

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА»

На правах рукописи

Изварин Андрей Игоревич

**РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ
ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ОТХОДОВ УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ДОНБАССА**

2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Яценко Елена Альфредовна

Новочеркасск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	13
1.1 Отходы угольной энергетики	13
1.2 Необходимость теплоизоляции и существующие материалы.....	16
1.3 Сырьевые материалы и особенности получения вспененных геополимерных материалов.....	18
1.3.1 Щелочная активация	19
1.3.2 Вспенивание геополимерных материалов	21
1.4 Выводы к главе 1, постановка цели и задач исследования.....	27
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	30
2.1 Сырьевые материалы	30
2.1.1 Химический состав используемых материалов.....	31
2.1.2 Фазовый состав используемых материалов	32
2.1.3 Гранулометрический анализ используемых материалов	34
2.1.4 Радиологические исследования используемых материалов	35
2.2 Методика синтеза вспененных геополимерных материалов.....	36
2.3 Физико-химические методы исследований	37
2.4 Выводы к главе 2.....	39
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	41
3.1 Выбор количественного и компонентного состава сырьевой смеси для получения вспененных геополимерных материалов	41
3.1.1 Использование гидроксида натрия в качестве активатора для получения вспененных геополимерных материалов.....	41

3.1.2 Использование жидкого стекла в качестве активатора для получения вспененных геополимерных материалов.....	44
3.1.3 Исследование влияния соотношения гидроксида натрия и жидкого стекла на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов.....	47
3.1.3.1 Исследование влияния гидроксида натрия на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов при наличии в смеси жидкого стекла.....	47
3.1.3.2 Исследование влияния жидкого стекла на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов при наличии в смеси гидроксида натрия.....	52
3.1.3.3 Выбор оптимального количества гидроксида натрия и жидкого стекла в сырьевой смеси для получения вспененных геополимерных материалов.....	55
3.1.4 Исследование влияния порообразователя на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов.....	59
3.2 Анализ полученных результатов в зависимости от вида основного сырьевого материала.....	62
3.3 Исследование применимости бурового шлама для синтеза вспененных геополимерных материалов.....	67
3.4 Разработка режимов отверждения вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной энергетики.....	72
3.5 Выводы к главе 3.....	76
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ И МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	79
4.1 Оптимизация составов и температуры отверждения вспененных геополимерных материалов с использованием метода математического планирования эксперимента.....	79
4.2 Результаты экспериментальных исследований свойств разработанных вспененных геополимерных материалов.....	88
4.3 Механизм образования вспененных геополимерных материалов.....	97

4.4 Выводы к главе 4.....	105
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОЦЕНКА КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА	108
5.1 Разработка технологии производства	108
5.2 Экономические показатели производства вспененных геополимерных материалов и оценка их конкурентоспособности	111
5.3 Выводы к главе 5.....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	117
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	137
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время уголь является одним из самых дешевых источников энергии. На долю угля в мировом производстве электроэнергии приходится около 40 %. При сжигании угля образуются золошлаковые отходы (ЗШО). Объем накопленных золошлаковых отходов в России составляет более 1,8 млрд тонн. Еще одной проблемой является образование огромного количества отходов и побочных продуктов при добыче угля – породы терриконов, ставшую крупнейшим по объемам образования индустриальным отходом в энергетическом комплексе. Объем накопленных отходов угледобычи в России оценивается в более чем 10,7 млрд тонн, и этот объем продолжает увеличиваться в связи с добычей полезных ископаемых. Донбасс, как исторически сложившийся угледобывающий регион, накопил около 1300 терриконов на площади 5500 га. При этом ежегодно на Донбассе образуется до 8 млн тонн отходов угледобычи.

Хранение золошлаковых отходов и породы терриконов представляет собой серьезную экологическую и экономическую проблему, так как они содержат вредные вещества и тем самым загрязняют окружающую среду. В настоящее время переработка данных отходов в России составляет не более 10 %.

Поиск путей утилизации таких отходов является весьма актуальным направлением исследований. ЗШО и порода терриконов по химическому и минералогическому составу в значительной степени идентично природному минеральному сырью и могут быть использованы как сырьевой материал при получении теплоизоляционных геополимерных материалов. В настоящее время наиболее распространены следующие теплоизоляционные материалы:

1. Полимерные органические материалы (пенополистирол, пенополивинилхлорид и т.д.), которые обладают низкой огнестойкостью, недолговечностью и при горении образуют токсичные вещества.
2. Неорганические материалы (минераловатные (базальтовые) утеплители и пеностекло). Минераловатные

утеплители крайне гигроскопичны, вследствие чего теряют изоляционные свойства за 10 – 15 лет, а пеностекло обладает высокой стоимостью.

Получение вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной энергетики позволит реализовывать концепцию зеленого строительства, повысить энергоэффективность зданий и сооружений, расширить сырьевую базу строительной отрасли, утилизировать отходы, улучшить экологическую ситуацию.

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»); в рамках стипендии Президента РФ для аспирантов и адъюнктов (приказ Минобрнауки РФ № 456 от 28.05.2025 г.); в рамках гранта Правительства РФ (Постановления № 220, соглашение № 075-15-2022-1111); в рамках гранта программы «Умник» Фонда содействия инновациям (договор №19037ГУ/2023).

Степень разработанности темы

Исследования в области получения геополимерных и вспененных материалов, а также утилизации отходов угольной энергетики проводились научными коллективами: Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (Сигаев В.Н., Потапова Е.Н., Клименко Н.Н. и др), Московского государственного строительного университета (Самченко С.В. и др.), Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет) (Брыков А.С. и др.), Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (Минько Н.И., Бессмертный В.С., Пучка О.В., Строкова В.В. и др.), Национального исследовательского Томского политехнического университета (Верещагин В.И., Казьмина О.В. и др.), Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (Калинкин А.М., Калинкина Е.В. и др.), Пензенского государственного университета архитектуры и строительства (Ерошкина Н.А., Коровкин М.О. и др.),

Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (Яценко Е.А., Гольцман Б.М. и др.). Решением, не применяемым ранее, является разработка технологии получения вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов и породы терриконов.

Целью работы является разработка ресурсосберегающей технологии вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной энергетики Донбасса.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– Определение химического, фазового составов и радиологических свойств выбранных отходов угольной энергетики Донбасса.

– Исследование влияния вида и соотношения компонентов активирующей смеси и порообразующих добавок на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов.

– Исследование механизма формирования вспененных геополимерных материалов.

– Разработка технологической схемы получения вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной энергетики Донбасса.

Научная новизна работы

1. Разработаны научно-обоснованные технологические решения для получения вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной энергетики Донбасса (золошлаковые отходы и породы терриконов). Впервые для данного вида сырья с использованием активирующего раствора «NaOH-жидкое стекло» и раствора H_2O_2 установлены закономерности протекания реакции геополимеризации и вспенивания, где гидроксид натрия способствует активации алюмосиликатных компонентов отходов и разложению пероксида водорода. Присутствие жидкого стекла обеспечивает стабилизацию пены и протекание реакции геополимеризации, поставляя в смесь олигомеры Si–O–Si. Пероксид водорода используется в качестве порообразователя, причём его разложение

должно быть строго синхронизировано с процессом геополимеризации. Это обеспечивает эффективность реализации производства теплоизоляционных материалов с плотностью $272 - 278 \text{ кг/м}^3$ и коэффициентом теплопроводности $0,081 - 0,082 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

2. Установлено, что увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в химическом составе сырья с 2,41 до 2,72 для золошлаковых отходов и с 2,34 до 2,49 для породы терриконов в химическом составе сырья обеспечивает равномерность процесса вспенивания геополимерного геля в объеме в течение 90 секунд до схватывания смеси и дополнительно повышает прочность затвердевшего геополимера на 12 – 13 % при снижении плотности на 7 – 8 %.

3. Показано, что повышение количества в исходном сырье примесей (в частности, остаточного углерода) и уменьшение содержания аморфной фазы обуславливает снижение прочности геополимерного материала за счет низкой реакционной способности и адсорбции на поверхности частиц угля молекул жидкого стекла, щелочи и воды. Это обуславливает необходимость введения большего количества щелочи для активации сырья (6 мас. % для породы, что в 2 раза больше, чем у образцов на основе ЗШО).

4. Установлены оптимальные значения содержания NaOH (3 мас. % для ЗШО и 6 мас. % для породы терриконов) и жидкого стекла (25 мас. % для ЗШО и 20 мас. % для породы терриконов) для формирования оптимальной пористой структуры со средним размером пор $1,3 \pm 0,2 \text{ мм}$. Показано, что недостаточное содержание NaOH приводит к тому, что большое количество частиц исходного сырья остаются непрореагировавшими и не могут быть связаны в пористую геополимерную структуру, а также разложение пероксида водорода происходит локально. Избыточное количество NaOH приводит к слишком интенсивному выделению кислорода и образованию неравномерных пор большого размера. Недостаточное количество жидкого стекла приводит к меньшей геополимеризации, а избыточное – к слиянию пор и оседанию пены, что сопровождается увеличением плотности.

Теоретическая и практическая значимость работы

Получены новые данные о физико-химических процессах, происходящих при получении вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов и породы терриконов, а также о влиянии каждого компонента сырьевой смеси на формирование структуры и свойств материала.

Разработаны оптимальные составы для синтеза вспененных геополимерных материалов, которые позволяют эффективно использовать золошлаковые отходы и породы терриконов, что способствует сохранению окружающей среды и позволяет экономить первичные природные ресурсы.

Определены основные физико-механические характеристики полученных вспененных геополимерных материалов:

– на основе ЗШО: кажущаяся плотность – 278 кг/м^3 , предел прочности при сжатии – $1,06 \text{ МПа}$, общая пористость – $88,06 \%$, водопоглощение – $10,52 \%$, коэффициент теплопроводности – $0,082 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, марка морозостойкости F50;

– на основе породы терриконов: кажущаяся плотность – 272 кг/м^3 , предел прочности при сжатии – $0,59 \text{ МПа}$, общая пористость – $85,85 \%$, водопоглощение – $15,36 \%$, коэффициент теплопроводности – $0,081 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, марка морозостойкости F50.

Разработаны основные этапы технологии и технологическая схема производства вспененных геополимерных материалов для промышленного внедрения на предприятиях Донбасса. Экономическая оценка подтвердила высокую конкурентоспособность разрабатываемых материалов.

Результаты выполненных исследований в виде разработанных оптимальных составов и технологии вспененных геополимерных материалов прошли промышленную апробацию на ООО «Тандем-ВП» (г. Новочеркасск), о чем свидетельствует акт о проведении опытно-промышленных испытаний.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебном процессе кафедры «Общая химия и технология силикатов» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова и

используются при подготовке студентов специальности 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» в рамках изучения дисциплины «Химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

Методология и методы исследования. В качестве методологии диссертационного исследования применялся метод прямого вспенивания, который осуществляется за счет взаимодействия порообразователя с активирующим раствором, а также комплексный системный подход, направленный на всесторонний анализ процессов создания вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов и породы терриконов. Ключевым аспектом исследования выступает выявление и научно обоснованное определение оптимального баланса между процессами геополимеризации и порообразования в структуре геополимерной матрицы.

Свойства исходного сырья и полученных вспененных геополимерных материалов исследованы с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии. Исследование физико-механических характеристик полученных материалов осуществлялось на основе требований соответствующих государственных стандартов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Оптимальный состав и температура отверждения вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов и породы терриконов.
2. Математическая модель влияние состава и температуры на свойства вспененных геополимерных материалов.
3. Механизм образования вспененных геополимерных материалов.
4. Технология получения вспененных геополимерных материалов.

Степень достоверности полученных результатов. Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, подтверждены использованием современных физико-химических методов исследования,

стандартных методик и высокотехнологичного оборудования на базе Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» и лаборатории «Рециклинг отходов топливной энергетики» ЮРГПУ (НПИ).

