г.

Различные аспекты предлагаемого исследования были изучены при поддержке ряда государственных и негосударственных организаций, где Гольцман Б.М. выполнял следующие роли:

В роли руководителя:

- Российский Научный Фонд, Проекты № 23-79-01004, № 21-79-00004, № 19-79-00015;

- Совет по грантам Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, Договоры № СП-81.2022.1, № СП-578.2019.1, № СП-1074.2016.1.

В роли исполнителя (в т.ч. основного исполнителя):

- Министерство науки и высшего образования РФ, Государственное задание № FENN-2025-0001;

- Грант Правительства РФ в рамках Постановления № 220, Проект № 220-7540-7153;

- Российский Научный Фонд, Проекты № 21-19-00203, № 18-19-00455;

- Стратегический проект в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»;

- ООО «Газпромнефть НТЦ», Договор № НТЦ-19/08000/01879/Р;

- ООО «Центр инжиниринга и инноваций», Договор № 317-ЮУ.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных исследований и промышленного внедрения используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Химическая технология», «Техносферная безопасность»; аспирантов по направлению «Химическая технология», «Техника и технология строительства». Проведена опытно-промышленная апробация разработанной технологии гранулированного пористого силикатного материала в условиях АО «ОЭЗ «ВладМиВа», ООО «Рост-Транс», ООО ИТЦ «ДонЭнергоМаш».

Публикации по теме диссертации. Результаты диссертации опубликованы в 78 научных работах, из них работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях (из перечней Минобрнауки России) – 19; изданиях, индексируемых в международных базах данных – 23; патентов РФ – 5; свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ, базах данных, топологиях интегральных микросхем – 1.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка используемых источников и двух приложений. Общий объем диссертации – 376 страниц машинописного текста, включая 114 рисунков, 53 таблицы и 312 библиографических наименований.

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 (Аналитический обзор современного состояния исследований в области синтеза вспененных алюмосиликатных материалов) проведен анализ современных методов вспенивания силикатных материалов, включая вспенивание с использованием порообразующих добавок, гидратное вспенивание и т.н. «самовспенивание». Описаны физико-химические процессы, протекающие при термической обработке шихт, рассмотрены составы порообразующих смесей, используемых в отечественном и зарубежном реальном производстве. Рассмотрены тенденции современных исследований в области вспенивания масс на основе различных видов силикатного сырья. Исследованы современные методы интенсификации спекания, плавления и вспенивания алюмосиликатных материалов за счет введения флюсующих добавок, а также приведены гипотезы их флюсующего воздействия. Созданы сводные таблицы, описывающие основные технологические параметры синтеза лабораторных и промышленных вспененных материалов, а также их свойства.

Во второй главе (Характеристика применяемых материалов и методы исследования) приведена методология исследований, описаны основные характеристики используемых сырьевых материалов, а также технологические этапы подготовки и термической обработки образцов вспененных алюмосиликатных материалов с применением вторичного сырья. Приведен химический состав как основного алюмосиликатного сырья, так и вспенивающих и флюсующих добавок. Исследования структуры свойств образцов вспененных материалов выполнялись согласно стандартным методикам в соответствии с действующими государственными стандартами, а также с помощью современных физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ, оптическая и электронная микроскопия, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, рамановская спектроскопия, рентгенофлуоресцентный элементный анализ. Исследование динамики процессов вспенивания исследовалось с применением авторской установки, приведенной на рисунке 1.

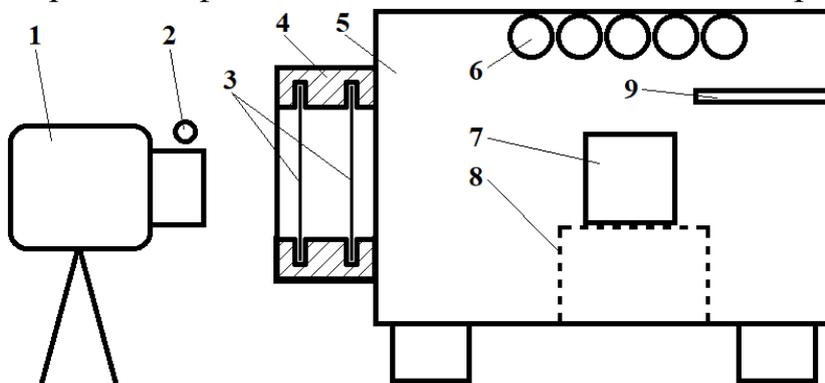


Рисунок 1 – Установка для регистрации динамики термически обусловленных процессов: 1 – камера; 2 – источник света; 3 – кварцевое стекло; 4 – огнеупорная дверца; 5 – внутреннее пространство печи; 6 – нагревательные элементы; 7 – образец; 8 – сетчатая подставка; 9 – термопара

Исследование динамики процессов вспенивания исследовалось с применением авторской установки, приведенной на рисунке 1.

В третьей главе (Исследование процессов получения пеностекла с использованием комплексной порообразующей смеси) исследована динамика вспенивания за счет смесей жидкого стекла и глицерина. На первом этапе изучались термообусловленные процессы, происходящие в жидких пенообразующих смесях. На втором этапе исследовались термически обусловленные процессы, протекающие в пеностекольных смесях (таблица 1).

Таблица 1 – Исследуемые составы с использованием комплексной порообразующей смеси

Содержание компонента, мас. %, в составе, №							
Жидкие капли							
	L0	L1	L2	L3	L4	L5	LG
Жидкое стекло	100	90	80	70	60	50	-
Глицерин	0	10	20	30	40	50	100
Образцы на основе стеклопорошка							
	W5	G1	G5	G9	W1G9	W5G5	W9G1
Стеклопорошок	95	99	95	91	90	90	90
Жидкое стекло	5	-	-	-	1	5	9
Глицерин	-	1	5	9	9	5	1

Анализ процессов, происходящих при термической обработке жидкого стекла, глицерина и их смесей (рисунок 2) показал, что нагревание чистого глицерина от комнатной температуры приводит к его полному испарению в интервале 190-280 °С. Чистое жидкое стекло начинает интенсивно кипеть при 170 °С, а активное пенообразование начинается с 210 °С и заканчивается при 300 °С. Эта пена из жидкого стекла остается стабильной до 650 °С, после чего начинает оседать. Выявлены стадии разложения глицерина: ниже 300 °С – испарение глицерина; 300-400 °С – разложение глицерина; выше 400 °С – разложение углерода и других продуктов термодеструкции глицерина.

Установлено ухудшение пенообразования с ростом доли глицерина в смеси глицерина и жидкого стекла, что объясняется началом кипения глицерина при более низких температурах, когда жидкое стекло недостаточно плотное, чтобы удерживать газы внутри, и поэтому газообразный глицерин испаряется с поверхности капли. Этот процесс происходит, когда капля еще жидкая, поэтому поверхность проницаема, а количество испаряющегося глицерина велико.

Изучены изменения в жидких каплях, помещенных в зону высоких температур (600 °С). Активное вспенивание при этом начинается сразу после попадания каплей внутрь печи. Чистое жидкое стекло показывает наибольшее вспенивание. Увеличение количества глицерина снижает интенсивность вспенивания. При содержании глицерина более 30 % нагрев в течение 100-110 секунд приводит к самовоспламенению смеси и ее горению. Жидкое стекло сильно замедляет разложение и горение глицерина. Установлено, что для предотвращения самовоспламенения соотношение «жидкое стекло : глицерин» должно быть больше 70 : 30, что соответствует соотношению «дегидратированное жидкое стекло : глицерин» > 1 : 1. Также выявлено, что после 15 секунд в печи все содержащие глицерин образцы начинают менять цвет с белого на серый, что указывает на пиролизацию глицерина

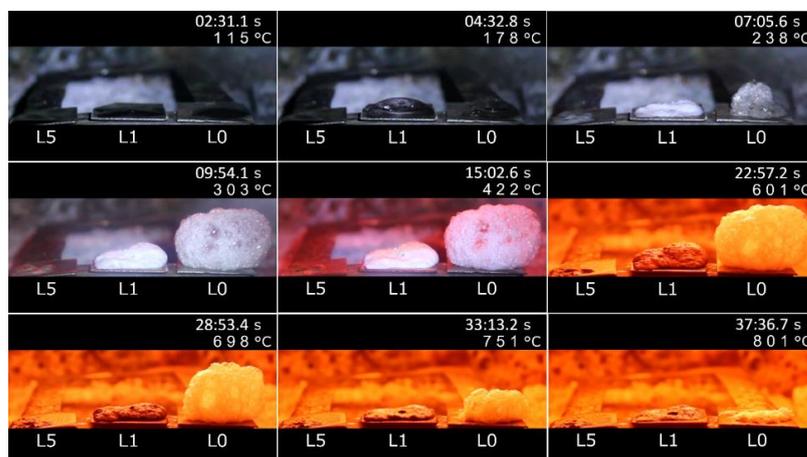


Рисунок 2 – Важные изменения при термической обработке жидких капель от комнатной температуры

и образование остаточного углерода. Жидкое стекло полностью плавится при температуре 850 °С, а оседание глицеринсодержащего образца прекращается при 770 °С, а затем снова начинается вспенивание с максимумом при 850 °С, что связано с действием углеродной фазы как ПАВ, стабилизирующего пену.

Предложена модель, описывающая взаимодействие жидкого стекла и глицерина (рисунок 3).

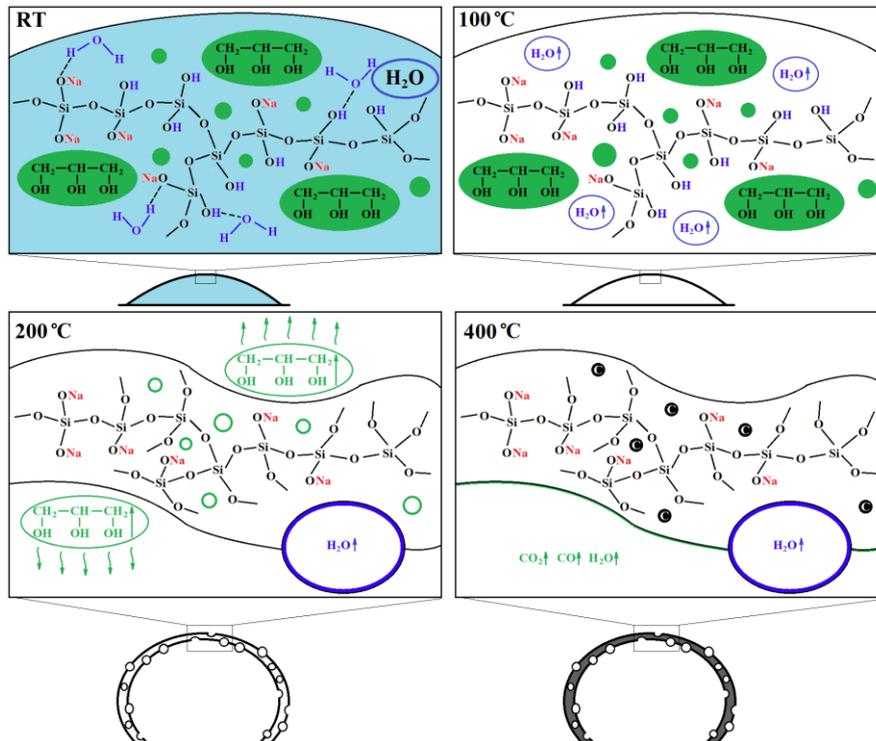


Рисунок 3 – Модель взаимодействия «жидкое стекло – глицерин»

На начальном этапе смесь представляет собой частицы глицерина, окруженные натриево-силикатной каркасом жидкого стекла. Эта смесь распределена в воде из раствора жидкого стекла. Нагрев до 100 °С приводит к испарению физически связанной воды и незначительному затвердеванию смеси. Нагрев от 100 до 200 °С запускает ряд процессов: испарение силанольной воды (170 °С), непрерывные структурные изменения в обезвоженном жидком стекле, переход глицерина из жидкого состояния в газообразное и частичное улетучивание (190 °С). На этой стадии глицерин ингибирует вспенивание жидкого стекла из-за своего поверхностного натяжения и теплоемкости. Глицерин улетучивается с поверхности капли или сливается внутри образца с образованием большой полости. Растущее давление газа внутри образца вызывает уплотнение жидкого стекла и образование «корки» жидкого стекла, вспененной водяным паром. Следующее структурное изменение происходит при температуре выше 393 °С, когда глицерин разлагается на газы CO₂, CO, H₂O и остаточный углерод, образующийся внутри смеси из-за недостатка кислорода. Эта углеродная фаза вызывает изменение цвета пены с белого на серый. В то же время жидкое стекло препятствует воспламенению глицерина и способствует образованию пироуглеродной фазы. Полученная структура стабильна до 600-650 °С, когда вязкость расплава жидкого стекла снижается до значений, не обеспечивающих устойчивую пену. Оседание пены продолжается до 770 °С, после чего

расплав снова начинает пениться. Это второе вспенивание соответствует разложению остаточного углерода. Более того, эта углеродная фаза действует как поверхностно-активное вещество, стабилизирующее пену при высоких температурах.

Изучены процессы, происходящие при термической обработке порошка стекла, жидкого стекла, глицерина и их смесей (рисунок 4).

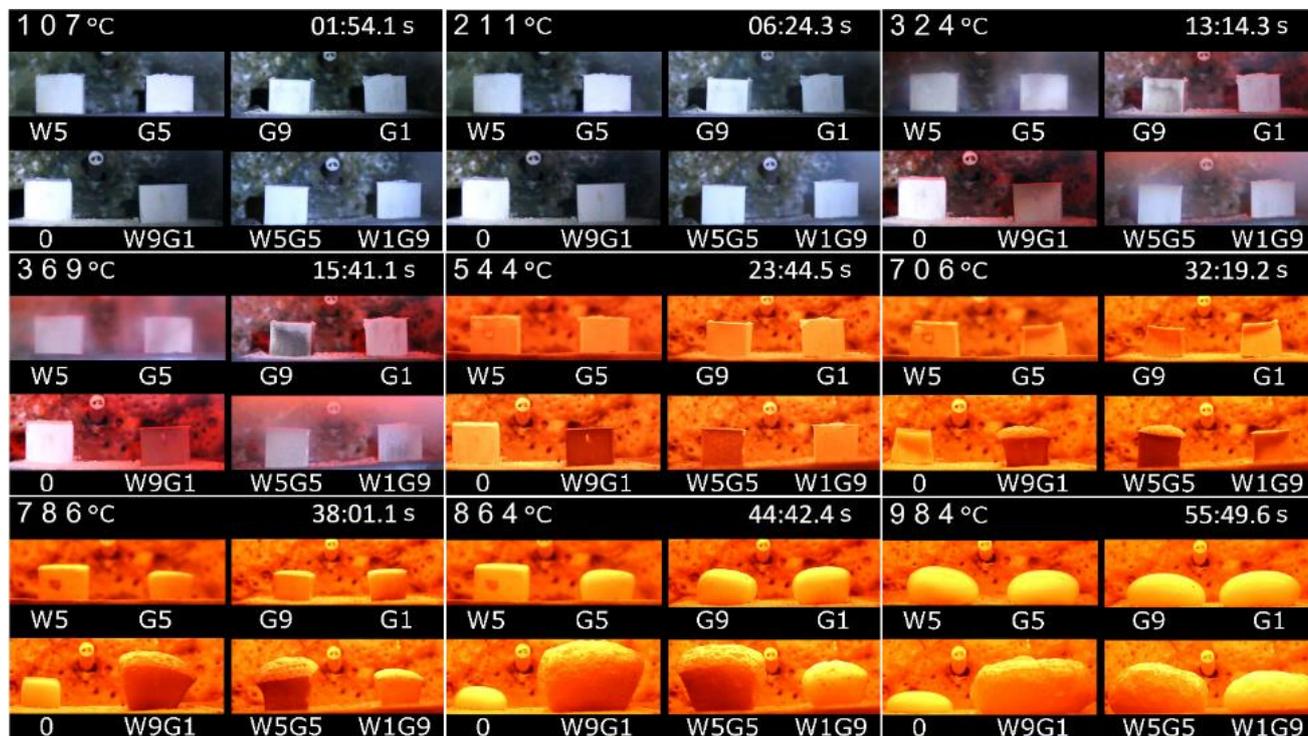


Рисунок 4 – Важные изменения при термообработке образцов на основе стеклопорошка от комнатной температуры

Первый видимый процесс – выделение белого газа – начинается при 170-180 °C и связан с испарением глицерина. При ≈ 320 °C начинается изменение цвета с белого на серый, что связано с термическим разложением глицериновой составляющей и образованием углеродистых соединений, причем наиболее интенсивно оно протекает у составов с меньшим количеством глицерина, что объясняется «защитной» функцией жидкого стекла. Образцы начинают спекаться с образованием плотной стеклообразной структуры при 610 °C, т.е. при температуре стеклования, а при 640 °C спекание заканчивается и начинается вспенивание. При достижении 850 °C вязкость стекла снижается до значений, при которых образцы начинают оседать под собственным весом.

ДТА-анализ в инертной (гелий) и окислительной (кислород) атмосфере (рисунок 5) показал, что разложение глицерина и образование вспенивающихся газов происходит независимо в обоих случаях, но может быть ускорено окислительной средой.

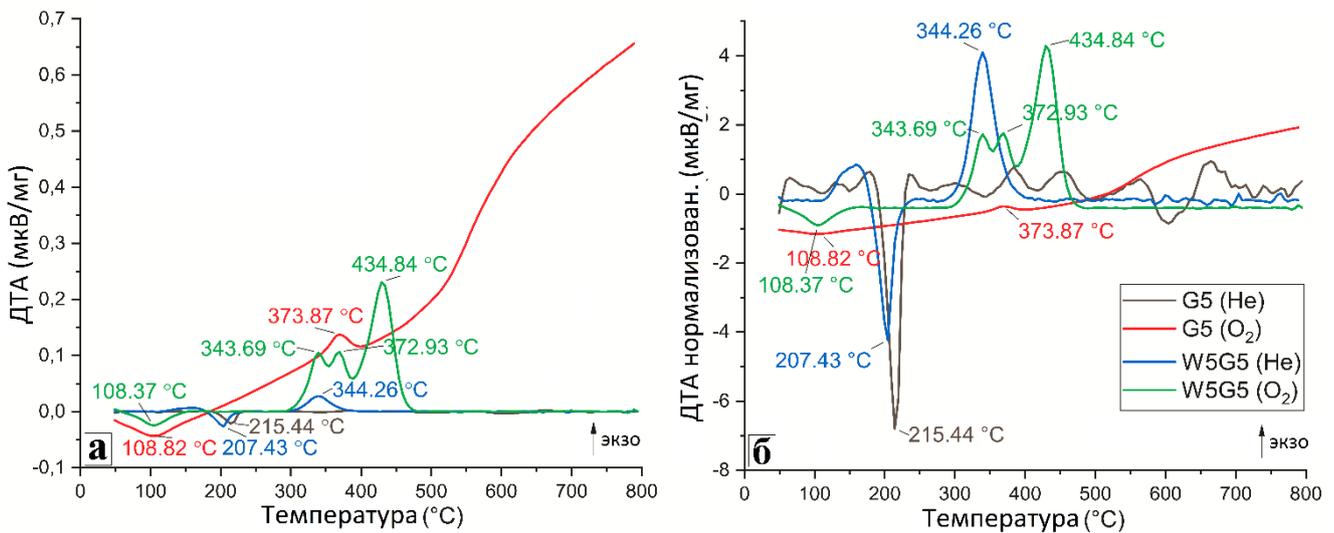


Рисунок 5 – ДТА-кривые образцов на основе стеклопорошка

Состав, не содержащий жидкого стекла, имеет только один эндотермический пик с минимумом при 207,43-215,44 °С, соответствующий испарению глицерина. Состав, содержащий и глицерин, и жидкое стекло, в атмосфере гелия имеет только один экзотермический пик с максимумом при 373,87 °С. Но в атмосфере кислорода имеется широкая экзотермическая область с тремя пиками при 343,69, 372,93 и 434,84 °С. Последующий нагрев свыше 500 °С не приводит к образованию пиков.

Установлено (рисунок б), что активное газовыделение происходит в трех зонах: 80-130 °С (испарение воды из жидкого стекла); 200-280 °С (испарение глицерина); 320-450 °С (разложение глицерина с образованием различных продуктов). Выделения пенообразующих газов выше 600 °С (начало пенообразования) не выявлено, что вызвано как капсуляцией части пенообразующих газов внутри образца между частицами спеченного стекла, так и образованием пенообразующих газов при высоких температурах за счет взаимодействия остаточного углерода и ионов из расплавленного стекла (главным образом, сульфат-ионов).

Нагревание от 600 °С вызывает разложение глицерина сразу после помещения образца в печь, что выражается в образовании углеродной фазы (при недостатке) или горении (при избытке), причем воспламенение образцов происходит только при закрытой печи. Вспенивание образцов, содержащих и жидкое стекло, и глицерин, начинается при 730 °С, а образцов, содержащих только глицерин, – при 760 °С. Максимальное вспенивание достигается при 850 °С, после чего образцы оседают. Вспенивание происходит более интенсивно, чем при нагреве от комнатной температуры, что связано с быстрым спеканием частиц стекла и капсулированию углеродной фазы и вспенивающих газов внутри образца.

Изучено влияние температурно-временных условий термической обработки на изменения в структуре пеностекла. Проведен расчет изменения вязкости для каждого интервала температур с применением метода Охотина и методов Мазурина-Третьяковой-Швайко-Швайковской (МТШ) и Фогеля-Фулчера-Таммана (ФФТ) (рисунок 7), показавший наиболее важные характеристические температуры, влияющие на вспенивание шихты: температура начала вспенивания (вязкость $10^{6,7}$ Па·с); температура максимальной интенсивности вспенивания (вязкость 10^4 Па·с); температура начала оседания пены (вязкость 10^3 Па·с).

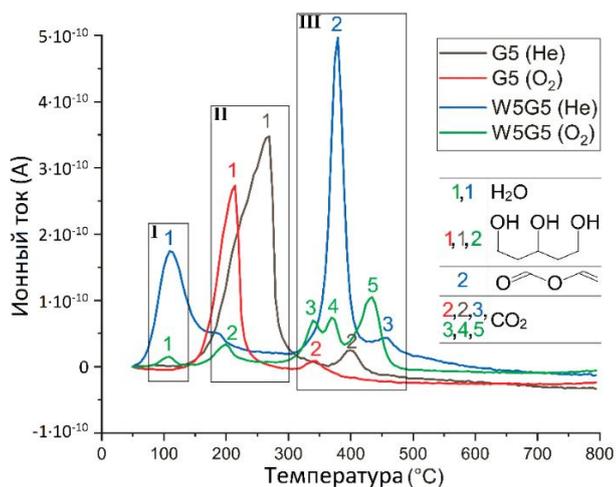


Рисунок 6 – Масс-спектропия составов G5 и W5G5

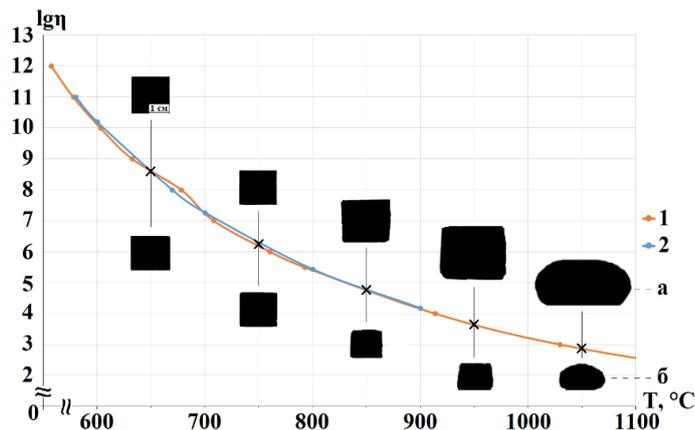


Рисунок 7 – Динамика вспенивания образцов: 1 – расчет по методу МТШ-ФФТ; 2 – расчет по методу Охотина; а – состав W9G1; б – состав 0

Исследована структура наночастиц углерода, инкорпорированных в силикатную матрицу, и их влияние на свойства матрицы и пористого материала, в целом. Показано, что подавляющая часть углеродной фазы вступает в реакцию при первичном вспенивании шихты, а повторное вспенивание не приводит к значительному дополнительному вспениванию. После первичного вспенивания стенки пор гладкие, и в них находятся микропоры округлой формы размером 4-15 мкм (рисунок 8). После повторного вспенивания стенки пор становятся «шероховатыми», неровными.