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты работы были доложены на всероссийских и международных научно-технических конференциях: Международная научно-практическая конференция «Информационные технологии в науке и образовании» (г. Новочеркасск, 2025), IX Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых» (г. Самара, 2024), X Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2024), Международная научно-техническая конференция «Строительство, архитектура и техносферная безопасность» (г. Сочи, 2024), Международная научная школа для молодых ученых, студентов и аспирантов «Zero Waste» (г. Новочеркасск, 2024), Международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» (г. Сочи, 2024), Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования 2023» (ICMTMTE 2023) (г. Севастополь, 2023), III Всероссийская научная конференция, посвященная девяностолетию кафедры строительного материаловедения «Строительное материаловедение» (г. Москва, 2023), Международная научно-практическая конференция факультета промышленного и гражданского строительства «Строительство и архитектура – 2023» (г. Ростов-на-Дону, 2023), Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2023 (ICMSSTE 2023)» (г. Ялта, 2023), Международная научная конференция «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (г. Алушта, 2023), XII Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу (г. Санкт-Петербург, 2022).

Публикации по теме диссертации. Результаты диссертации опубликованы в 22 научных работах, в том числе 3 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России; 4 – в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science. Получены 3 патента на изобретение РФ.

Личный вклад. Личный вклад соискателя заключается в постановке цели и задач исследования, анализе литературных источников, проведении исследований, обработке и интерпретации данных, систематизации результатов, в подготовке публикаций, а также участии в конкурсах и конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста, включающего 29 таблиц, 35 рисунков, список литературы из 166 источников, 2 приложения.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

1.1 Отходы угольной энергетики

В настоящее время уголь является одним из самых дешевых источников энергии [1]. На долю угля в мировом производстве электроэнергии приходится около 40 % [2]. При сжигании угля образуются золошлаковые отходы (ЗШО), которые занимают большие площади отвалов [3–5]. В зависимости от вида угля и режима его сжигания золошлаковые отходы в основном состоят из несгоревшего углерода (5 – 25 %), золы-уноса (30 – 80 %), и шлака (10 – 70 %) [3]. В Российской Федерации действуют более 170 тепловых электростанций, ежегодно потребляющих более 65 млн тонн угля. Объем накопленных ЗШО в Российской Федерации составляет более 1,8 млрд тонн [2, 3]. Ежегодное образование ЗШО составляет до 22 млн тонн [1,6]. В мире накоплено более 11 млрд тонн ЗШО с ежегодным приростом около 700 млн тонн [7]. Учитывая растущий спрос на электроэнергию и недостаточные темпы развития альтернативных источников энергии объем накопления золошлаковых отходов будет увеличиваться [8].

Хранение золошлаковых отходов представляет собой серьезную экологическую и экономическую проблему [9,10]. Вредные вещества, которые находятся в составе ЗШО, могут мигрировать с поверхности золоотвалов по воздуху и воде, тем самым загрязнять поверхностный слой атмосферы, почву, грунтовые и поверхностные воды и отрицательно влиять на здоровье человека [11–14].

Еще одной проблемой является образование огромного количества отходов и побочных продуктов при добыче угля – породы терриконов, ставшую крупнейшим по объемам образования индустриальным отходом в энергетическом комплексе [15]. По разным оценкам, при добыче 1 тонны угля образуется

0,2 – 0,5 тонны отходов угледобычи. В целом, объем накопленных отходов угледобычи в России оценивается в более чем 10,7 млрд тонн, и этот объем продолжает увеличиваться в связи с добычей полезных ископаемых [16].

На одном из основных угольных бассейнов России – Донецком угольном бассейне – почти за 300 лет добычи углей сформировано около 1300 терриконов на площади 5500 га [17–19]. При этом ежегодно на Донбассе образуется до 8 млн тонн отходов угледобычи [20].

Их накопление в горнодобывающих районах вызывает негативные экологические и социально-экономические последствия. Порода складывается в отвалах, занимая большие площади, что приводит к изъятию земель и разрушению ландшафта. Помимо потери земельных ресурсов, беспорядочное хранение этих отходов увеличивает риск возникновения геологических опасностей (таких как оползни, сели, камнепады и обвалы грунта), вызванных экстремальными погодными явлениями (например, проливными дождями), угрожающими жизни и безопасности имущества вокруг куч и холмов пустой породы. Тяжелые металлы в угольной пустой породе высвобождаются в результате выветривания и выщелачивания атмосферными осадками или погружением в грунтовые воды и способствуют загрязнению почвы и воды [21–23].

В настоящее время переработка отходов угольной энергетики в России составляет не более 10 % [24]. Химический состав отходов угольной энергетики в значительной степени определяет пути ее возможного использования. В основном отходы угольной энергетики представлены оксидом кремния (SiO_2) и оксидом алюминия (Al_2O_3) [25,26]. Существует два основных способа переработки отходов – извлечение металлов и вторичная переработка [27]. Например, извлечение глинозема для последующего производства алюминия, так как содержание оксида алюминия в золах некоторых видов углей может достигать 30 %. Но извлечение металлов является малоцелесообразным способом утилизации отходов, поскольку проблема уменьшения площадей отвалов не решается, поэтому с эколого-экономической точки зрения разумно будет прибегнуть ко второму способу переработки – вторичной переработке отхода для его дальнейшего использования.

Можно выделить 5 основных областей вторичной переработки (рисунок 1.1) [28–30]:

- строительные материалы (цемент, кирпич, блоки, геополимеры);
- дорожное строительство (наполнители для дорожного полотна, т.д.);
- сельское хозяйство (стабилизаторы почвы, производство удобрений и т.д.);
- производство различных наполнителей;
- другое (сорбенты, цеолиты и т.д.).

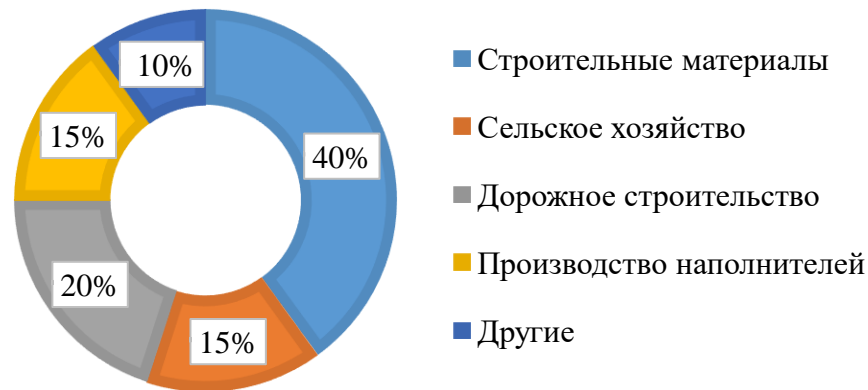


Рисунок 1.1 – Области вторичной переработки отходов угольной энергетики

Наибольший процент вторичной переработки приходится на строительные материалы. Использование отходов угольной энергетики в строительных материалах (цемент, сухие строительные смеси, строительные растворы) снижает себестоимость на 15 – 30 % [31–33]. Также возможно их использовать в сельском хозяйстве в качестве мелиоранта для улучшения структуры и снижения кислотности почв. Отходы угольной энергетики являются универсальным материалом для дорожного строительства. Их можно использовать для отсыпки дорожных насыпей, устройства оснований и всех слоев, автомобильных дорог, что также снижает себестоимость [34,35]. Еще одна из наиболее доступных областей вторичной переработки отходов угольной энергетики – использование их в качестве наполнителя при изготовлении бетонной смеси [36–38]. Эта технология позволяет снизить себестоимость бетона при изготовлении тротуарного и других видов отделочного камня, а также в монолитном домостроении.

Из рассмотренных областей вторичной переработки, в экономическом аспекте, наиболее перспективным направлением является использование отходов

угольной энергетики при производстве строительных материалов. Во-первых, для них не требуется стадия добычи и переработки. Во-вторых, близкое расположение к инфраструктуре, что в значительной мере позволит сэкономить на доставке сырья.

Наличие в таких материалах высокой доли аморфной алюмосиликатной фазы и возможность диспергировать их до высокодисперсного состояния делают ЗШО и породы терриконов перспективным сырьем для получения нового класса материалов – геополимеров, представляющих собой гидравлические вяжущие щелочной активации [39–43].

1.2 Необходимость теплоизоляции и существующие материалы

В настоящее время теплоизоляция является одним из приоритетных направлений в строительстве, поскольку её применение позволяет многократно экономить на отоплении и охлаждении зданий [44,45]. Специалисты выяснили, что наиболее высокий процент тепла теряется через стены, остальные тепловые потери перераспределяются между полами, крышей, дверьми и окнами [46,47]. Проводниками тепла являются все традиционные строительные материалы. Тепловые потери зависят от коэффициента их теплопроводности ($Вт/(м·К)$), который возрастает с увеличением влажности и плотности материала. Традиционные строительные материалы обладают достаточно высоким коэффициентом теплопроводности, $Вт/(м·К)$: древесина 0,10 – 0,18; кирпич красный глиняный 0,56; кирпич силикатный 0,77; железобетон 1,69; стекло 0,698 – 0,814 [48]. Более низкая теплопроводность является результатом более качественных изоляционных свойств используемого материала [49]. Именно воздух, находящийся в изоляционном материале, обеспечивает тепловое сопротивление. Бесчисленные микроскопические ячейки с воздухом, подавляя конвективную теплопередачу и сопротивляясь тепловому потоку, препятствуют передаче (потере) тепла [44].

Таким образом, для повышения энергосбережения в зданиях необходимо использовать специальные конструктивные и технические решения, которые

позволят экономить энергию [50,51]. Одним из таких решений является использование пористых строительных материалов, обладающих низкой плотностью, малой теплопроводностью, достаточной механической прочностью и негорючестью. При этом необходимо использовать материалы, имеющие низкие энергозатраты в процессе производства и, следовательно, обладающие низкой стоимостью [52].

К теплоизоляционным относят материалы и изделия, имеющие среднюю плотность до 700 кг/м^3 . Они классифицируются на: особо легкие ($15 - 100 \text{ кг/м}^3$), легкие ($125 - 350 \text{ кг/м}^3$) и тяжелые ($400 - 700 \text{ кг/м}^3$). Для теплоизоляции пористость должна составлять $50 - 98 \%$ и коэффициент теплопроводности не более $0,175 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ [53].

В настоящее время наиболее распространены следующие теплоизоляционные материалы:

1. Полимерные органические материалы (пенополистирол, пенополивинилхлорид, пенополиуретан и т.д.). Данные материалы обладают низкой огнестойкостью, при горении образуют токсичные вещества, что представляет смертельную опасность для людей. Кроме того, под воздействием ультрафиолета, кислорода и температурных перепадов полимеры деградируют, теряя свои свойства, а также являются уязвимыми для грызунов [54].

2. Неорганические материалы (минераловатные (базальтовые) утеплители и пеностекло). Неоспоримым преимуществом неорганических теплоизоляционных материалов является их абсолютная негорючесть, что делает их незаменимыми в объектах с высокими требованиями пожарной безопасности. Однако минераловатные утеплители крайне гигроскопичны, вследствие чего теряют изоляционные свойства за $10 - 15$ лет. Также волокна минеральной ваты оказывают вредоносное действие на органы дыхания при монтаже теплоизоляции [55]. Широкое применение пеностекла сдерживается очень высокой стоимостью, которая обусловлена энергоемким производством с использованием высоких температур [56,57].

Применение теплоизоляционных материалов из различных отходов приобретает все большее значение в связи с растущей потребностью в утилизации отходов и экономии энергии [58]. Использование в производстве теплоизоляционных материалов техногенных отходов промышленности снижает энергозатраты на подготовку сырья и позволяет экономить энергоресурсы при их производстве [59].

При этом перспективна переработка отходов угольной энергетики за счет их использования при получении вспененных геополимерных материалов, которые представляют собой теплоизоляционные материалы, образующиеся в результате щелочной активации алюмосиликатных сырьевых материалов и вспенивания [3, 60–62].

Таким образом, в связи с вышеизложенным, переработка отходов угольной энергетики для получения вспененного геополимерного материала является актуальным направлением исследования.

1.3 Сырьевые материалы и особенности получения вспененных геополимерных материалов

Геополимерные материалы представляют собой активированные щелочью стеклокристаллические алюмосиликатные материалы, состоящие из последовательно соединенных в цепи тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, образующие двух- и трехмерные структуры [21, 63].