Установлено появление в образце пеностекла пика при 1600 см^{-1} соответствующего G-моду углерода, т.е. формируется фаза аморфного sp^2 -углерода (рисунок 9).

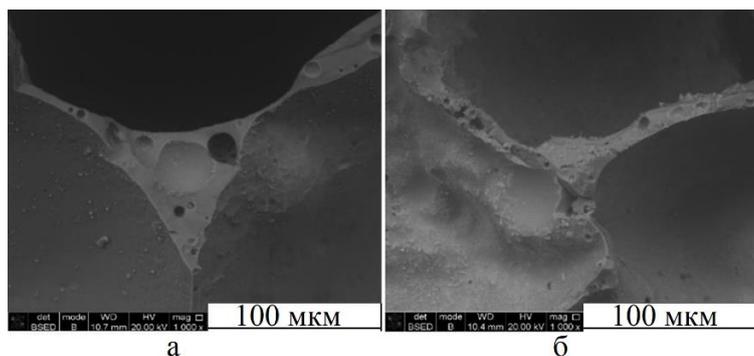


Рисунок 8 – Результаты электронной микроскопии образцов после первичного и повторного вспенивания: (а) первичное вспенивание; (б) повторное вспенивание

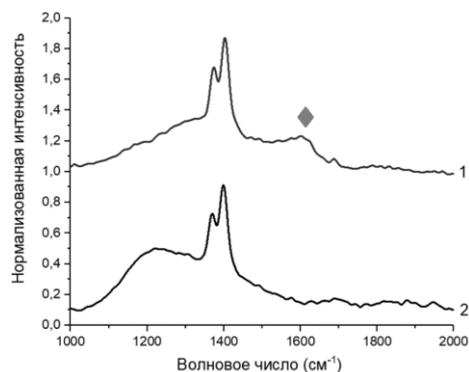


Рисунок 9 – Результаты рамановской спектроскопии: (1) пеностекло после вспенивания, (2) исходное стекло, ♦ – G-мода углерода

Сформулирован механизм формирования углеродной фазы, включающий разрыв С-Н и С-О связей и образование на их месте хаотических «cross-link» связей, которые далее релаксируют из фрагментарной углеродной структуры в аморфную структуру твердого тела. Сформированный аморфный углерод оседает на поверхности частиц стекла и вступает в реакции вспенивания, описанные ниже.

Сформулирован механизм влияния углеродной фазы на вспенивание пеностекольной шихты, включающий термическое разложение глицерина с формированием фазы аморфного углерода, ее сплавление в размягченную стекломассу и их окислительно-восстановительное взаимодействие с выделением объема вспенивающих газов по реакции (1). Непрореагировавший углерод остается сплавленным в стекло и придает ему темную окраску.



Исследовано влияние воды на процесс вспенивания, показавшее повышение однородности пористой структуры. Наличие воды обеспечивает образование дополнительной вспенивающей газовой фазы внутри стекломассы, а также снижает вязкость порообразующей смеси и повышает равномерность ее распределения в шихте. Дополнительно вода снижает интенсивность горения углерода и обеспечивает формирование большего количества углеродной фазы.

В четвертой главе (Исследование процессов поризации силикатных смесей по технологии «самовспенивания» и влияния модифицирующих добавок-плавней на процессы структурообразования), в первую очередь, выбраны материалы, играющие роль плавней в силикатной промышленности – карбонаты; соединения бора; фториды, – которые вводили в сырьевую смесь в количестве 10 мас. % сверх 100 и подвергнуты термической обработке при температурах вспенивания 800, 850, 900 °С (рисунок 10).

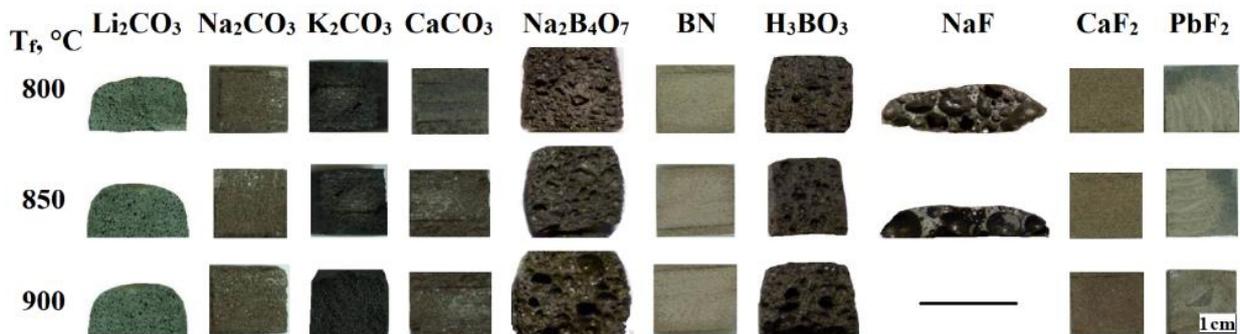


Рисунок 10 – Внутренняя структура пеноматериалов с использованием различных плавней

Выделены два наиболее перспективных плавня: бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (большое количество неравномерно распределенных пор разного размера, плотность менее 600 кг/м^3) и фторид натрия NaF (равномерная структура, чрезмерная деформация образца под действием температуры вплоть до полного расплавления при 900 °С, плотность менее 600 кг/м^3).

Исследовано влияние совместного введения фторидно-боратных смесей, для чего разработаны составы, представленные в таблице 2. Название состава указывает на содержание буры, т.е. состав В2 содержит 2 мас. % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Таблица 2 – Разработанные смеси для вспенивания шлакового отхода

	Содержание компонента, мас. %, в составе, №					
	В0	В1	В2	В3	В4	В5
Шлаковый отход	100					
Тетраборат натрия (сверх 100)	0	1	2	3	4	5
Фторид натрия (сверх 100)	5	4	3	2	1	0

Повышение температуры обжига ведет к двум последовательным изменениям: стягивание частиц образца, обусловленное его спеканием, и соответствующее повышение плотности, а затем начало вспенивания за счет давления газов при разложении углеродного компонента и снижения вязкости материала до вязкопластичного состояния (рисунок 11). Такая закономерность особенно ярко выражена для смесей плавней с преобладанием фторида. Бура показывает себя как стабильный эффективный плавень, который приводит к вспениванию уже при 1000 °С, а с повышением температуры обеспечивает постепенное снижение вязкости и повышение интенсивности вспенивания. Флюсующий эффект фторида резко проявляется при 1150 °С, и при нагревании до 1200 °С образец полностью теряет форму и расплавляется, оседая под собственным весом. Показано «расслоение» межпоровых стенок образцов с преобладанием буры (рисунок 12), где появляется тонкая коричневая пленка железистой фазы за счет миграции ионов железа к поверхности образца.

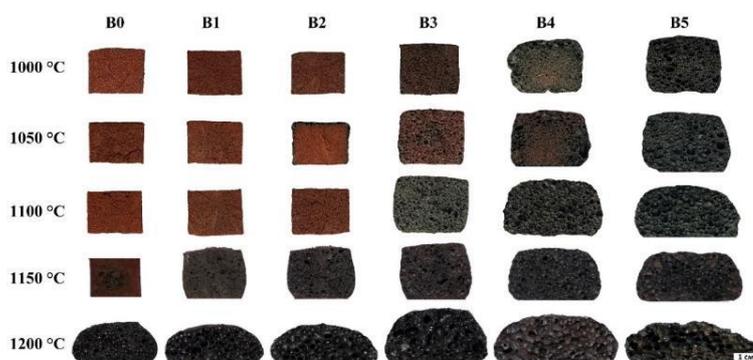


Рисунок 11 – Внутренняя структура образцов

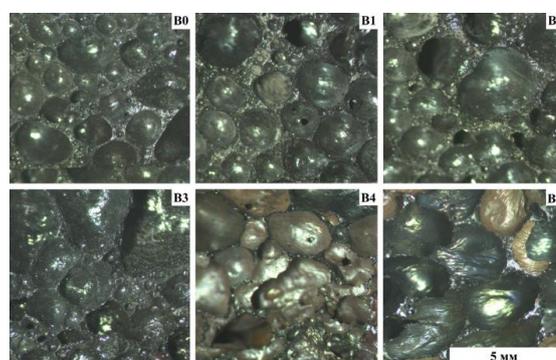


Рисунок 12 – Микроскопический анализ образцов

Введение смеси плавней способствует частичной кристаллизации исходно рентгеноаморфного материала с формированием кристаллов магнетита Fe_3O_4 , кварца SiO_2 , альбита $NaAlSi_3O_8$ и небольшого количества кристаллов муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Повышение содержания буры в смеси ведет к снижению интенсивности кристаллических пиков. Наиболее эффективной будет использование смесей с преобладанием $Na_2B_4O_7$, но содержащих небольшие количества NaF . Это обеспечит формирование равномерной пористой структуры образцов, причем воздействие буры на последних этапах вспенивания будет интенсифицировано высокоактивным фторидом натрия, где наименьшей плотностью 378 кг/м^3 обладал образец, содержащий 4 мас. % $Na_2B_4O_7$ и 1 мас. % NaF , обожженный при 1200 °С.

Сформулирован механизм вспенивания золошлаковых отходов за счет совмещения размягчения силикатной массы и газовыделения внутри материала. Введение плавней в состав золошлака обеспечивает снижение температуры размягчения и соответствующее повышение мобильности молекул и ионов. Углерод получает возможность взаимодействовать с компонентами смеси и окисляться, формируя вспенивающие газы. Наибольший вклад в окисление оказывает окислительно-восстановительная реакция углеродного «недожога», инкорпорированного в

алюмосиликатный каркас, и Fe_2O_3 по реакции (2), что подтверждается изменением цвета с кирпично-коричневого (из-за Fe_2O_3) на черно-серый (из-за FeO). При этом происходит образование закрытых пор за счет формирования газообразных продуктов и роста пор за счет повышения давления газов. Интенсивность вспенивания снижается в ряду «котельный шлак → золошлаковая смесь → зола-уноса», что связано с уменьшением содержания стеклообразной аморфной фазы.



Бура является стабильным флюсующим агентом, позволяющим в широких пределах регулировать пористость, плотность и другие свойства вспененных золошлаков. Фторид натрия является плавнем, оказывающим при повышенных температурах интенсивное флюсующее действие на алюмосиликатный каркас. Выбрано оптимальное соотношение смеси плавней для синтеза вспененных материалов на основе золошлаковых отходов по технологии «самовспенивания», мас. %: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – 4, NaF – 1. Такое соотношение обеспечивает равномерное структурообразование на начальных этапах термообработки за счет воздействия буры и интенсификацию вспенивания при максимальной температуре вспенивания за счет активного действия фторида натрия. Оптимальным режимом вспенивания является обжиг при 1150°C в течение 30 минут.

В пятой главе (Вспенивание шихт на основе гидратного метода) исследована возможность замены порошка стекла на аморфный природный кремнезем при производстве пористых материалов по технологии пеностекла. Разработан ряд составов с использованием сухого гидроксида натрия. Вспенивание проводилось при температуре 800 , 850 и 900°C . Вспенивание диатомита по гидратному механизму с использованием щелочи ведет к активному порообразованию за счет паров воды с формированием пористости смешанного типа. При повышении температуры до 900°C 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 $200\text{-}250\text{ кг/м}^3$. По фазовому составу образцы преимущественно состояли из аморфной стеклофазы, а также кристаллической фазой α -кварца в количестве $22\text{-}24\%$. Оптимальным составом для синтеза пеностекольных материалов выбран состав, мас. %: диатомит – 80; гидроксид натрия – 20; вода – 15 (сверх 100); глицерин – 5 (сверх 100). Оптимальная температура вспенивания – 850°C .

С использованием модельных составов (таблица 3) исследованы изменения структурообразования при введении модифицирующих добавок. Выявлены следующие этапы потери массы при дополнительном введении глицерина (рисунок 13): 100°C – удаление физической воды; $200\text{-}400^\circ\text{C}$ – разложение глицерина; $400\text{-}700^\circ\text{C}$ – удаление химически связанной воды из диатомита; свыше 700°C – удаление воды из гидросиликатов. Описаны процессы, общие для всех образцов: 100°C – удаление адсорбированной воды; $\approx 573^\circ\text{C}$ – полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ -кварц; $\approx 710^\circ\text{C}$ – образование дисиликата натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; 880°C – плавление дисиликата.

Таблица 3 – Шихтовый состав и плотность синтезированных образцов

Состав	Содержание компонента, мас. %				Плотность, 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	374
M3	80	20	5	-	286	187	219
M4	100	-		5	1349	1320	1262
M5	80	20		5	473	756	Полное расплавление

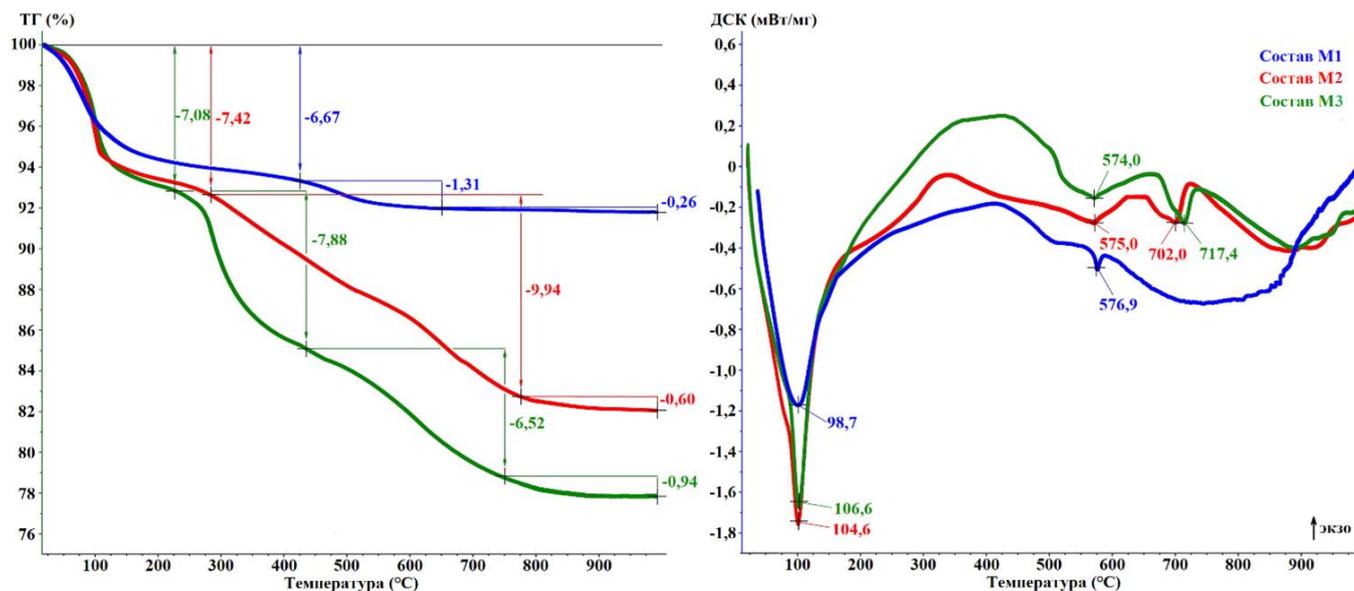


Рисунок 13 – Сравнительный анализ составов M1-M3

Исследованы процессы формирования пористой структуры при использовании модифицирующих добавок-плавней. Введение гидроксида натрия приводит к существенному снижению вязкости образца, а высвобождение химически связанной воды ведет к вспениванию массы со снижением плотности до 359 кг/м³. Добавление 5 мас. % фторида натрия ведет к сильному оплавлению образца. Совместное введение и NaOH, и NaF 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. Показано снижение температуры твердофазового спекания при введении NaF. Введение NaOH существенно уменьшает количество кристаллической фазы, которая вступает в реакцию с NaOH с формированием аморфных гидросиликатов. Кристаллическая фаза представлена остаточной непрореагировавшей частью диатомита в виде SiO₂.

Исследовано вспенивание силикатных масс на основе различных видов силикатного сырья: аморфные кремнеземистые породы (диатомит, опока), кристаллические кремнеземистые породы (полевошпат, кварцевый песок), шлаковый отход ТЭС. Проведен анализ трёхкомпонентной диаграммы состояния «Al₂O₃-SiO₂-

Na₂O», на основе которой выбраны оптимальные составы шихт для каждого из видов сырья (рисунок 14). Вспенивание проводилось при 750, 800, 850 °С.

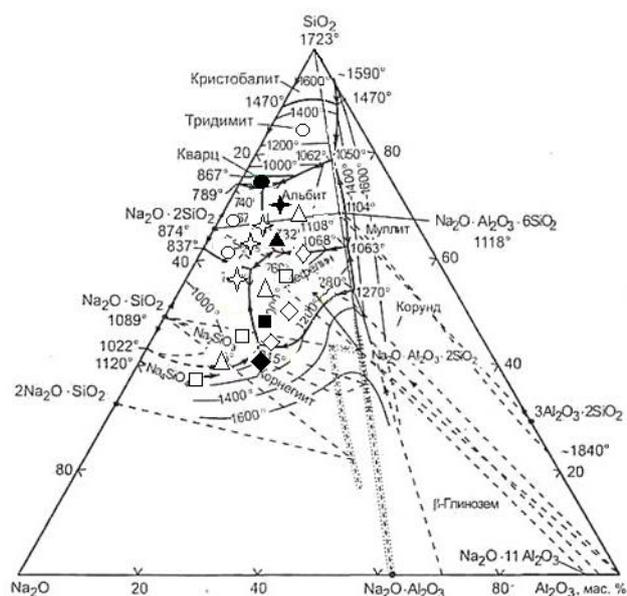


Рисунок 14 – Расположение исследуемых составов на диаграмме состояния Na₂O-Al₂O₃-SiO₂: ◆ – диатомит; ▲ – опока; ◆ – шлак ТЭС; ● – кварцевый песок; ■ – полевой шпат

При введении NaOH процесс спекания интенсифицируется во всех составах. Вспенивание наблюдается во всех составах с различной интенсивностью, что обусловлено разным содержанием химически связанной воды и температурой плавления, растущую с повышением содержания Al₂O₃. Влияние Al₂O₃ возможно нивелировать введением оксидов щелочных металлов, что ведет к сдвигу элементарной точки в область низкотемпературных соединений и интенсифицировать процессы плавления. Большое влияние на вспенивание оказывает фазовый состав, особенно, в какой форме (кристаллической или аморфной) представлен SiO₂. Поскольку

аморфный кремнезем является метастабильной фазой, то он легче переходит в расплав и вспенивается.

Изучена динамика вспенивания материалов с применением смесей «Na₂B₄O₇:NaF» (рисунок 15).

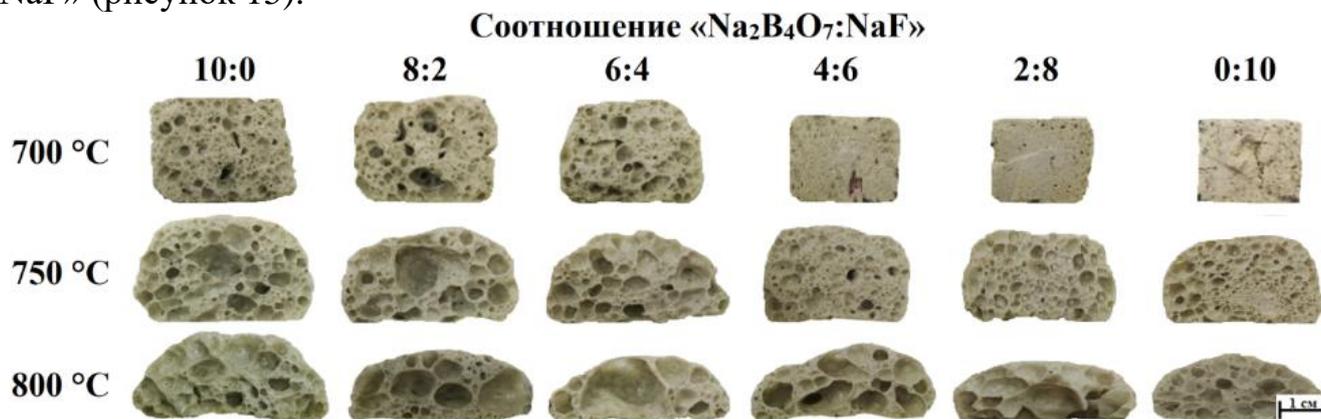


Рисунок 15 – Внутренняя структура образцов с применением смеси плавней

В смесях с преобладанием буры плотность материала в диапазоне 700-750 °С снижалась на ≈ 200 кг/м³, а при дальнейшем нагревании до 800 °С – повышалась на ≈ 50 кг/м³. При смещении соотношения «Na₂B₄O₇:NaF» в сторону NaF наблюдается резкое снижение интенсивности вспенивания при 700 °С и интенсификация плавления образцов при дальнейшем нагревании. Выявлены основные этапы формирования пористой структуры: начало плавления шихты с применением NaF в диапазоне температур 700-730 °С, с применением буры – при температуре ниже 700 °С;

дальнейшее вспенивание за счет постепенного снижения вязкости; при температуре выше 760 °С – оседание пены под собственным весом. Оптимальным выбрано соотношение « $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{NaF}$ » = «8:2», а оптимальной температурой вспенивания – 750 °С, что позволяют получить материал с плотностью 220 кг/м³.

Проведен анализ количества смеси, необходимого для получения материала заданной плотности (рисунок 16). При низких содержаниях смеси плавней снижение плотности образцов идет постепенно, а при 4 мас. % смеси оптимальная для вспенивания вязкость достигается при 750 °С, а при дальнейшем нагреве начинается оседание пены. Оптимальным 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).

В шестой главе (Создание моделей порообразования при термической обработке алюмосиликатного сырья при использовании разработанных порообразующих смесей и их проверка) разработана модель взаимодействия «стеклопорошок – жидкое стекло – глицерин» (рисунок 17).