Развитие технологии геополимерных материалов открывает широкие перспективы в решении проблемы снижения углеродного следа за счет снижения потребности строительной индустрии в природных минеральных ресурсах вследствие их замены на крупнотоннажные отходы [64]. В производстве геополимерных материалов отсутствует операция обжига, благодаря чему энергопотребление таких технологий в несколько раз ниже, чем традиционных технологий строительных материалов [65].

В качестве основного сырья для получения вспененных геополимерных материалов могут использоваться синтетические и природные алюмосиликатные материалы, а также промышленные побочные отходы. К синтетическим и природным алюмосиликатным материалам относятся метакаолин [66], вулканический пепел [67], туф [68], иллит [69], монтмориллонит [69]. К промышленным побочным отходам – буровой шлам [70], отходы стекла [70], зола-уноса [71], металлургический шлак [72], котельный шлак [73]. Также возможно использовать смесь этих материалов [74].

Получение геополимерных материалов осуществляется методом заливки, который аналогичен традиционному способу приготовления бетонов [75]. В данном методе необходимо приготовление геополимерной пасты, обладающей высокой текучестью, что требует значительного количества воды, которое может составлять до 40 % от массы материала. Данный способ пригоден для получения изделий, обладающих сложной формой [76]. Метод заливки не требует сложного технологического оборудования и многоступенчатых производственных процессов.

1.3.1 Щелочная активация

Принципиальным отличием получения вспененных геополимерных материалов от известных пористых материалов является высокое содержание в сырьевой смеси щелочного компонента – активатора, способствующего синтезу в продуктах реакции низкоосновных фаз гидросиликатного и щелочного алюмосиликатного состава [77].

Модуль активатора является важнейшим фактором и определяется как массовое отношение SiO_2 к Na_2O в щелочном активаторе. Дозировка или общая масса Na_2O в растворе щелочного активатора в основном включает сумму масс Na_2O , присутствующих в растворе силиката натрия и/или гидроксиде натрия [78, 79].

Для активации отходов угольной энергетики оптимальным является использование растворов гидроксидов и силикатов натрия и калия [80,81]. В связи с меньшей стоимостью гидроксид и силикат натрия более предпочтительны по сравнению с гидроксидом и силикатом калия, даже несмотря на то, что катион калия может быть более эффективен при полимеризации [79, 82,83].

Механизм щелочной активизации отходов угольной энергетики заключается в растворении алюмосиликатных частиц и последовательную поликонденсацию растворенных частиц [84–87]. Кремний-кислородные ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) и алюминий-кислородные ($[\text{AlO}_4]^{5-}$) частицы сначала полимеризуются в олигомеры Al-O-Si, а в дальнейшем в аморфный гель гидрата алюмосиликата натрия (рисунок 1.2).

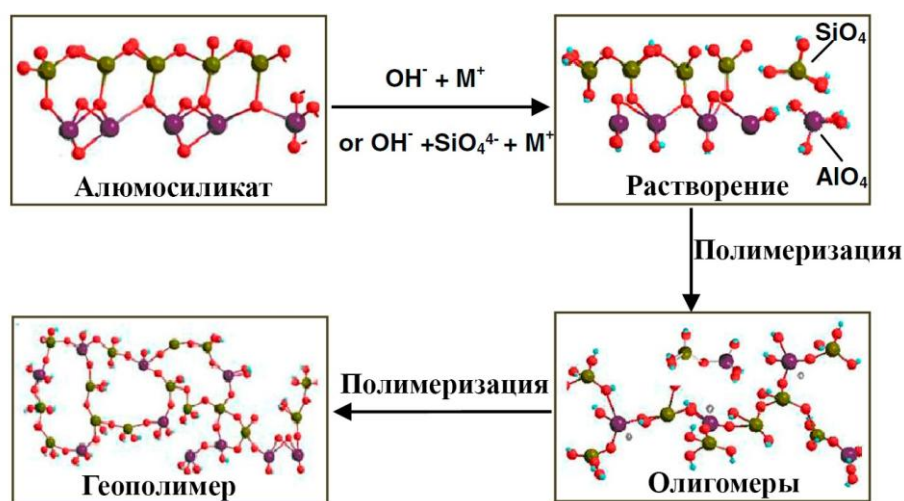


Рисунок 1.2 – Общий механизм геополимеризации [88,89]

В таблице 1.1 показаны примеры соотношений силиката натрия и гидроксида натрия, приведенные в литературе. Количества гидроксида натрия, представленные в таблице, были переведены из растворенного состояния в форму сухого порошка. В таблице также переведены соотношения жидкое стекло/NaOH [61].

Таблица 1.1 – Соотношения силиката и гидроксида натрия в растворе щелочного активатора.

Основной материал	NaOH, мас. %	Na ₂ SiO ₃ (жидкое стекло), мас.%	Соотношение Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Ссылка
Зола-уноса	2,5	20	2,5	[90]
Зола-уноса	Нет данных	Нет данных	1,5 – 3	[91]
Шлак + зола-уноса	Нет данных	Нет данных	1,5 – 2,5	[92]
Шлак + зола-уноса	Нет данных	Нет данных	1,5 – 2,5	[93]
Зола-уноса	3,5	17	1,5	[94]
Метакаолин + зола-уноса	3 – 7	11 – 26	0,5 – 2,5	[95]
Шлак + зола-уноса	Нет данных	Нет данных	2,5	[96]
Метакаолин + зола-уноса	4 – 5	37	2,3	[97]
Зола-уноса + песок	1,5 – 4,5	8 – 27	1 – 3	[98]
Зола-уноса + песок	0,5 – 2	12,5 – 13,5	2	[99]

Таким образом, в настоящее время отсутствует общепринятое или научно обоснованное соотношение гидроксида натрия и силиката натрия в составе щелочного активатора. Изучение влияния компонентов активирующего раствора и выявление оптимального содержания и соотношения этих компонентов является актуальным направлением исследования.

1.3.2 Вспенивание геополимерных материалов

Существует несколько основных технологических способов получения пористой структуры в геополимерных материалах. Среди них следует выделить следующие:

1. Метод прямого вспенивания: в данном методе вспенивание происходит путем включения воздуха или газа в гомогенную суспензию, которая затем затвердевает при определенных температурах с получением твердых пористых тел [100]. Во время отверждения реакции геополимеризации завершаются, образуя непрерывную трехмерную неорганическую полимерную сетку.

Образование газа в геополимерной суспензии может быть реализовано путем введения специальных добавок – вспенивающих агентов, которые образуют вспенивающие газы (такие как кислород и водород) в результате термического разложения или химических реакций с компонентами геополимерной смеси [101].

2. Метод «жертвенного» наполнителя: в основе данного метода лежит принцип создания пористых материалов путём точного воспроизведения структуры исходного шаблона. В качестве отправной точки используется специально подготовленный шаблон (так называемый «жертвенный» наполнитель) с заданной архитектурой пор. Вокруг этого шаблона формируется матрица из геополимерного материала. Пористость создается удалением наполнителей путем растворения, плавления или термического разложения «жертвенного» наполнителя [102]. Недостаток данного метода состоит в его существенном технологическом усложнении, а также дополнительных экономических затратах на создание исходных шаблонов.

3. Аддитивное производство (3D-печать): аддитивные технологии позволяют создавать структуры со сложной пористостью и точным контролем размера, формы и количества пор, которые не могут быть получены традиционными технологиями [103]. В данном методе для получения вспененных геополимерных материалов необходимо в течении долгого времени поддерживать постоянное значение вязкости смеси и, следовательно, использовать подходящие замедлители реакции геополимеризации и вспенивания, чтобы добиться более длительного окна времени печати. Также недостатком данного метода является дополнительные затраты на приобретение дорогостоящего оборудования аддитивных производств.

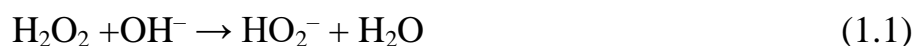
4. СВЧ-вспенивание: в данном методе в качестве пенообразователя выступает свободная вода, содержащаяся в свежеприготовленной геополимерной смеси [104,105]. СВЧ-печь выходной мощности более 800 Вт способна повысить температуру геополимерной смеси более 100 °С менее чем за минуту. Свободная вода, испаряясь, образует пористую структуру. Однако степень вспенивания в

таким подходе невысокая и зависит от мощности микроволнового излучения и содержания воды.

Таким образом, из вышеперечисленных методов в экономическом и технологическом аспектах получения геополимерных материалов наиболее перспективным является использование метода прямого вспенивания, осуществляющийся за счет взаимодействия порообразователя с активирующим раствором [100].

В качестве порообразователей для синтеза вспененных геополимерных материалов могут использоваться пероксид водорода, гипохлорит натрия, перборат натрия, алюминий и кремний.

Пероксид водорода. Для получения вспененных геополимерных материалов чаще всего применяют пероксид водорода [106–108]. Этот окислитель нестабилен в щелочной и нейтральной средах и разлагается уже при обычных температурах, причем нагрев интенсифицирует распад [108]. Механизм газообразования в щелочной среде описывается реакциями (1.1) и (1.2), в результате которых выделяются молекулы воды и кислорода, формирующие поры [109]. Образующаяся в ходе реакции вода играет активную роль в изменении свойств смеси: она снижает вязкость и предел текучести, тем самым влияя на процесс структурообразования [110]. Из-за этого итоговая пористость и морфология материала зависят не только от количества выделившегося газа, но и от реологических характеристик системы в момент порообразования.



Концентрация пероксида водорода напрямую определяет характер пористости. Экспериментально подтверждено, что наиболее упорядоченная структура с равномерными порами достигается при использовании 30 % раствора пероксида водорода [111–115]. Вероятно, это связано с умеренной скоростью газовыделения, которая согласуется с кинетикой геополимеризации. В таких

условиях система успевает набрать нужную вязкость для фиксации пузырьков газа. Повышение доли порообразователя увеличивает объем выделяющейся воды, что ускоряет массообмен и способствует более быстрому формированию гелевой фазы.

Использование высококонцентрированного пероксида (свыше 30 %) приводит к обратному эффекту. Из-за стремительного выделения кислорода на начальной стадии, когда смесь еще слишком текуча, поры не успевают стабилизироваться.

Щелочность среды – еще один критический параметр. При избыточной щелочности пероксид водорода разлагается практически мгновенно и поры не стабилизируются. Если щелочность недостаточна, то реакция замедляется и смесь схватывается до образования пор [115].

Гипохлорит натрия. В качестве агента для вспенивания щелочно-активируемых материалов может выступать гипохлорит натрия, хотя он уступает по популярности другим порообразователям. В чистом виде это соединение крайне нестабильно, поэтому на практике применяют относительно устойчивую форму – пентагидрат ($\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Гипохлорит натрия разлагается с выделением кислорода в соответствии с уравнением реакции (1.3) [116]:

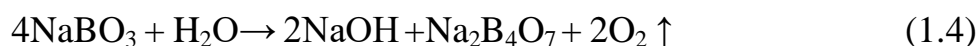


В статье [116] авторы провели синтез вспененных геополимерных материалов на основе золы-уноса с использованием гипохлорита натрия (NaOCl) в качестве порообразователя. Авторы установили, что с помощью гипохлорита натрия возможно получение вспененной структуры. При этом выделяется как кислород, образующийся в результате диссоциации NaOCl , так и, в некоторой степени, диоксид углерода, образующийся в результате реакции NaOCl с углеродом, присутствующим в золе.

Механизм действия гипохлорита натрия схож с пероксидом водорода, однако его применение связано с рядом технологических и эксплуатационных ограничений. Во-первых, для активного разложения NaOCl требуется нагрев, тогда

как пероксид разлагается при комнатной температуре. Это влечет за собой дополнительные энергетические затраты. Во-вторых, в высокощелочной среде геополлимерных систем гипохлорит натрия вступает в побочные реакции с компонентами сырья, в частности с алюминатными фазами, что нарушает процесс геополлимеризации. Кроме того, образующиеся при разложении хлориды остаются в структуре материала и снижают прочностные характеристики. Также растворы NaOCl химически агрессивны, вызывают ожоги кожи, а при попадании в глаза существует риск потери зрения [117]. Следовательно, гипохлорит натрия является менее привлекательным для получения геополлимерных материалов по сравнению с альтернативными порообразователями.