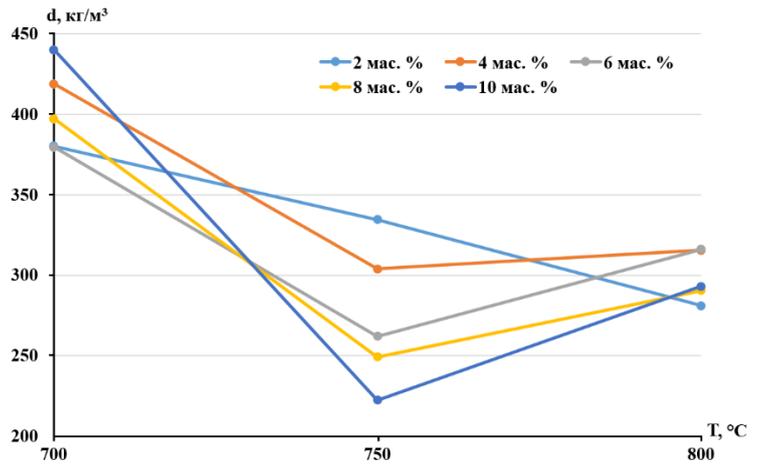


Рисунок 16 – Зависимость изменения плотности от количества смеси плавней

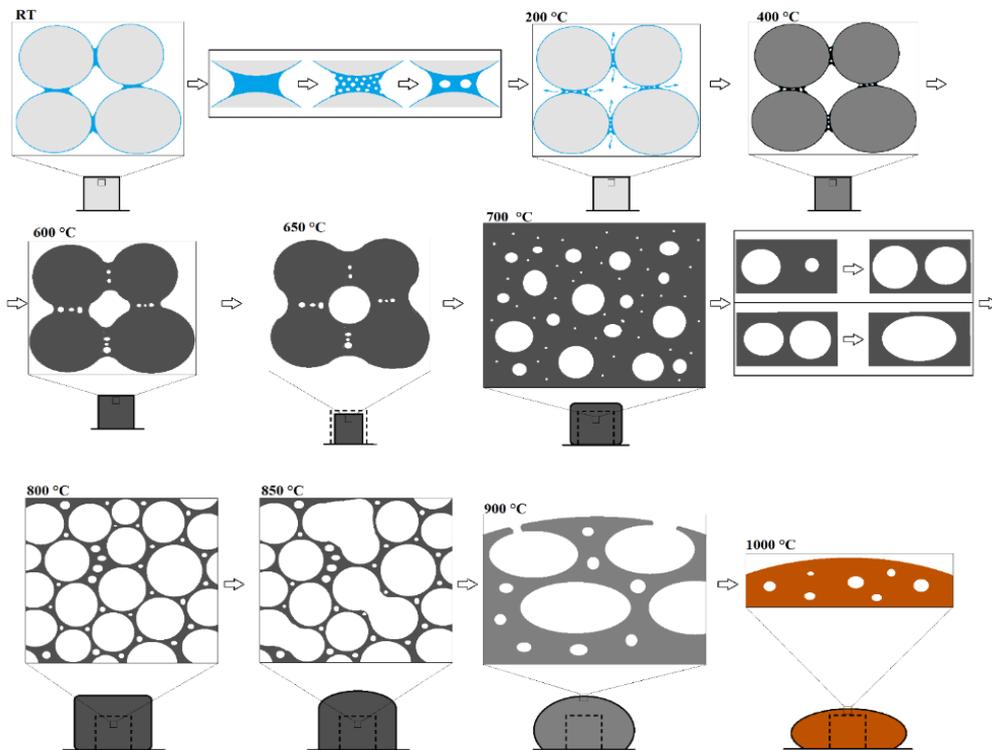


Рисунок 17 – Модель взаимодействия «стеклопорошок – жидкое стекло – глицерин»: синий – пенообразующая смесь; светло-серый – частицы стекла, черный – углеродная фаза; темно-серый – частицы стекла, покрытые углеродной фазой; белый – газообразная фаза (воздух и пенообразующие газы); коричневый – материал при высоких температурах

Исходный образец содержит частицы стекла, покрытые тонким слоем вспенивающей смеси «жидкое стекло — глицерин». Нагревание приводит к удалению воды и испарению глицерина. По достижении 400 °С глицерин разлагается и образует углеродную фазу, которая делает исходно белый образец темно-серым. Далее глицерин вступает в окислительно-восстановительное взаимодействие с компонентами стекла с образованием газообразной фазы, которая концентрируется между частицами стекла. При 700 °С образец представляет собой однородное стеклообразное вещество, заполненное пузырьками газа. Последующий нагрев снижает вязкость стекла и увеличивает давление газа внутри образца, что обеспечивает рост газовых пузырьков двумя путями: перераспределением давления газа с образованием пор одинакового размера и слиянием пор. Оптимальная структура пеностекла формируется, когда материал состоит из равномерно распределенных пор близкого размера, разделенных тонкими перегородками стекловидного материала, также пронизанными порами микрометрового размера (800-820 °С). Дальнейшее снижение вязкости стекла приводит к прорыву межпоровых перегородок, образованию крупных дефектных пор неправильной формы, слиянию пор, улетучиванию вспенивающих газов, и оседанию пены. Предложены способы оптимизации существующей технологии пеностекла. Во-первых, химический состав и качество как глицерина, так и жидкого стекла не влияют на свойства и структуру получаемых материалов, в связи с чем целесообразно использовать более дешевые виды этих компонентов, например, сырой глицерин или побочные глицеринсодержащие продукты. И, во-вторых, более активное пенообразование достигается при высоких соотношениях «жидкое стекло : глицерин», так как это обеспечивает более позднее разложение глицерина и инкапсуляцию пенообразующих веществ внутри образца. Следовательно, возможно снижение содержания глицеринового компонента, что ведет к удешевлению шихты.

Проанализировано взаимное влияние компонентов порообразующей смеси на процессы структурообразования пеностекла, показавшее, что раздельное введение жидкого стекла и глицерина ведет к очень слабому вспениванию, а интенсивное порообразование наблюдается только в местах их контакта (рисунок 18).

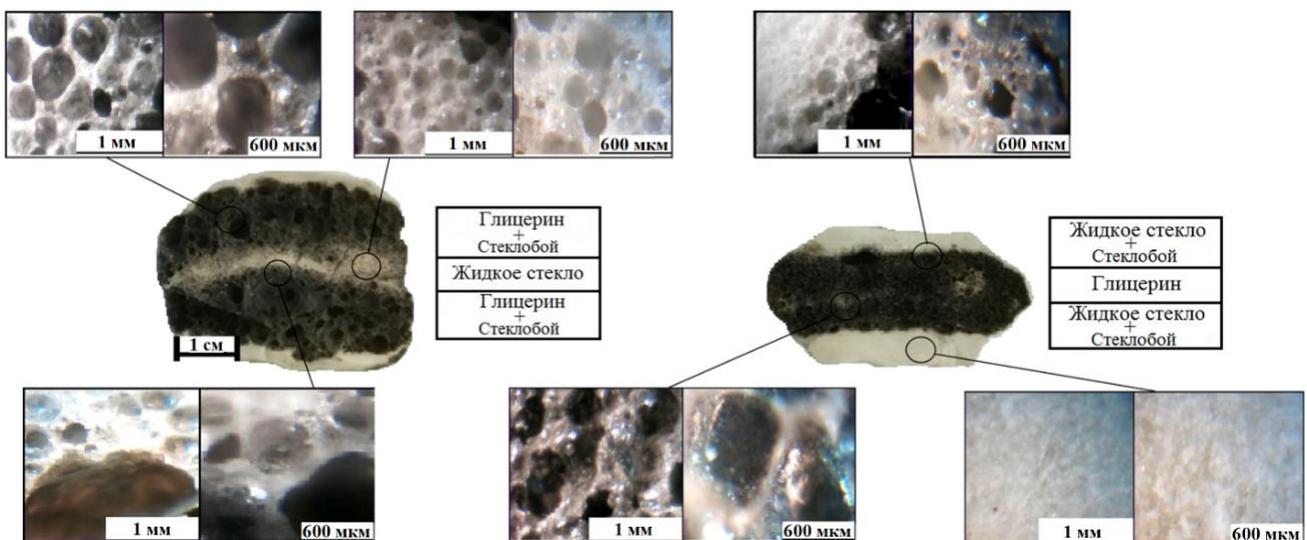


Рисунок 18 – Внутренняя структура и микроанализ синтезированных образцов

Дополнительное введение воды позволяет интенсифицировать вспенивание и формировать более равномерную мелкопористую структуру. Проведен микроанализ образцов, показавший, что наиболее равномерное распределение пор обеспечивается при загрузке при 650 °С, когда в структуре преобладают замкнутые поры размером 285-290 мкм.

Проведен анализ возможности применения в качестве порообразователей различных органических соединений: глицерин; ацетон; сахароза; ванилин; лимонная кислота; уксусная кислота; поливинилацетат; этиловый спирт; крахмал; желатин. Использование почти всех углеродосодержащих порообразователей (кроме ацетона и этилового спирта) привело к образованию пор. Используемые органические соединения по вспенивающей активности разделены на 3 группы: низкая активность (этиловый спирт, крахмал, желатин), средняя активность (лимонная кислота, поливинилацетат, ацетон), высокая активность (глицерин, сахароза, ванилин, уксусная кислота), представленные на рисунке 19. Выявлены параметры, негативно влияющие на вспенивающую активность: высокая летучесть с низкой температурой кипения и малая водорастворимость.

Изучены особенности вспенивания бессульфатных стекол на основе фосфатных стекломатриц. В качестве исходной выбрана трехкомпонентная система « $K_2O - CaO - P_2O_5$ », применяемая при синтезе различных видов биоактивных стекол. Выбрана область стеклообразования, на основе которой разработан ряд составов, представленный в таблице 4. Результаты обжига разработанных составов при данной температуре представлены на рисунке 20.

Таблица 4 – Исходные составы фосфатных стекломатриц

	Содержание оксида, мас. %, в составе, №										
	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5	Ф6	Ф7	Ф8	Ф9	Ф10	Ф11
K_2O	18	6	10	18	20	25	35	5	25	25	20
CaO	42	41	30	32	20	22	10	25	15	10	10
P_2O_5	40	53	60	50	60	53	55	70	60	65	70

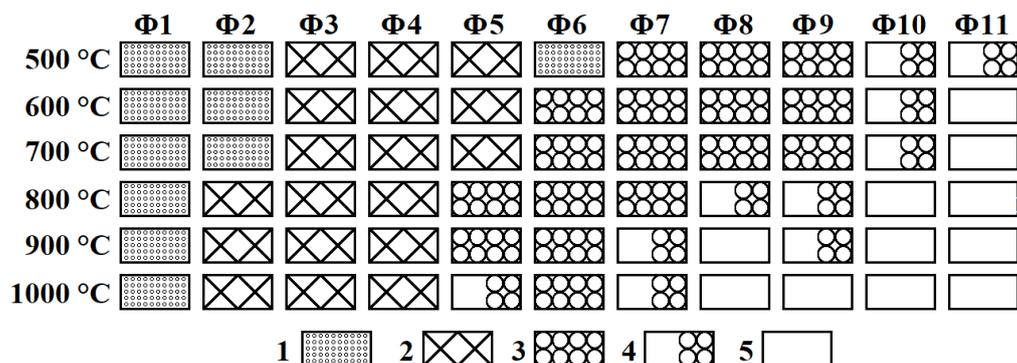


Рисунок 20 – Динамика плавления фосфатных шихт:

1 – неспеченный порошок; 2 – спек; 3 – пена; 4 – начало плавления; 5 – расплав

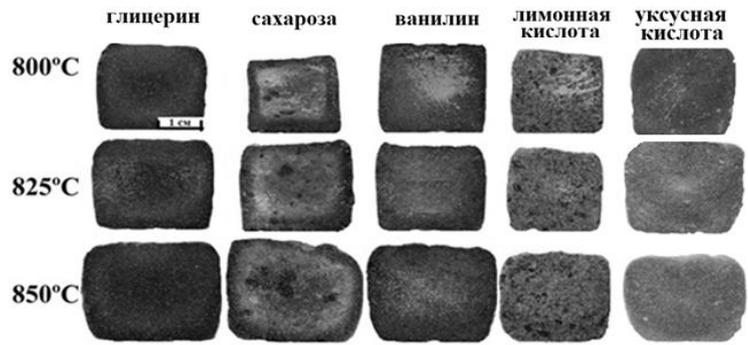


Рисунок 19 – Внутренняя структура образцов пеностекла на основе различных порообразователей

Показано, что в процессе термической обработки по достижении определенной вязкости шихта всех составов начинала вспениваться. Это подтверждает возможность формирования пористых материалов по одностадийной гидратной технологии. Оптимальным среди исследованных составов выбран состав Ф9, на основе которого и проводились дальнейшие исследования.

Подтверждена возможность формирования пористых материалов по одностадийной гидратной технологии напрямую из шихты. Установлен интервал размягчения шихты, составивший 200-300 °С и обозначены основные этапы формирования пор: 200-225 °С – твердофазовое спекание; 225 °С – начало жидкофазового спекания, 275 °С – образование зародышей пор водяными парами и рост макропор размером 120-700 мкм.

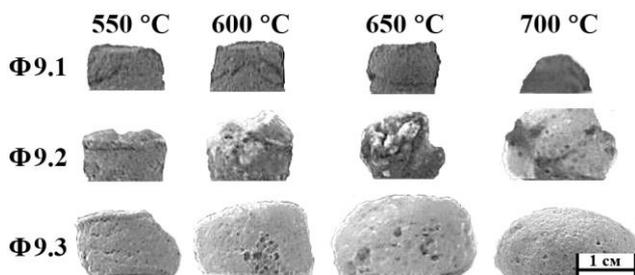


Рисунок 21 – Результаты термической обработки образцов, синтезированных по двухстадийной технологии

Исследована возможность синтеза пористых стекломатриц по двухстадийной технологии с предварительной варкой стекла. Введение порообразующей добавки (глицерина) в состав шихты не приводит к вспениванию массы, а дополнительное введение серной кислоты обеспечивает формирование белых вспененных участков (рисунок 21). Исследован фазовый состав материалов (рисунок 22), показавший преобладание в них рентгеноаморфной стеклофазы. При одностадийном низкотемпературном вспенивании кристаллические фазы представлены гидрофосфатами калия и кальция, а при двухстадийном – фазами фосфата калия и двойного фосфата калия-кальция.

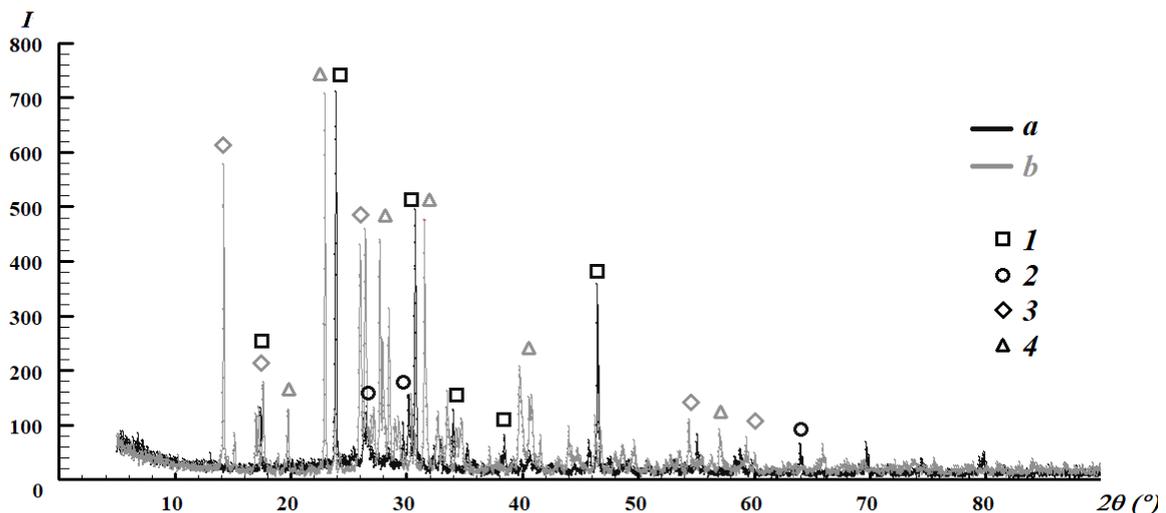


Рисунок 22 – Результаты рентгенофазового анализа образцов:
a – одностадийное вспенивание; *b* – двухстадийное вспенивание;
 1 – арчерит $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 2 – монетит $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 3 – KPO_3 ; 4 – KCaP_2O_7

Исследована возможность интенсификации вспенивания различных видов силикатного сырья при дополнительном введении глицеринового порообразователя, показавшая снижение плотности всех составов при существенных различиях их внутренней структуры. Введение глицерина в составы на основе кварцевого песка

и шлакового отхода ТЭС привело к уменьшению плотности для песка – с 824 до 446 кг/м³, для шлака – с 789 до 600 кг/м³. При введении глицерина оттенок всех составов стал более серым из-за наличия нанодисперсной сажи, образовавшейся в результате частичного пиролиза глицерина.

Создана модель влияния фторидно-боратных флюсующих смесей на тонкую и грубую структуру алюмосиликатных материалов в процессе их термической обработки, представленная на рисунке 23.

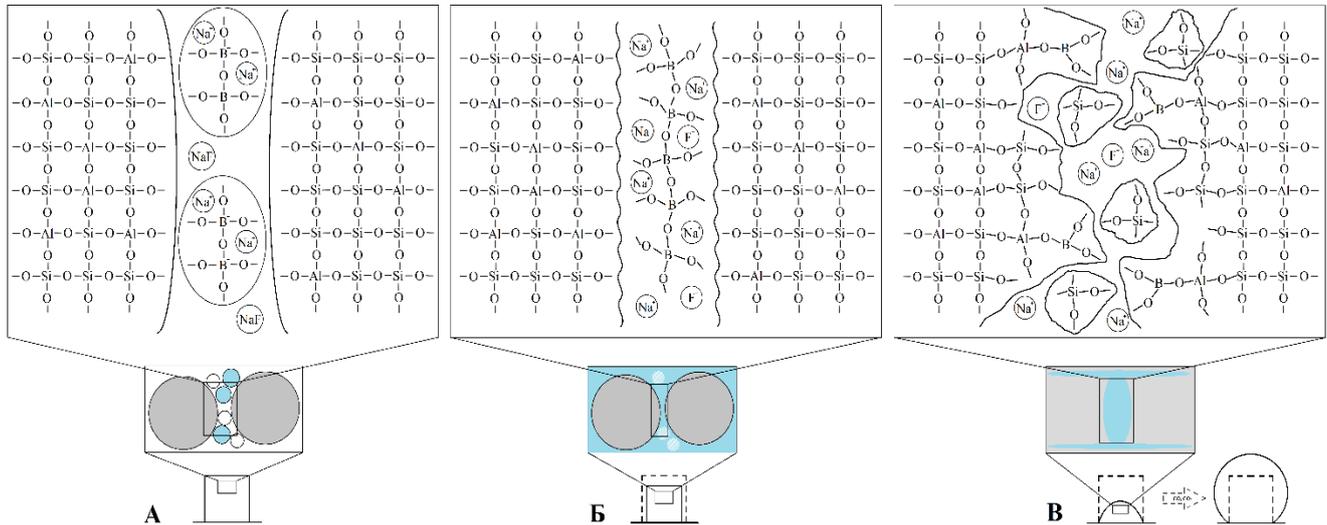


Рисунок 23 – Обобщенная модель влияния флюсующих смесей на тонкую и грубую структуру алюмосиликатных материалов: А – исходная смесь, Б – активация боратного компонента, В – активация фторидного компонента

Исходное алюмосиликатное сырье представляет собой трехмерные решетки алюминия и кремния, соединенные общими кислородами. Бура, состоящая из оксида-стеклообразователя B_2O_3 и оксида-модификатора Na_2O , уже на ранних этапах термообработки обеспечивает формирование первых порций расплава, покрывающих более тугоплавкие частицы алюмосиликатного сырья и вступающих с ними во взаимодействие. Оксид натрия оказывает деполимеризующий эффект, разрывая мостиковые кислороды и существенно снижая степень связности структуры, что ускоряет все термически обусловленные процессы (спекание, плавление). Происходит частичное разрыхление решетки на границе раздела фаз и отщепление фрагментов структуры с увеличением степени микронеоднородности – крупные высоко полимеризованные ассоциаты и т.н. микрофаза (небольшие фрагменты, содержащие 2-4 атома Si/Al). Оксид бора встраивается в алюмокремнекислородный каркас, где происходит перераспределение кислорода. Формируются области с модифицированной структурой, где появляются новые боросиликатные связи. Дальнейший нагрев полуфабриката ведет к тому, что эти превращения захватывают все более глубокие слои. Когда степень взаимодействия буры и алюмосиликатного каркаса достигает уровня, необходимого для свободной миграции ионов, начинается действие фторида натрия, который при нагревании диссоциирует на ионы, распределяющиеся в микрофазе. Это упрощает скольжение крупных ассоциатов, резко снижает вязкость массы и облегчает деформацию образцов. Этим же объясняется и наиболее активное флюсующее действие фторида на материалы с преимуществен-

но аморфной структурой из-за более высокого содержания низко полимеризованной микрофазы.

Описаны физико-химические процессы, протекающие при последовательном нагревании шихты по гидратному методу: интенсивное твердофазовое спекание поверхностного слоя образца, капсулирующее газообразные продукты испарения и горения; снижение вязкости до т.н. интервала формования и начало процессов жидкофазного спекания; миграция газов и формирование зародышей пор; интенсивный рост пор из зародышей; коалесценция пор и улетучивание газов. Время выдержки (вспенивания) оказывает довольно малое влияние на структуру материала. Выбран оптимальный режим синтеза: загрузка полуфабриката в печь при 600 °С, нагрев до 750 °С и вспенивание при этой температуре в течение 20 минут; резкое охлаждение до 600 °С в течение 3 минут и отжиг до комнатной температуры в течение 5 часов. Разработана модель вспенивания силикатного сырья по гидратному механизму (рисунок 24), включающая: 25 °С – взаимодействие раствора щелочи и силикатного сырья с образованием щелочных гидросиликатов; 180 °С и выше – дегидратация гидросиликатного геля с выделением паров воды; 400 °С и выше – пиролиз углеродсодержащей порообразующей добавки; 700-1000 °С (в зависимости от вида основного сырья) – начало процессов спекания, плавления и вспенивания непрореагировавших частиц сырья.

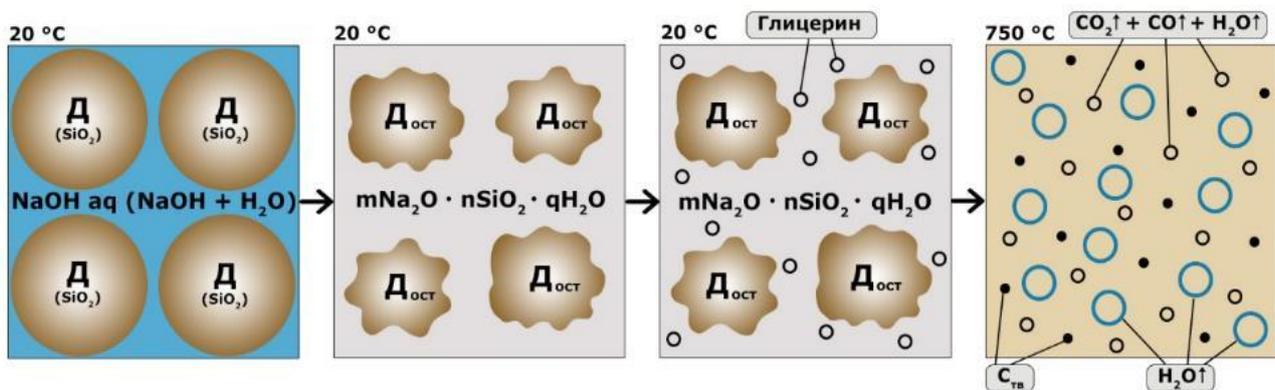


Рисунок 24 – Схема вспенивания диатомита (Д) по гидратному методу с добавкой глицирина

На основе всего спектра полученных результатов разработана трехкомпонентная смесь «плавень (флюс) – вспениватель (порообразователь) – активатор», позволяющая получать вспененные материалы на основе широкого спектра природного и техногенного алюмосиликатного сырья. В качестве вспенивателя используется композиция «глицерин – жидкое стекло», в качестве плавня – композиция «NaF – Na₂B₄O₇», в качестве активатора – раствор NaOH. Спектр возможностей применения разработанной смеси в различных комбинациях представлен на рисунке 25.