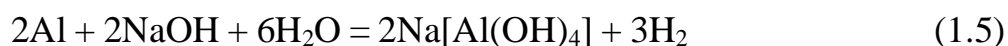
Перборат натрия. В качестве альтернативного вспенивающего агента для геополлимеров рассматривается перборат натрия, который при взаимодействии с водой образует вспенивающий газ кислород (1.4) [107, 118]:



Экспериментальные исследования [119] подтверждают эффективность пербората натрия для создания пористой структуры. Введение этой добавки в геополлимерную смесь ожидаемо приводило к росту пористости материала, что сопровождалось снижением его объемной плотности.

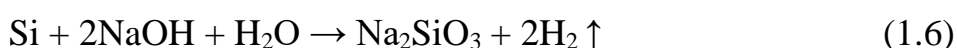
Несмотря на способность генерировать поры, в современной практике перборат натрия применяется для этих целей все реже. Основных причин две. Во-первых, данное соединение внесено Европейским агентством по химическим веществам в перечень потенциально опасных веществ, проявляющих канцерогенные и мутагенные свойства. Во-вторых, его стоимость в несколько раз превышает цену традиционного пероксида водорода.

Алюминий. В щелочной среде алюминий вступает в окислительно-восстановительную реакцию с выделением газообразного водорода согласно уравнению (1.5) [120].



Принципиальное отличие алюминия от пероксида водорода заключается в том, что он не просто генерирует газ, а сам участвует в формировании геополимерной матрицы. Алюминий выступает в роли активного компонента, встраивающегося в структуру геополимера. По этой причине алюминий влияет не только на пористость, но и на кинетику отверждения и конечное строение материала. Также реакция алюминия со щелочью сопровождается потреблением воды, что снижает предел текучести системы. Как отмечается в работе [121], если потери воды значительны и не восполняются, это может привести к неравномерному вспениванию. Только соблюдение оптимального содержания воды и алюминиевого порошка способствует росту пор и, как следствие, снижению плотности материала [111].

Кремний. В щелочной среде кремний вступает в окислительно-восстановительную реакцию, продуктами которой являются газообразный водород и силикат натрия (1.6), который влияет на процесс протекания реакции геополимеризации [107].



Также при использовании кремния необходимо следить за изменением предела текучести за счет потребления воды при образовании вспенивающего газа [122, 123]. Кремний по своим свойствам аналогичен алюминиевому порошку, но стоит в 10 раз дороже. Следовательно, использовать данный материал невыгодно.

В таблице 1.2 представлены примеры использования различных порообразователей для синтеза вспененных геополимерных материалов, встречающихся в литературе. Также указаны основные сырьевые материалы, количественное содержание порообразователей и свойства полученных материалов.

Таблица 1.2 – Геополимерные материалы с различными порообразующими добавками.

Материал	Порообразователь	Содержание, мас. %	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Ссылка
Метакаолин	H ₂ O ₂	1,25	471	0,4	[110]
Метакаолин	H ₂ O ₂	3	300	0,32	[124]
Метакаолин	H ₂ O ₂	5,4	750	1,57	[125]
Метакаолин	Si	0,04	630	-	[123]
Метакаолин	Al	0,25	700	2,5	[126]
Зола-уноса	H ₂ O ₂	6,5	240	0,38	[115]
Зола-уноса	H ₂ O ₂	0,3	910	3	[109]
Зола-уноса	H ₂ O ₂	1,5	610	2,9	[111]
Зола-уноса	H ₂ O ₂	3	734	4,5	[118]
Зола-уноса	H ₂ O ₂	1,5	580	2,6	[127]
Зола-уноса	Al	0,13	640	4,3	[111]
Зола-уноса	Al	0,2	-	2,5	[128]
Зола-уноса	Al	0,1	640	2,27	[129]
Зола-уноса	Al	1,1	325	0,42	[130]
Зола-уноса	Si	0,085	840	2,5	[131]
Зола-уноса	NaBO ₃	3	1135	2,9	[118]
Метакаолин + зола-уноса	H ₂ O ₂	-	370	1,4	[132]
Метакаолин + зола-уноса	Al	0,21	490	1,9	[132]
Зола-уноса + шлак	NaBO ₃	2	640	4,21	[133]
Порода + шлак	H ₂ O ₂	2	485	1,39	[134]

Таким образом, процесс вспенивания геополимерного материала зависит от вида и количества порообразующей добавки. Однако до сих пор не существует общего мнения об оптимальном порообразователе и его содержании для синтеза вспененного геополимерного материала. В результате анализа литературных данных в качестве наиболее перспективного порообразователя были выбраны 30 % раствор пероксида водорода и алюминиевый порошок.

1.4 Выводы к главе 1, постановка цели и задач исследования

1. Объем накопленных золошлаковых отходов в России составляет более 1,8 млрд тонн, а объем накопленных отходов угледобычи (породы терриконов) более 10,7 млрд тонн. Хранение золошлаковых отходов и породы терриконов

представляет собой серьезную экологическую и экономическую проблему, так как они содержат вредные вещества и тем самым загрязняют окружающую среду. В настоящее время переработка данных отходов в России составляет не более 10 %.

2. В основном отходы угольной энергетики представлены оксидом кремния (SiO_2) и оксидом алюминия (Al_2O_3). Наиболее перспективным направлением утилизации отходов угольной энергетики является их применение в производстве строительных материалов. Такой подход исключает необходимость энергоемких стадий добычи и первичной переработки минерального сырья, а также позволяет минимизировать логистические затраты за счет территориальной близости источников отходов.

3. В настоящее время наиболее распространены следующие теплоизоляционные материалы:

– Полимерные материалы (пенополистирол, пенополиуретан и др.) обладают низкой огнестойкостью, выделяют токсичные вещества при горении, подвержены разрушению от УФ-излучения, кислорода и перепадов температур, уязвимы для грызунов.

– Минеральная вата обладает высокой гигроскопичностью (теряет свойства за 10 – 15 лет), а также оказывает вредное воздействие волокон на дыхательные пути при монтаже.

– Пеностекло обладает очень высокой стоимостью из-за энергоёмкого производства.

Вспененные геополимерные материалы – это технологичное решение экологических и экономических задач строительной отрасли. Их производство минимизирует потребление природных минеральных ресурсов (за счёт применения отходов), сокращает энергозатраты (исключая обжиг). Они негорючие, экологичные и долговечные.

4. Принципиальным отличием получения вспененных геополимерных материалов от известных пористых материалов является высокое содержание в сырьевой смеси щелочного компонента – активатора. Для щелочной активации отходов угольной энергетики наиболее перспективно использование гидроксида натрия (NaOH), силиката натрия (Na_2SiO_3) и их смеси. В настоящее время не определено оптимальное количество гидроксида и силиката натрия в

активирующем растворе. Соотношение $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ в сырьевой смеси может составлять от 0,5 до 3.

5. Среди возможных способов вспенивания геополимерных материалов наиболее перспективным является использование метода прямого вспенивания, который осуществляется за счет взаимодействия порообразователя с активирующим раствором. До сих пор не существует общего мнения об оптимальном порообразователе и его содержании для синтеза вспененного геополимерного материала. Наиболее предпочтительными порообразователями являются 30 % раствор H_2O_2 и порошок Al .

Таким образом, **целью данной работы** является разработка ресурсосберегающей технологии вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной энергетики Донбасса.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

– Определение химического, фазового составов и радиологических свойств выбранных отходов угольной энергетики Донбасса.

– Исследование влияния вида и соотношения компонентов активирующей смеси и порообразующих добавок на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов.

– Исследование механизма формирования вспененных геополимерных материалов.

– Разработка технологической схемы получения вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной энергетики Донбасса.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Сырьевые материалы

Основными сырьевыми материалами для синтеза вспененных геополимерных материалов были выбраны следующие отходы угольной энергетики:

- золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС (ЗШО Н);
- золошлаковые отходы Луганской ТЭС (ЗШО Л);
- порода террикона шахты № 21, г. Краснодон (Порода К);
- порода террикона шахты имени В.И. Ленина, г. Новошахтинск (Порода Н).

Выбор данных отходов обусловлен значительными объёмами накопленных ресурсов, территориальной доступностью и близостью, что позволяет минимизировать логистические затраты.

В качестве дополнительных сырьевых материалов использовались:

- гидроксид натрия (NaOH) чистотой 99 % (ООО «Лен-Реактив», Россия);
- жидкое стекло с силикатным модулем 2 (ООО «Сил-Экс», Россия);
- сферический дисперсный алюминиевый порошок марки АСД-1 чистотой 99 % и удельной поверхностью 148 м²/г (ГК «Металл Энерго Холдинг», Россия);
- 30 % раствор пероксида водорода (ООО «Лен-Реактив», Россия);
- вода техническая;
- буровой шлам Морозовского нефтяного месторождения (БШ Морозовский);
- буровой шлам Комсомольского нефтегазоконденсатного месторождения (БШ Комсомольский).

2.1.1 Химический состав используемых материалов

Усредненный химический состав сырьевых материалов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Усредненный химический состав сырьевых материалов, мас. %.

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	BaO	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП
ЗШО Н	51,3	18,8	10,3	2,1	0,9	3,0	3,1	0,8	0,1	-	0,1	0,3	9,2
ЗШО Л	48,2	20,0	14,6	1,5	0,9	3,3	2,6	0,8	0,1	-	0,1	0,1	7,8
Порода К	39,4	15,8	7,7	0,8	0,4	3,8	0,5	0,9	-	-	0,1	1,9	28,7
Порода Н	37,2	15,9	10,1	0,6	0,8	3,1	0,3	0,8	0,1	-	0,2	1,7	29,2
Жидкое стекло	29,2	0,6	-	-	14,3	-	0,2	-	-	-	-	0,1	55,6
БШ Морозовский	62,4	10,3	3,8	1,2	1,2	1,5	4,4	0,5	0,1	1,8	0,1	2,1	10,6
БШ Комсомольский	52,6	12,6	4,4	1,4	2,4	4,3	4,1	0,5	0,1	-	0,2	0,9	16,5

Результаты химического анализа показали, что преобладающими оксидами в составе ЗШО, породы и БШ являются SiO₂, Al₂O₃. Присутствие этих соединений указывает на то, что данные материалы являются алюмосиликатами и пригодны для синтеза геополимерных материалов [36]. Кроме того, в их составе присутствует значительное количество Fe₂O₃, который положительно влияет на прочностные свойства геополимерных материалов [135]. При взаимодействии Fe₂O₃ с водой при pH > 12 образуется ион OH⁻, который участвует в геополимеризации [84] (2.1):



Также при определении химического состава установлено, что в составе ЗШО Н содержится 9,2 % потерь при прокаливании (ППП), то есть потери массы при нагревании до 1000 °С, а в составе ЗШО Л – 7,8 %. Это связано с тем, что улетучивается гигроскопическая влага, химически связанная вода, CO₂ (за счет термического разложения компонентов ЗШО) и другие летучие продукты [136]. В составе Породы К и Породы Н содержится 28,7 % и 29,2 % ППП соответственно, что связано в большей степени с содержанием угля в породах. ППП в составе жидкого стекла преимущественно обусловлены испарением воды, а в буровых шламах – выгоранием нефтепродуктов.

2.1.2 Фазовый состав используемых материалов

С целью изучения фазового состава отходов угольной энергетики был проведен рентгенофазовый анализ, который представлен на рисунке 2.1.