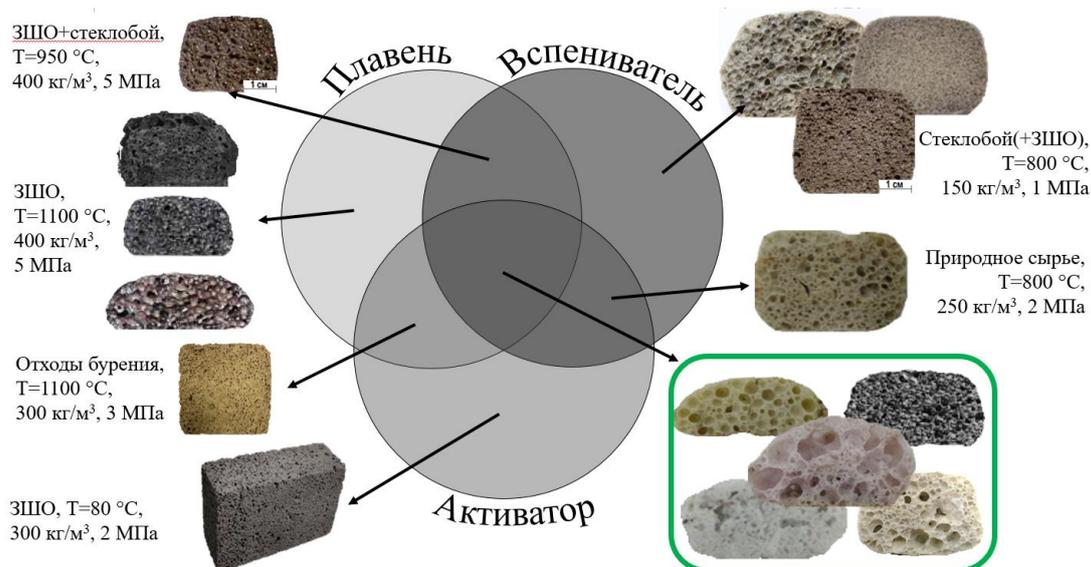


Рисунок 25 – Спектр возможностей разработанной смеси

Разработанная смесь позволяет получить вспененные материалы на основе следующих комбинаций компонентов: вспениватель (порошок тарного и листового стекла; плавень (ЗШО по технологии самовспенивания); активатор (ЗШО по низкотемпературной геополимерной технологии); вспениватель+плавень (смеси ЗШО и стекла с преобладанием ЗШО); вспениватель+активатор (спектр природного сырья); плавень+активатор (отходы нефтедобычи – буровые шламы). Также сформулированы рекомендации по применению комбинаций компонентов разработанной смеси для синтеза пористых алюмосиликатных материалов. В завершение описана результирующая технология получения гранулированных пеностекольных материалов и сравнение с аналогами, показавшее соответствие гранулята по основным физико-механическим характеристикам при более низкой стоимости за счет использования более энергоэффективных режимов вспенивания т недефицитного алюмосиликатного сырья.

В заключении представлены основные результаты исследования.

В приложениях приведены акты внедрения и дополнительные материалы.

Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИР «Фундаментальные основы технологий рециклинга отходов нефтедобывающей отрасли Арктической зоны Российской Федерации с получением эффективных строительных материалов и расклинивающих агентов» (шифр «FENN-2025-0001»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны научные основы ресурсосберегающей технологии термически вспененных алюмосиликатных материалов на основе спектра природного и техногенного сырья с учетом физико-химических процессов при их термообработке.

Итоги выполненного исследования.

1. Описано взаимодействие жидкого стекла и глицерина при термической обработке, при котором частицы глицерина изначально покрыты силикатом натрия, что препятствует воспламенению глицерина и способствует образованию пиролитической углеродной фазы, которая действует как стабилизатор пены при высоких

температурах. Установлены процессы при термической обработке смесей порошка стекла, жидкого стекла и глицерина, показавший испарение глицерина при 170-180 °С; образование углеродной фазы выше 320 °С, спекание и вспенивание стекла выше температуры стеклования, а также изменение состава газовой фазы в зависимости от типа среды.

2. Исследован процесс распределения порообразующей смеси в объеме порошка стекла и формирования наноразмерных терморекционных пленок, показавший среднюю толщину слоя пленки порообразователя 9 мкм, более плотный контакт частиц стекла и капсуляцию воздуха и порообразующих газов в объеме образца. Установлены основные этапы вспенивания (этап порообразования ($10^{6.7}$ - $10^{5.5}$ Па·с), переходный этап ($10^{5.5}$ - $10^{4.5}$ Па·с), этап объединения пор ($10^{4.5}$ - $10^{3.3}$ Па·с)) с формированием оптимальной структуры (изолированные равномерно распределенные поры размером ≈ 200 мкм) на границе второго и третьего этапа.

3. Выявлено постепенное снижение вязкости золошлаковых отходов и повышение интенсивности их самовспенивания при введении буры, резкое проявление флюсующего эффекта фторида натрия при 1150 °С. Выбрана наиболее эффективная смесь (4 мас. % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1 мас. % NaF), позволяющая получать материал плотностью 378 кг/м³ при 1200 °С. Показано снижение интенсивности «самовспенивания» в ряду «шлак – золошлаковая смесь – зола», и сформулирован механизм вспенивания за счет совмещения размягчения силикатной массы и газовыделения взаимодействии углеродного «недожога» с оксидом железа.

4. Установлено, что вспенивание диатомита по гидратному механизму с использованием NaOH ведет к активному порообразованию за счет выделения паров воды с формированием пористости смешанного типа. Показано что дополнительное введение 5 мас. % глицерина ведет к снижению плотности всех составов более, чем в 1,5 раза и уменьшению размера пор, что позволяет получить материал плотностью менее 200 кг/м³.

5. Исследовано вспенивание силикатных масс на основе аморфных и кристаллических видов силикатного сырья, включая анализ трёхкомпонентной диаграммы состояния « Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O », выявление роли Al_2O_3 , а также влияние фазового состава сырья. Проведен анализ влияния NaF и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на вспенивание, показавший снижение температуры вспенивания более чем на 100 °С, и выбран следующий состав NaF – 0,8 (сверх 100), бура – 3,2 (сверх 100) при плотности материала менее 200 кг/м³.

6. Разработана модель взаимодействия «стеклопорошок – жидкое стекло – глицерин», включающая испарение воды и глицерина, образование углеродной фазы, окислительно-восстановительное взаимодействие с компонентами стекла с образованием газообразной фазы, спекание, плавление и вспенивание образца. Предложены способы оптимизации существующей технологии: использование более дешевых порообразователей и снижение содержания глицеринового компонента. Показана эффективность применения в качестве порообразователей различных органических соединений (сахароза, уксусная кислота и др.).

7. Изучены особенности процессов разложения глицерина в бессульфатном стекле и вспенивания фосфатных стекломатриц в системе « K_2O – CaO – P_2O_5 », и подтверждена возможность формирования пористых материалов как по односта-

дийной технологии напрямую из шихты при 275 °С с образованием макропор размером 120-700 мкм, так и по двухстадийной технологии с предварительной варкой стекла при дополнительном введении серной кислоты. При одностадийном низкотемпературном вспенивании кристаллические фазы представлены гидрофосфатами калия и кальция, а при двухстадийном – фазами фосфата калия и двойного фосфата калия-кальция.

8. Создана единая модель влияния фторидно-боратных флюсующих смесей на тонкую и грубую структуру алюмосиликатных материалов в процессе их термической обработки. Исходное алюмосиликатное сырье представляет собой трехмерные решетки алюминия и кремния, соединенные общими кислородами. Оксид натрия оказывает деполимеризующий эффект, наблюдается частичное разрыхление решетки. Оксид бора встраивается в алюмокремнекислородный каркас, с образованием новых боросиликатных связей. Фтор и избыточный натрий концентрируются в низко полимеризованной фазе, резко снижая ее вязкость, что облегчает деформацию образцов. Совместное введение данных агентов обеспечивает интенсификацию термически обусловленных превращений на всех стадиях термообработки и позволяет существенно снизить температуру синтеза. Подтверждена гипотеза, согласно которой фторид натрия будет оказывать флюсующее действие по достижении некоторой температуры, при которой вязкость микрофазы позволит двигаться высокополимеризованным группам.

9. Описана трехкомпонентная смесь «плавень (флюс) – вспениватель (порообразователь) – активатор», позволяющая получать вспененные материалы на основе широкого спектра природного и техногенного алюмосиликатного сырья. Сформулирована научно обоснованная технология производства термически вспененных материалов на основе диатомитового сырья: помол сырья; получение 50%-ного раствора NaOH; смешение его с порошком основного сырья в течение 30 минут; введение в смесь добавок и повторное перемешивание в течение 30 минут; формование; термическая обработка. Полученный материал характеризуется плотностью 208 ± 7 кг/м³, средним размером пор 405 ± 18 мкм, диапазоном размеров пор от 100 до 800 мкм. По фазовому составу материал на 78 % состоит из рентгеноаморфной стеклофазы. Проведено сравнение синтезированного гранулята с промышленными аналогами, показавшее соответствие по основным физико-механическим характеристикам при меньшей стоимости.

Перспективы дальнейших исследований заключаются: с точки зрения практики – в расширении спектра используемых вспенивающих добавок, в особенности, отходов пищевых производств (растительные масла, сахар и др.) и оптимизации шихтовых составов и режимов термообработки с целью достижения целевых показателей свойств; с точки зрения теории – в выявлении количественного вклада компонентов смесей « $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaF}$ » в общий флюсующий эффект, а также в создании компьютерных моделей вспенивания с учетом состава основного алюмосиликатного сырья, вида и количества добавок и температурно-временных параметров синтеза.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и в рецензируемых научных изданиях, включённых в международные базы цитирования Web of Science и Scopus:

1. Гольцман, Б. М. Синтез пористых материалов на основе золошлаковых отходов ТЭС по технологии «самовспенивание» / **Б. М. Гольцман**, В. А. Смолий, В. С. Яценко, Е. А. Вильбицкая // Стекло и керамика. – 2025. – Т. 98. – № 1. – С. 50-57. [**Gol'tsman, B. M.** Synthesis of Porous Materials Based on Coal Combustion by-Products from Thermal Power Plants Using Self-Foaming / **B. M. Gol'tsman**, V. A. Smoliiy, V. S. Yatsenko, E. A. Vil'bitskaya // Glass and Ceramics. – 2025. – Vol. 82(1–2). – 33–38.] (Q3, K1) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.1007/s10717-025-00744-y;

2. Гольцман, Б. М. Анализ влияния боратных и фторидных плавней на спекание силикатного сырья / **Б. М. Гольцман**, Е. А. Яценко, Ю. А. Бостанов [и др.] // Стекло и керамика. – 2024. – Т. 97. – № 3. – С. 37-43. [**Gol'tsman, B. M.** Analysis of the influence of borate and fluoride fluxes on the sintering of silicate raw materials / **B. M. Gol'tsman**, E. A. Yatsenko, Yu. A. Bostanov [et al.] // Glass and Ceramics. – 2024. – Vol. 81(3-4). – P. 123-127.] (Q3, K1) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.1007/s10717-024-00670-5;

3. Гольцман, Б. М. Обзор и анализ современных методов вспенивания стекла и силикатного сырья / **Б. М. Гольцман**, Е. А. Яценко // Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56. – № 5. – С. 549-558. [**Gol'tsman B.M.**, Yatsenko E.A. Modern methods for foaming of glass and silicate raw materials: review and analysis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 56(5). – P. 678-686.] (Q3, K2) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.1134/S0040579522050232;

4. Гольцман, Б. М. Влияние распределения жидкого порообразователя на формирование пористой структуры пеностекла / **Б. М. Гольцман**, Е. А. Яценко // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95. – № 6. – С. 39-44. [**Gol'tsman, B.M.** Influence of Liquid Porophore Distribution on the Formation of the Porous Structure of Foam Glass / **B. M. Gol'tsman**, E. A. Yatsenko // Glass and Ceramics. – 2022. – Vol. 79(7-8). – P. 229-233.] (Q3, K1) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.1007/s10717-022-00490-5;

5. Гольцман, Б. М. Синтез и вспенивание фосфатных стекломатриц для комплексных микроудобрений / **Б. М. Гольцман**, Е. А. Яценко // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 1. – С. 116-125. [**Gol'tsman, B. M.** Synthesis and foaming of phosphate glass matrices for complex microfertilizers / **B. M. Gol'tsman**, E. A. Yatsenko // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 55(1). – P. 107-116.] (Q2, K2) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.1134/S0040579521010073;

6. Яценко, Е. А. Синтез пеностекла гидратным способом на основе различных природных материалов / Е. А. Яценко, В. А. Смолий, Л. В. Климова, **Б. М. Гольцман** [и др.] // Стекло и керамика. – 2020. – Т. 93. – № 4. – С. 19-24. [Yatsenko, E. A. Foam glass synthesis by the hydrate method based on different natural materials / E. A. Yatsenko, V. A. Smolii, L. V. Klimova, **B. M. Gol'tsman** [et al.] // Glass and Ceramics. – 2020. – Vol. 77(3-4). – P. 135-138.] (Q3, K1) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.1007/s10717-020-00256-x;

7. **Гольцман, Б. М.** Анализ вспенивающей активности различных видов порообразователей при синтезе пеностекла / **Б. М. Гольцман** // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 12. – С. 173-179. [**Goltsman, B. M.** Analysis of foaming activity of different types of foaming agents in foam glass synthesis / **B. M. Goltsman** // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2020. – Vol. 331. – № 12. – P. 173-179.] (Q3, K3) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.18799/24131830/2020/12/2950;

8. **Гольцман, Б. М.** Влияние плавней на процесс синтеза пористых материалов на основе природного силикатного сырья / **Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Н. Ю. Комуничева** [и др.] // Стекло и керамика. – 2020. – Т. 93. – № 6. – С. 46-50. [**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. Y. Komunzhieva** [et al.] // Glass and Ceramics. – 2020. – Vol. 77(5-6). – P. 240-244.] (Q3, K1) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.1007/s10717-020-00279-4;

9. Яценко, Е. А. Исследование возможности применения органических веществ как порообразователя при синтезе пеностекла / Е. А. Яценко, **Б. М. Гольцман, В. А. Смолий** [и др.] // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45. – № 2. – С. 189-195. [Yatsenko, E. A. Study on the possibility of applying organic compounds as pore-forming agents for the synthesis of foam glass / E. A. Yatsenko, **B. M. Gol'tsman, V. A. Smolii** [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2019. – Vol. 45(2). – P. 138-142.] (Q3, K2) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.1134/S1087659619020135;

10. Яценко, Е. А. Синтез пеностекла с использованием шлаков и глицериновой порообразующей смеси / Е. А. Яценко, **Б. М. Гольцман, А. С. Косарев** [и др.] // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – № 2. – С. 199-205. [Yatsenko, E. A. Synthesis of foamed glass based on slag and a glycerol pore-forming mixture / E. A. Yatsenko, **B. M. Gol'tsman, A.S. Kosarev** [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44(2). – P. 152-155.] (Q3, K2) (Scopus, WoS, ВАК) DOI: 10.1134/S1087659618020177;

11. **Гольцман, Б. М.** Сравнительный анализ воздействия натрийсодержащих плавней на спекание и плавление алюмосиликатных промышленных отходов / **Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, А.Е. Пантелеева** [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31. – № 1. – С. 68-76. (K3) (ВАК);

12. **Гольцман Б. М.** Исследование структурных изменений при термообработке шихт на основе отходов стекла и глицеринового порообразователя / **Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, В. С. Яценко** [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2023. – Т. 30. – № 1. – С. 75-83. (K2) (ВАК);

13. **Гольцман, Б. М.** Исследование динамики формирования пористой структуры пеностекольных материалов/ **Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Н. С. Гольцман, В. С. Яценко** // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2022. – № 2 (214). – С. 34-39. (K3) (ВАК);

14. **Гольцман, Б. М.** Интенсификация вспенивания силикатных материалов путем введения дополнительного порообразователя / **Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Н. С. Гольцман** [и др.] // Известия высших учебных заведений. Севе-

ро-Кавказский регион. Технические науки. – 2021. – № 2 (210). – С. 81-86. (К3) (ВАК);

15. Яценко, Л. А. Перспективы использования природного силикатного сырья Ростовской области для производства пористых стеклокомпозитов / Л. А. Яценко, Е. А. Яценко, **Б. М. Гольцман** // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2021. – № 3 (211). – С. 85-90. (К3) (ВАК);

16. **Гольцман, Б. М.** Исследование вспенивающей активности различных типов порообразователей при вспенивании пеностекла / **Б. М. Гольцман** // Техника и технология силикатов. – 2020. – Т. 27. – № 3. – С. 66-69. (К2) (ВАК);

17. **Гольцман, Б. М.** Пористые теплоизоляционные материалы на основе различных видов силикатного сырья / **Б. М. Гольцман**, Е. А. Яценко, В. С. Геращенко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2020. – № 1 (205). – С. 55-60. (К3) (ВАК);

18. **Гольцман, Б. М.** Исследование возможности использования мела как интенсификатора вспенивания при синтезе пеностекольных материалов / **Б. М. Гольцман**, В. С. Геращенко, Н. Ю. Комуничева, Л.А. Яценко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2019. – № 3 (203). – С. 82-86. (К3) (ВАК);

19. **Гольцман, Б. М.** Синтез пеностекла на основе природного кремнеземистого сырья – опоки / **Б. М. Гольцман**, Е. А. Яценко, Н. Ю. Комуничева, В. С. Геращенко // Техника и технология силикатов. – 2019. – Т. 26. – № 4. – С. 102-106. (К2) (ВАК);

20. Yatsenko, E. A. Influence of the temperature field on the formation of thermally foamed silicate materials based on industrial waste / E. A. Yatsenko, **B. M. Goltsman**, A. I. Izvarin [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2024. – Vol. 149(6). – P. 2537-2548 (Q2) (Scopus, WoS) DOI: 10.1007/s10973-023-12845-3;

21. **Goltsman, B. M.** Modern fluxing materials and analysis of their impact on silicate structures: a review / **B. M. Goltsman**, E. A Yatsenko. // Open Ceramics. – 2024. – Vol. 17. – No. 100540. (Q2) (Scopus, WoS) DOI: 10.3390/ma15227913;

22. **Goltsman, B. M.** Dynamics of foam glass structure formation using glass waste and liquid foaming mixture / **B. M. Goltsman**, E. A. Yatsenko // Journal of Cleaner Production. – 2023. – Vol. 426. – No. 138994. (Q1) (Scopus, WoS) DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.138994;

23. Yatsenko, E. A. Review on modern ways of insulation of reservoirs for liquid hydrogen storage / E. A. Yatsenko, **B. M. Goltsman**, Y.V. Novikov [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47(97). – P. 41046-41054. (Q1) (Scopus, WoS) DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.211;

24. **Goltsman, B. M.** Role of carbon phase in the formation of foam glass porous structure / **B. M. Goltsman**, E. A. Yatsenko // Materials. – 2022. – Vol. 15(22). – No. 7913. (Q1) (Scopus, WoS) DOI: 10.3390/ma15227913;

25. **Goltsman, B. M.** Investigation of the fluxing additives effect on the foaming of different silicate raw materials / **B. M. Goltsman**, E. A. Yatsenko, L. A. Yatsenko

[et al.] // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1037. – P. 767-774. (Q3) (Scopus) DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1037.767;

26. **Goltsman, B. M.**, Yatsenko L.A., Goltsman N.S. 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. (Q3) (Scopus) DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.316.153;

27. Yatsenko, E. A. Analysis of suitability of TPP ash-slag waste as materials for hydrogen fuel storage / E. A. Yatsenko, **B. M. Goltsman**, V. I. Parshukov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 47(6). – P. 3906-3917. (Q1) (Scopus, WoS) DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.272;

28. **Goltsman, B. M.** Synthesis of porous silicate materials using sodium fluoride as fluxing agent / **B. M. Goltsman**, E. A. Yatsenko, L. A. Yatsenko, V. A. Irkha // Tsvetnye Metally. – 2021. – № 6. – P. 44-49 (Q3) (Scopus) DOI: 10.17580/tsm.2021.06.06;

29. 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. – № 1. – P. 119-127. (Q1) (Scopus, WoS) DOI: 10.1007/s10973-020-10015-3;

30. **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. (Q3) (Scopus) DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.293;

31. Yatsenko, E. A. Study of Synthesis Processes of Heat-Insulating Silicate Materials for External Protection of Steel Oil Pipelines / E. A. Yatsenko, **B. M. Goltsman** // CIS Iron and Steel Review. – 2020. – Vol. 20. – P. 33-36 (Q1) (Scopus, WoS) DOI: 10.17580/cisirs.2020.02.08;

32. **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. – 2020. – Vol. 992. – P. 922-928. (Q3) (Scopus) DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.992.271;

Патенты на изобретения:

33. Патент на изобретение РФ № 2828186 Российская Федерация, МПК С04В 18/10 (2024.08); С04В 22/04 (2024.08); С04В 38/02 (2024.08); В09В 3/20 (2024.08); В09В 3/27 (2024.08); В09В2101/30 (2024.08). Вспененный геополимер на основе золошлаковых отходов / Яценко Е. А., **Гольцман Б. М.**, Изварин А. И., Смолий В. А., Климова Л. В., Рябова А. В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова». – № 2024109072; заявл. 04.04.2024; опубл. 07.10.2024;

34. Патент на изобретение РФ № 2809197 Российская Федерация, МПК С04В 28/26 (2006.01) С04В 38/10 (2006.01) С04В 111/40 (2006.01). Шихта для изготовления пористого геополимерного материала на основе отходов угольной генерации / Яценко Е. А., **Гольцман Б. М.**, Трофимов С. В., Рябова А. В., Смолий В. А., Климова Л. В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова». – № 2023113067; заявл. 19.05.2023; опубл. 07.12.2023;

35. Патент на изобретение РФ № 2802651 Российская Федерация, МПК С04В 7/28 (2023.05); С04В 7/243 (2023.05); С04В 28/021 (2023.05); С04В 28/26 (2023.05); С04В 38/10 (2023.05); С04В2201/30 (2023.05). Сырьевая смесь на основе золошлаковых отходов для получения геополимерного материала с низкой плотностью / Яценко Е. А., **Гольцман Б. М.**, Изварин А. И., Смолий В. А., Климова Л. В., Трофимов С. В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова». – № 2023108568; заявл. 05.04.2023; опубл. 30.08.2023;

36. Патент на изобретение РФ № 2751525 Российская Федерация, МПК С03С 11/007 (2021.02). Композиция для производства пористого теплоизоляционного силикатного материала / Яценко Е. А., **Гольцман Б. М.**, Смолий В. А., Рябова А. В., Климова Л. В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова». – № 2020127768; заявл. 18.08.2020; опубл. 14.07.2021;

37. Патент на изобретение РФ № 2627516 Российская Федерация, МПК С03С 11/00 (2006.01). Шихта для синтеза теплоизоляционного ячеистого стекла / Яценко Е. А., Смолий В. А., Косарев А. С., **Гольцман Б. М.**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова». – № 2016121734; заявл. 01.06.2016; опубл. 08.08.2017;

Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ:

38. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2018613862 Российская Федерация. Моделирование процесса порообразования при синтезе стеклокпозиционных пеноматериалов / Яценко Е. А., Яценко Л. А., **Гольцман Б. М.**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова». – № 2018610874; заявл. 01.02.2018; опубл. 23.03.2018.

Гольцман Борис Михайлович

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ТЕРМИЧЕСКИ ВСПЕНЕННЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

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

idr-npi@mail.ru