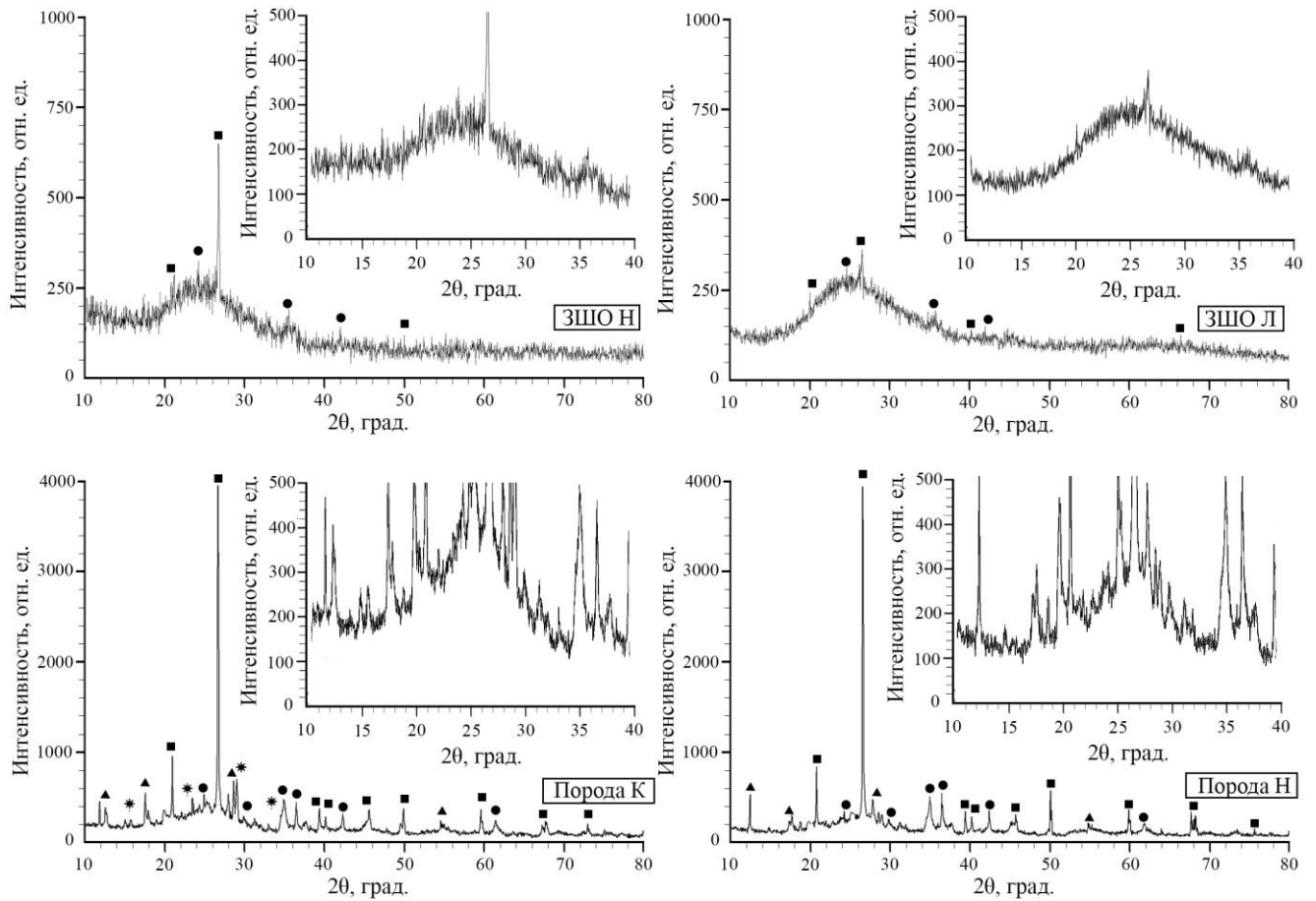


Рисунок 2.1 – Рентгенограммы отходов угольной энергетики:

■ – кварц ($\alpha\text{-SiO}_2$), ● – гематит (Fe_2O_3), ▲ – алюмосиликат натрия ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$),
* – альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

Анализ полученных данных показывает, что рентгенограммы, полученные для ЗШО, характеризуются более выраженным рентгеноаморфным характером по сравнению с образцами пород терриконов, что связано с плавлением частиц золошлаковых отходов при сжигании угля. Основными фазами во всех отходах являются SiO_2 и Fe_2O_3 . В составе Породы К и Породы Н обнаружена кристаллическая фаза алюмосиликата натрия и в составе Породы К – альбит. Также на всех рентгенограммах присутствует «галло» в диапазоне $20 - 33^\circ$ (2θ), что

означает наличие аморфной фазы. В золошлаковых отходах аморфной фазы содержится 85 – 95 %, а в породах терриконов 60 – 65 %. Наличие значительного количества реакционно-активной стеклофазы является дополнительным преимуществом при использовании отходов угольной энергетики, так как аморфная структура обладает избыточной внутренней энергией, из-за чего она обладает высокой реакционной способностью.

Фазовый состав буровых шламов представлен на рисунке 2.2.

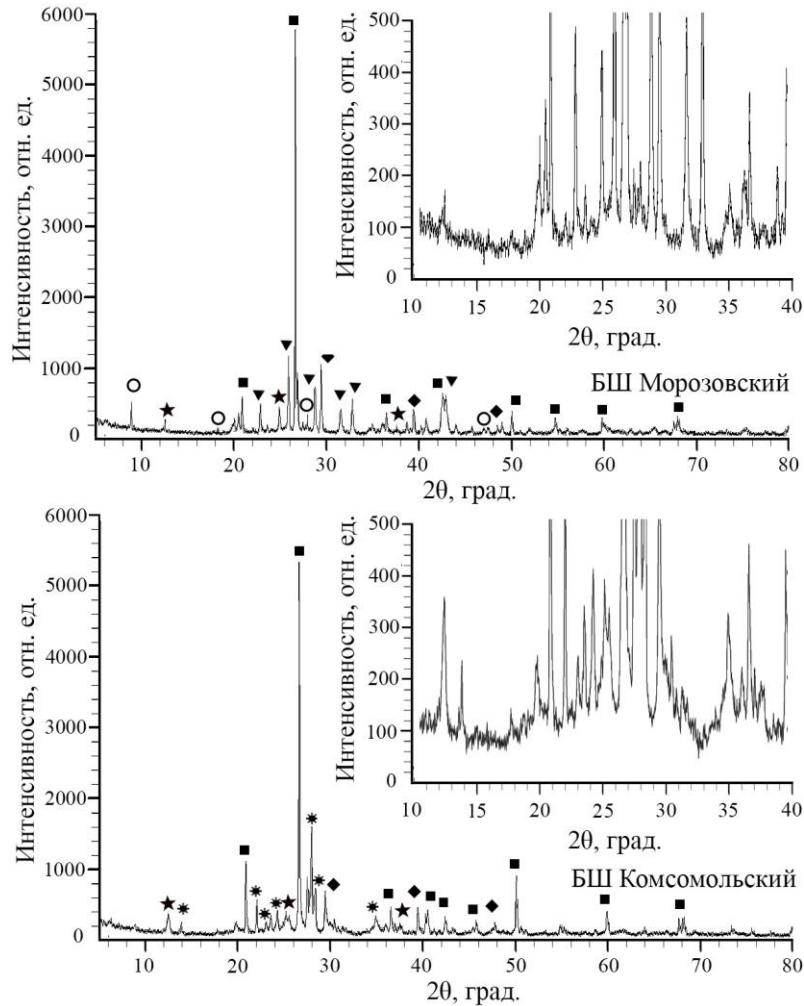


Рисунок 2.2 – Рентгенограммы буровых шламов: ■ – кварц (α - SiO_2),
 ◆ – кальцит (CaCO_3), ★ – каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), * – альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$),
 ▼ – барит (BaSO_4), ○ – монтмориллонит ($\text{Na}_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

Как видно из рисунка 2.2, основными фазами в буровом шламе Комсомольского месторождения являются α -кварц, кальцит, каолинит, альбит. В буровом шламе Морозовского месторождения основными фазами являются α -кварц, кальцит, каолинит, альбит, барит, монтмориллонит. В их фазовом составе

практически отсутствует реакционно-активная аморфная фаза («гало»), что делает их менее реакционноспособными для синтеза геополимеров. Наличие фаз каолинита и монтмориллонита свидетельствует о том, что буровые шламы по свойствам близки к глине.

2.1.3 Гранулометрический анализ используемых материалов

Для оценки фракционного состава отходов угольной энергетики и буровых шламов был проведен гранулометрический анализ, представленный на рисунке 2.3. Стоит отметить, что перед проведением гранулометрического анализа и для синтеза вспененных геополимерных материалов выбранные отходы измельчались в шаровой мельнице в течение 4 ч и просеивались через сито № 025 (размер ячеек 250 мкм).

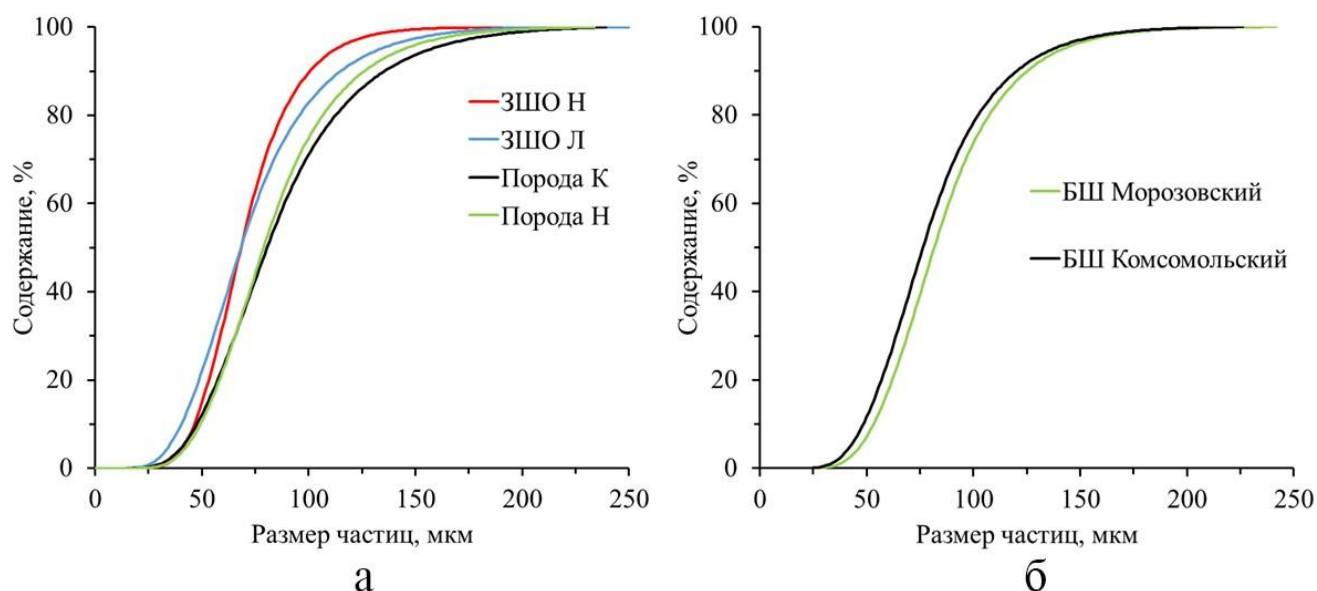


Рисунок 2.3 – Распределение частиц по размерам: а – отходы угольной энергетики, б – буровые шламы

Распределение по размерам показало, что 90 % частиц всех отходов имеют размер частиц от 40 – 50 мкм до 110 – 120 мкм. При этом средний размер частиц у ЗШО Н – $70,9 \pm 3,2$ мкм, ЗШО Л – $73,3 \pm 3,8$ мкм, Порода К – $83,3 \pm 4,1$ мкм, Порода Н – $81,5 \pm 4,5$ мкм, БШ Морозовский – $85,5 \pm 3,4$ мкм, БШ Комсомольский – $83,2 \pm 4,3$ мкм.

2.1.4 Радиологические исследования используемых материалов

Одним из главных показателей возможности применения сырьевых материалов для производства строительных материалов является их безопасность для здоровья человека, и наиболее опасным из воздействующих факторов на организм человека является радиоактивное излучение.

Проверка радиологической безопасности сырьевых материалов заключается в проведении дезактивации природных радионуклидов (Ra-226, Th-232, K-40). Радионуклиды нестабильны, и они все время превращаются в другие нуклиды, например, уран-238 превращается в торий-234, который также нестабилен, далее следуют другие превращения, сопровождающиеся излучением и в конце концов заканчивающиеся стабильным нуклидом свинца. При каждом таком акте распада высвобождается энергия, которая дальше передается в виде излучения. Число распадов в секунду в радиоактивном образце является активностью и определяется в СИ в беккерелях (Бк), и 1 Бк равен одному распаду в секунду.

Основными нормативными документами для определения радиационной безопасности строительных материалов являются: СанПиН 2.6.1.2523 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)» и ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов». В таблице 2.2 представлена классификация строительных материалов в зависимости от удельной эффективной активности. Таблица 2.2 – Классификация строительных материалов в зависимости от удельной эффективной активности.

Удельная эффективная активность ($A_{эфф}$), Бк/кг	Класс материала	Область применения
до 370	I	Все виды строительства
370-740	II	Дорожное строительство в пределах населенных пунктов и зон перспективной застройки, строительство производственных сооружений
740-1500	III	Дорожное строительство вне населенных пунктов
1500-4000	IV	Вопрос об использовании материала решается по согласованию с Госкомсанэпиднадзором

Результаты радиологических исследований используемых отходов представлены в таблице 2.3. Протоколы испытаний представлены в Приложении 1.

Таблица 2.3 – Результаты радиологических исследований.

Отходы	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения; доверительная вероятность	Величина допустимого уровня; единицы измерения	НД на метод исследования
ЗШО Н	Эффективная удельная активность радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40	(267±26) Бк/кг; P = 0,95	Не более 370 Бк/кг (1 класс)	ГОСТ 30108-94 "Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов"
ЗШО Л		(301±30) Бк/кг; P = 0,95		
Порода К		(240±24) Бк/кг; P = 0,95		
Порода Н		(165±18) Бк/кг; P = 0,95		
БШ Морозовский		(89±14) Бк/кг; P = 0,95		
БШ Комсомольский		(191±27) Бк/кг; P = 0,95		

По данным таблицы 2.3 видно, что исследуемые отходы относятся к 1 классу строительных материалов, так как их эффективная удельная активность составляет не более 370 Бк/кг. Исходя из этого образцы, полученные на основе исследуемых отходов, можно использовать во всех видах строительства.

2.2 Методика синтеза вспененных геополимерных материалов

Получение вспененных геополимерных материалов включает несколько последовательных этапов (рисунок 2.4).

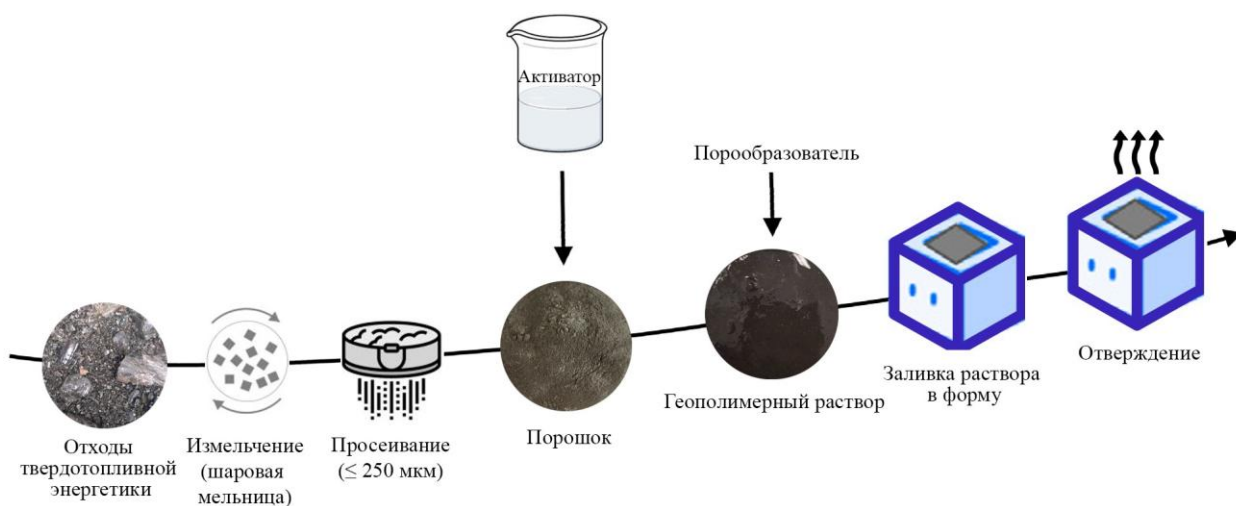


Рисунок 2.4 – Схема получения вспененных геополимерных материалов

Первым этапом получения вспененных геополимерных материалов является отбор сырьевых алюмосиликатных материалов. На следующем этапе следует подготовка сырья к дальнейшему использованию (измельчение и просеивание). Оптимальным установлен размер частиц отходов угольной энергетики 250 мкм и менее. Далее происходит приготовление раствора щелочного активатора, в качестве основных компонентов которого используются гидроксид натрия, жидкое стекло (водный щелочной раствор силиката натрия) и техническая вода. Добавление воды обеспечивает необходимую текучесть смеси. После этого полученный активатор добавляется в навеску отходов угольной энергетики (ЗШО Н, ЗШО Л, Порода К, Порода Н) и перемешивается. После этого в смесь вводится порообразователь (30 % раствор пероксида водорода, алюминиевый порошок) и также перемешивается. На завершающей стадии приготовленные составы заливаются в заранее подготовленные формы. После этого формы с материалом помещаются в сушильный шкаф, где происходит отверждение при постоянной температуре.

2.3 Физико-химические методы исследований

Определение концентрации главных оксидов выполнено методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на вакуумном

спектрометре последовательного действия (с дисперсией по длине волны), модель Axios mAX. Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh – анодом. Максимальное напряжение на трубке 60 кВ, максимальный анодный ток 160 мА. Исследования выполнены в Лаборатории анализа минерального вещества ФГБУН «Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)» г. Москва.

Фазовый состав определялся с помощью порошкового рентгенофазового анализа (РФА) в ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ). Образцы исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific, США). Дифрактометр снабжен энергодисперсионным детектором, а также двумя температурными камерами, работающими в следующих интервалах: от 180 до 450 °С (ТТК-450) и от 25 до 1000 °С (НТК-1000). Cu рентгеновская трубка была использована в качестве источника рентгеновского излучения. Излучение – $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), скорость съемки $5 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Интерпретация данных проводилась с использованием программного пакета Crystallographica Search-Match Version 3 базы данных ICDD PDF 2 (International Center for Diffraction Data).

Гранулометрический состав определялся методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора микрочастиц ЛАСКА ТД (Биомедицинские системы, Санкт-Петербург, Россия), предназначенного для определения гранулометрического состава порошкообразных материалов в диапазоне 0,1 – 1000 мкм.

Радиологические испытания проводились с использованием спектрометрического комплекса «МУЛЬТИРАД» с программным обеспечением «ПРОГРЕСС» в Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области» г. Ростов-на-Дону.

Анализ микроструктуры проводился в ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30 (FEI Company, США). После размещения образцов на платформе для загрузки образцов камера

электронного микроскопа вакуумировалась для предотвращения влияния примесей в воздухе на траекторию электронов.

Инфракрасную спектроскопию проводили на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker Optics, USA) в среднем инфракрасном диапазоне волновых чисел от 400 до 1800 см^{-1} . Съемку проводили на поглощение в количестве 32 сканов.

Для определения температуры поверхности вспененных геополимерных материалов использовался портативный тепловизор (Fluke Ti32, Fluke Corporation, Эверетт, США). Температура измерялась путем определения количества инфракрасной энергии, излучаемой поверхностью образца. Прибор измеряет температуру в диапазоне от $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+600\text{ }^{\circ}\text{C}$ с точностью $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4 Выводы к главе 2

1. Основными сырьевыми материалами для получения вспененных геополимерных материалов были выбраны следующие отходы угольной энергетики: золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС (ЗШО Н); золошлаковые отходы Луганской ТЭС (ЗШО Л); порода террикона шахты № 21, г. Краснодон (Порода К); порода террикона шахты имени В.И. Ленина, г. Новошахтинск (Порода Н).

2. Результаты химического анализа показали, что преобладающими оксидами во всех видах отходов являются SiO_2 и Al_2O_3 . Присутствие этих соединений указывает на то, что данные материалы являются алюмосиликатами и пригодны для синтеза геополимерных материалов.

3. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что основными фазами во всех отходах являются SiO_2 и Fe_2O_3 . В составе Породы К и Породы Н дополнительно обнаружена кристаллическая фаза алюмосиликата натрия и в составе Породы К – альбит. Также во всех материалах присутствует значительное количество аморфной фазы. При этом золошлаковые отходы обладают более выраженной реакционно-активной стеклофазой вследствие плавления при сгорании угля.

4. По результатам радиологических испытаний установлено, что все исследуемые отходы относятся к 1 классу строительных материалов и могут быть использованы во всех видах строительства, так как эффективная удельная активность радионуклидов составляет не более 370 Бк/кг.

5. Приведены методика синтеза вспененных геополимерных материалов и физико-химические методы исследований.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основные положения, изложенные в данной главе, опубликованы соискателем лично в работах [137, 138] и в соавторстве в работах [60, 64, 87, 101, 139, 140].

3.1 Выбор количественного и компонентного состава сырьевой смеси для получения вспененных геополимерных материалов

Вспененные геополимерные материалы синтезировались по методике, описанной в главе 2. Температура отверждения составила 80 °С. В ходе проведения экспериментов для каждого опыта было подготовлено по пять независимых образцов материала, расхождение составило не более 2 %. Плотность и предел прочности при сжатии определялись как среднее значение полученных образцов.

3.1.1 Использование гидроксида натрия в качестве активатора для получения вспененных геополимерных материалов

Для исследования влияния содержания гидроксида натрия на свойства вспененных геополимерных материалов было выбрано его содержание от 2 до 10 мас. %. Количество порообразователя (30 % H_2O_2) во всех опытах было неизменно и составило 2 мас. %.

В таблице 3.1 приведен компонентный состав сырьевых смесей для исследования влияния гидроксида натрия (NaOH) на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов. Структура полученных материалов представлена на рисунке 3.1.

Как видно из рисунка 3.1, при увеличении содержания гидроксида натрия у образцов на основе всех четырех видов отходов происходит более интенсивное

вспенивание и улучшение внутренней структуры. Следовательно, происходит уменьшение плотности материала (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Компонентный состав сырьевых смесей и свойства полученных вспененных геополимерных материалов с различным содержанием гидроксида натрия.

№ опыта	Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %							Свойства материала	
	ЗШО Н	ЗШО Л	Порода К	Порода Н	NaOH	30 % H ₂ O ₂	H ₂ O, сверх 100%	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
1.1.1	96	-	-	-	2	2	25	672	0,03
1.1.2	94	-	-	-	4	2	25	539	0,04
1.1.3	92	-	-	-	6	2	25	498	0,09
1.1.4	90	-	-	-	8	2	25	451	0,41
1.1.5	88	-	-	-	10	2	25	453	0,43
1.2.1	-	96	-	-	2	2	25	721	0,04
1.2.2	-	94	-	-	4	2	25	623	0,06
1.2.3	-	92	-	-	6	2	25	518	0,12
1.2.4	-	90	-	-	8	2	25	489	0,43
1.2.5	-	88	-	-	10	2	25	512	0,47
1.3.1	-	-	96	-	2	2	25	801	0,04
1.3.2	-	-	94	-	4	2	30	726	0,07
1.3.3	-	-	92	-	6	2	30	671	0,12
1.3.4	-	-	90	-	8	2	30	493	0,36
1.3.5	-	-	88	-	10	2	30	503	0,33
1.4.1	-	-	-	96	2	2	25	867	0,03
1.4.2	-	-	-	94	4	2	30	763	0,04
1.4.3	-	-	-	92	6	2	30	670	0,11
1.4.4	-	-	-	90	8	2	30	485	0,37
1.4.5	-	-	-	88	10	2	30	492	0,41

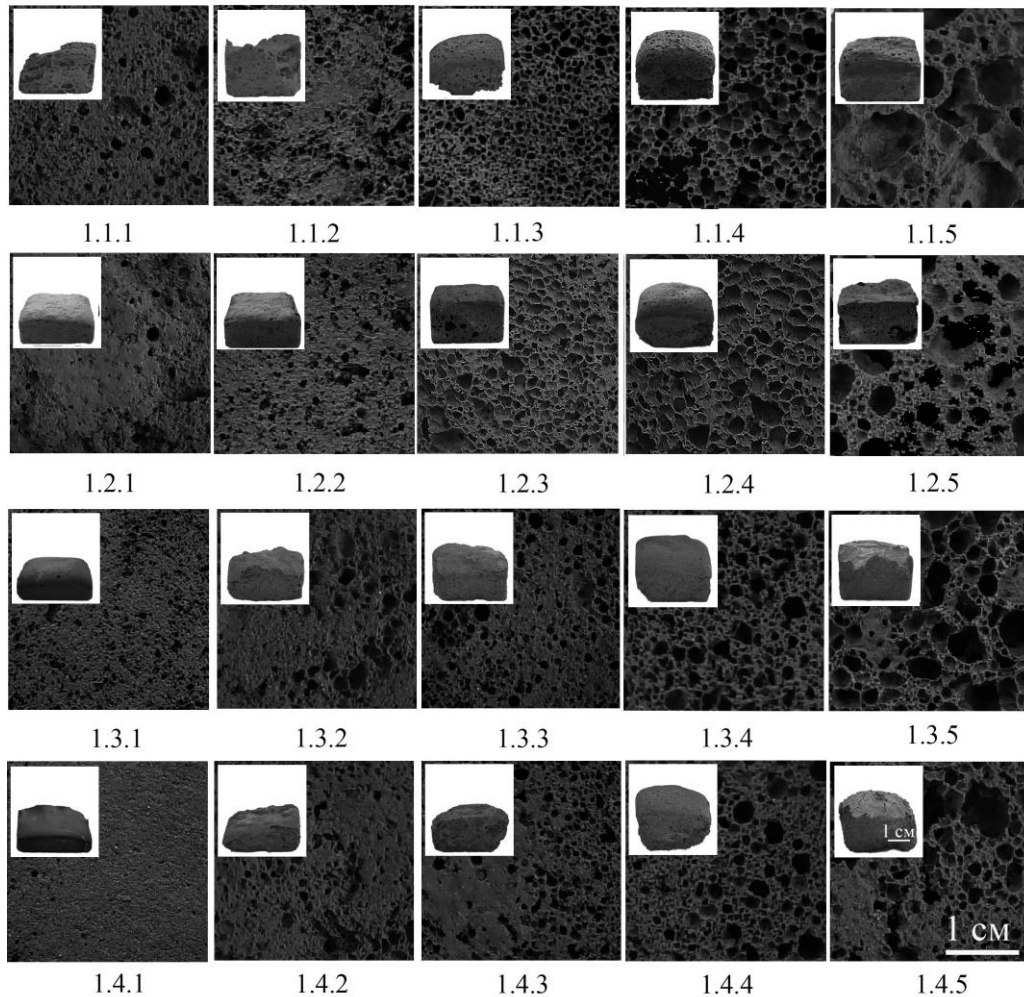


Рисунок 3.1 – Структура полученных вспененных геополимерных материалов при разном содержании гидроксида натрия

Наилучшей плотностью обладают образцы, полученные с 8 мас. %, у образца на основе ЗШО Н (образец 1.1.4) плотность 451 кг/м^3 , у образца на основе ЗШО Л (образец 1.2.4) плотность 489 кг/м^3 , у образца на основе Породы К (образец 1.3.4) плотность 493 кг/м^3 , у образца на основе Породы Н (образец 1.4.4) плотность 485 кг/м^3 . Предел прочности при сжатии при увеличении содержания NaOH с 2 до 6 мас. % во всех образцах увеличивается незначительно и составляет не более 0,12 МПа. Однако при добавлении 8 мас. % щелочи происходит резкое увеличение прочности (0,36 – 0,43 МПа). Это объясняется тем, что повышение концентрации NaOH увеличивает растворимость аморфных SiO_2 и Al_2O_3 [141], что ведет к росту числа ионов Si и Al, вступающих в реакцию, и, как итог, к большей геополимеризации [80].

Избыточное содержание щелочи (10 мас. %) приводит к тому, что основность системы становится слишком сильной, происходит преждевременное разложение пероксида водорода до того, как реакционная система приобретает предел текучести, необходимый для капсулирования пор [106]. Следовательно, поры не стабилизируются по мере их образования и происходит ухудшение структуры и свойств (образцы 1.1.5, 1.2.5, 1.3.5 и 1.4.5).

Таким образом, оптимальное содержание гидроксида натрия для образцов на основе всех четырех видов отходов составляет 8 мас. %. Однако использование в качестве активатора только гидроксида натрия не позволяет получать вспененные геополимерные материалы с меньшей плотностью (менее 450 кг/м³). Кроме того, такие материалы обладают низкой прочностью на сжатие (не более 0,41 МПа).

3.1.2 Использование жидкого стекла в качестве активатора для получения вспененных геополимерных материалов

Для исследования влияния содержания жидкого стекла на свойства вспененных геополимерных материалов было выбрано его содержание от 15 до 30 мас. %.

В таблице 3.2 приведен компонентный состав сырьевых смесей для исследования влияния жидкого стекла на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов. Структура полученных материалов представлена на рисунке 3.2.

Таблица 3.2 – Компонентный состав сырьевых смесей и свойства полученных вспененных геополимерных материалов с различным содержанием жидкого стекла.

№ опыта	Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %							Свойства материала	
	ЗШО Н	ЗШО Л	Порода К	Порода Н	Жидкое стекло	H ₂ O ₂	H ₂ O, сверх 100%	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
2.1.1	83	-	-	-	15	2	15	689	0,08
2.1.2	78	-	-	-	20	2	12	467	0,16
2.1.3	73	-	-	-	25	2	9	415	0,35
2.1.4	68	-	-	-	30	2	6	520	0,37
2.2.1	-	83	-	-	15	2	15	681	0,07
2.2.2	-	78	-	-	20	2	12	512	0,15
2.2.3	-	73	-	-	25	2	9	426	0,32
2.2.4	-	68	-	-	30	2	6	584	0,40
2.3.1	-	-	83	-	15	2	20	785	0,11
2.3.2	-	-	78	-	20	2	17	669	0,20
2.3.3	-	-	73	-	25	2	14	444	0,28
2.3.4	-	-	68	-	30	2	9	568	0,31
2.4.1	-	-	-	83	15	2	20	732	0,08
2.4.2	-	-	-	78	20	2	17	600	0,18
2.4.3	-	-	-	73	25	2	14	458	0,25
2.4.4	-	-	-	68	30	2	9	604	0,39

Как видно из рисунка 3.2, при увеличении содержания жидкого стекла, как и в случае с гидроксидом натрия, у образцов на основе всех четырех видов отходов происходит более интенсивное вспенивание, улучшение внутренней структуры и свойств. Увеличение концентрации жидкого стекла в составе сырьевой смеси увеличивает вязкость суспензии. Более вязкая среда создает большее сопротивление для движения и коалесценции (слияния) растущих пузырьков газа, что приводит к более равномерному распределению пор [142].

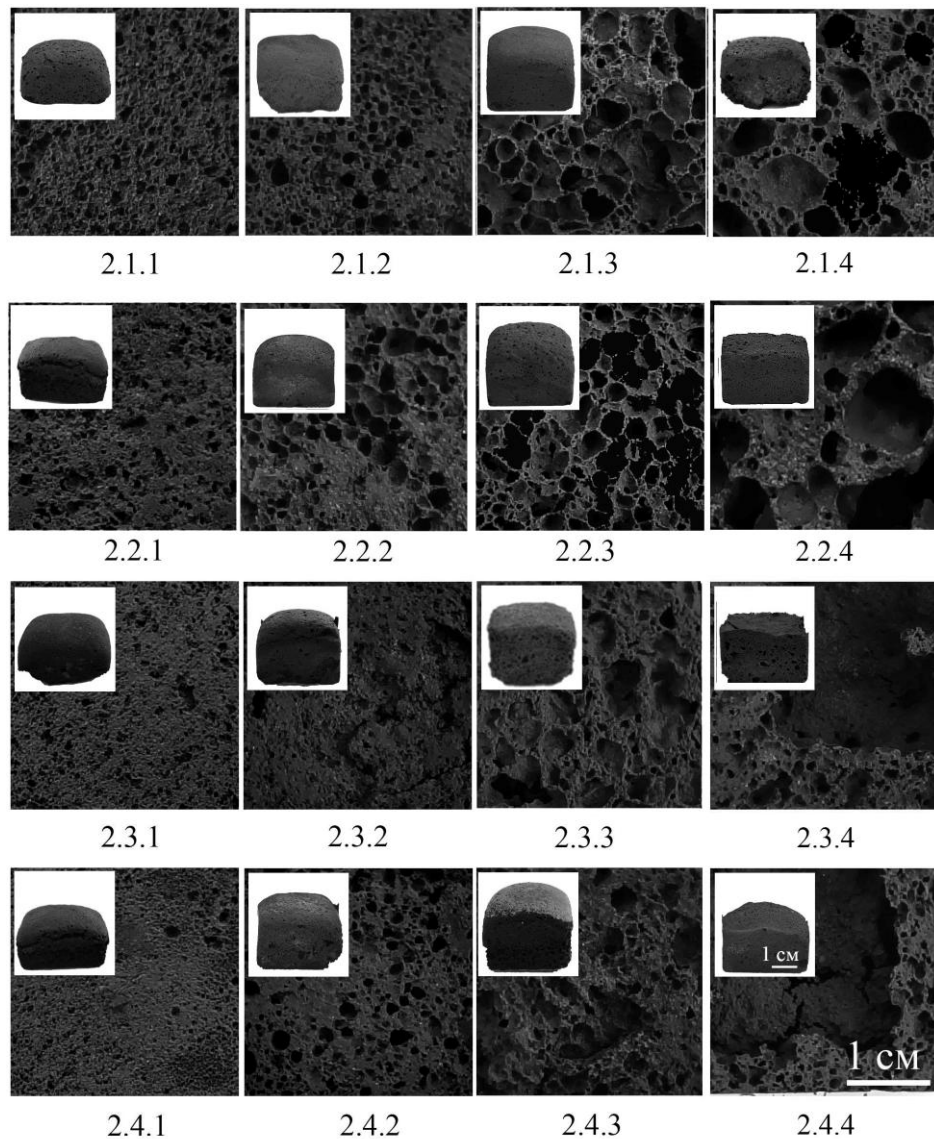


Рисунок 3.2 – Структура полученных вспененных геополимерных материалов при разном содержании жидкого стекла

При избыточном содержании жидкого стекла (30 мас. %) поры неспособны равномерно расти за счет высокой вязкости смеси, давление газа создает локальные напряжения на стенки пор, которые не выдерживают и лопаются, что сопровождается слиянием пор, оседанием пены и увеличением плотности. Наилучшей структурой и свойствами (таблица 3.2) обладают образцы, полученные с 25 мас. % жидкого стекла. У образца на основе ЗШО Н (образец 2.1.3) плотность 415 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,35 \text{ МПа}$, у образца на основе ЗШО Л (образец 2.2.3) плотность 426 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,32 \text{ МПа}$, у образца на основе Породы К (образец 2.3.3) плотность 444 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,28 \text{ МПа}$,

у образца на основе Породы Н (образец 2.4.3) плотность 458 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,25 \text{ МПа}$. У образцов с меньшим содержанием в сырьевой смеси жидкого стекла (15 и 20 мас. %) прочность на сжатие составляет не более $0,2 \text{ МПа}$. При этом плотность у данных образцов выше вследствие менее интенсивного вспенивания по сравнению с образцами, полученными с 25 мас. % жидкого стекла.

Таким образом, использование в качестве активатора только жидкого стекла не позволяет получать вспененные геополимерные материалы с меньшей плотностью (менее 415 кг/м^3). Кроме того, такие материалы обладают низкой прочностью на сжатие (не более $0,35 \text{ МПа}$). Для повышения данных свойств целесообразно в качестве активатора использовать смесь гидроксида натрия и жидкого стекла.

3.1.3 Исследование влияния соотношения гидроксида натрия и жидкого стекла на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов

3.1.3.1 Исследование влияния гидроксида натрия на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов при наличии в смеси жидкого стекла

Для исследования влияния гидроксида натрия на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов при наличии в смеси жидкого стекла к выбранному ранее оптимальному количеству жидкого стекла (25 мас. %) (раздел 3.1.2) вводилось от 1 до 5 мас. % гидроксида натрия. Компонентный состав сырьевых смесей вспененных геополимерных материалов представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Компонентный состав сырьевых смесей вспененных геополимерных материалов при исследовании влияния гидроксида натрия в смеси с жидким стеклом.

№ опыта	Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %							
	ЗШО Н	ЗШО Л	Порода К	Порода Н	NaOH	Жидкое стекло	H ₂ O ₂	H ₂ O, сверх 100%
3.1.1	72	-	-	-	1	25	2	9
3.1.2	71	-	-	-	2	25	2	9
3.1.3	70	-	-	-	3	25	2	9
3.1.4	69	-	-	-	4	25	2	9
3.1.5	68	-	-	-	5	25	2	9
3.2.1	-	72	-	-	1	25	2	9
3.2.2	-	71	-	-	2	25	2	9
3.2.3	-	70	-	-	3	25	2	9
3.2.4	-	69	-	-	4	25	2	9
3.2.5	-	68	-	-	5	25	2	9
3.3.1	-	-	72	-	1	25	2	9
3.3.2	-	-	71	-	2	25	2	14
3.3.3	-	-	70	-	3	25	2	14
3.3.4	-	-	69	-	4	25	2	14
3.3.5	-	-	68	-	5	25	2	14
3.4.1	-	-	-	72	1	25	2	14
3.4.2	-	-	-	71	2	25	2	14
3.4.3	-	-	-	70	3	25	2	14
3.4.4	-	-	-	69	4	25	2	14
3.4.5	-	-	-	68	5	25	2	14

Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО Н и ЗШО Л представлены на рисунке 3.3.

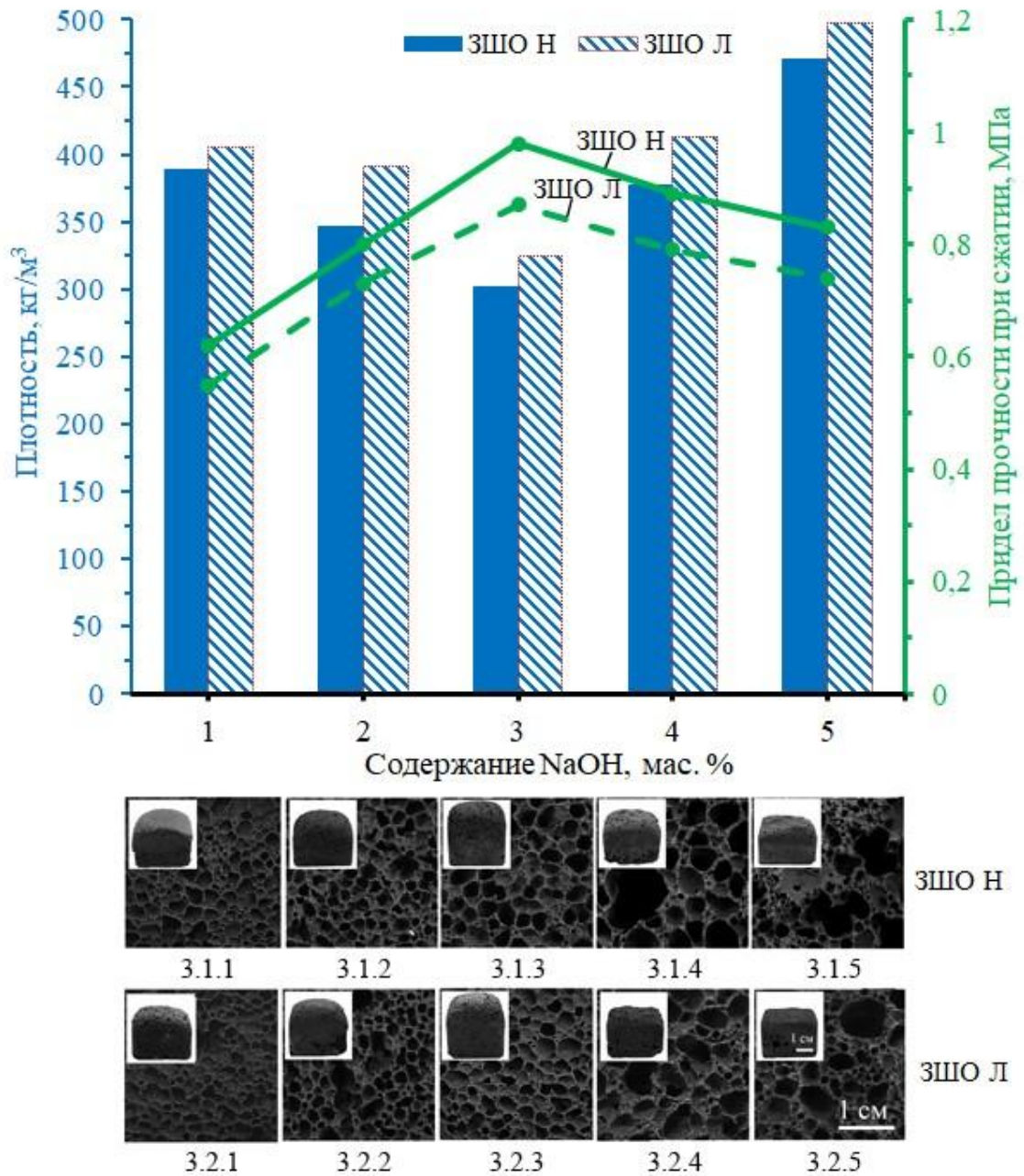


Рисунок 3.3 – Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО Н и ЗШО Л при исследовании влияния гидроксида натрия в смеси с жидким стеклом

При увеличении содержания в сырьевой смеси гидроксида натрия от 1 до 3 мас. % происходит постепенное более интенсивное вспенивание и улучшение внутренней структуры и свойств образцов (рисунок 3.3). Прочность на сжатие увеличивается благодаря большому количеству ионов OH^- в смеси, так как они ускоряют геополимеризацию алюмосиликатных компонентов отходов, растворяя

реакционноспособные ионы кремния и алюминия, а ион Na^+ встраивается в образующуюся полимерную структуру [143]. Также ионы OH^- ускоряют разложение H_2O_2 , приводя к более интенсивному порообразованию и снижению плотности материала. Однако при наличии в смеси 4 и 5 мас. % гидроксида натрия происходит слишком интенсивное вспенивание с образованием неравномерных пор большого размера до того, как реакционная система приобретает предел текучести, необходимый для капсулирования пор [138].

Присутствие в смеси жидкого стекла увеличивает скорость реакции геополимеризации и является ключевым для инициирования олигомеров, что, следовательно, облегчает поликонденсацию [144–146]. Также раствор силиката натрия действует как обогащающий агент для повышения щелочности и стабилизации пены [147].

Оптимальное содержание гидроксида натрия при наличии в смеси 25 мас. % жидкого стекла составляет 3 мас. % для образцов на основе ЗШО Н и ЗШО Л (образцы 3.1.3 и 3.2.3). Образцы 3.1.3 и 3.2.3 обладают плотностью 302 и 325 $\text{кг}/\text{м}^3$ при прочности на сжатие 0,98 и 0,87 МПа соответственно.

Похожая закономерность выявлена для образцов на основе Породы К и Породы Н: оптимальным для их синтеза оказалось содержание гидроксида натрия в сырьевой смеси на уровне 4 мас. % (образцы 3.3.4 и 3.4.4). Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе Породы К и Породы Н представлены на рисунке 3.4.

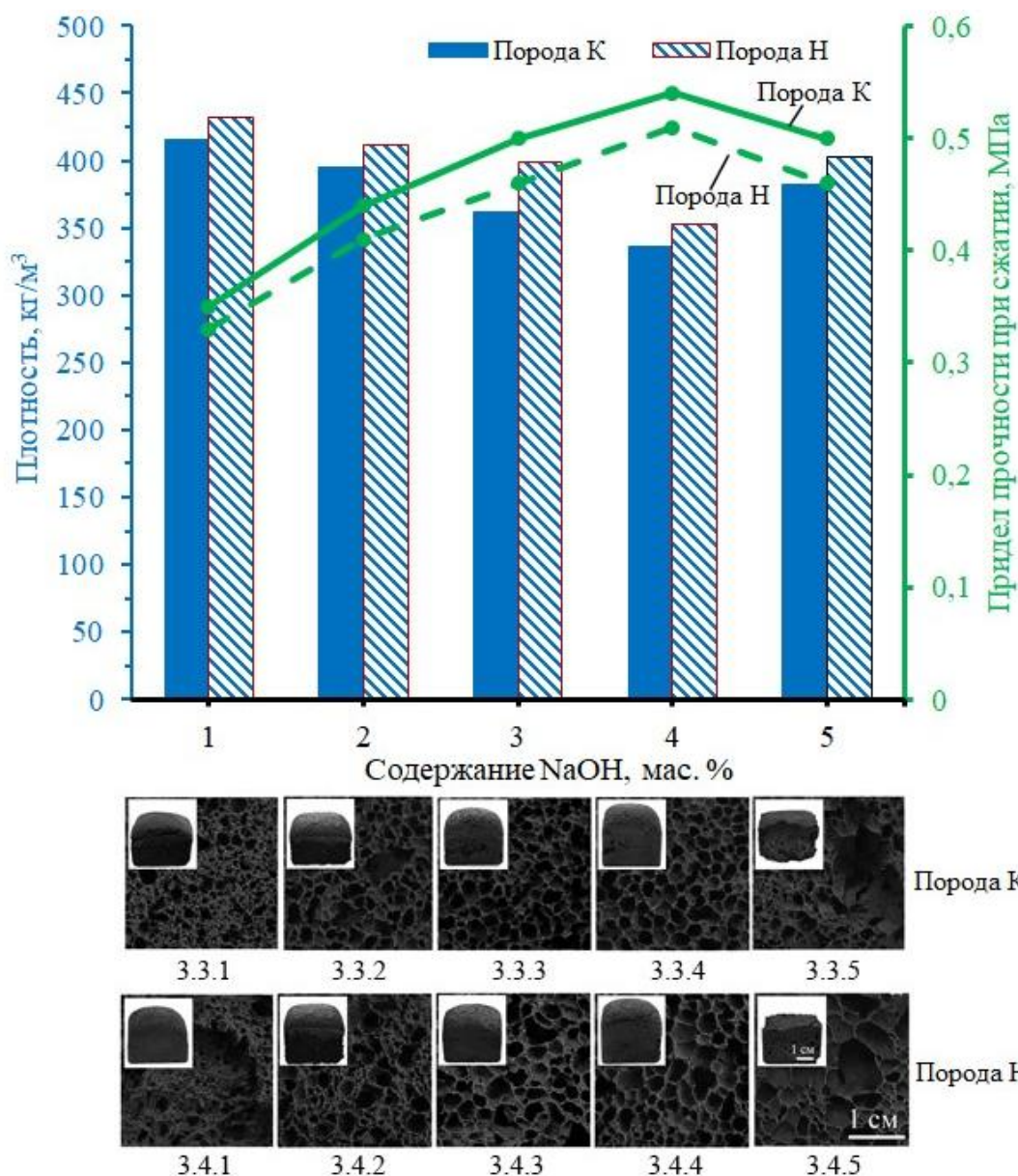


Рисунок 3.4 – Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе Породы К и Породы Н при исследовании влияния гидроксида натрия в смеси с жидким стеклом

Образцы 3.3.4 и 3.4.4 обладают плотностью 336 и 353 кг/м³ при прочности на сжатие 0,54 и 0,51 МПа соответственно (рисунок 3.4). Также данные образцы обладают наиболее равномерной пористой структурой (рисунок 3.4). Меньшее содержание NaOH приводит к более высоким значениям плотности, а большее количество – к преждевременному разложению пероксида водорода и, следовательно, ухудшению структуры и свойств.

Следует отметить, что совместное использование гидроксида натрия и жидкого стекла в сырьевой смеси приводит к синергетическому эффекту.

Полученные на их основе вспененные геополимерные материалы демонстрируют существенно более высокие свойства.

3.1.3.2 Исследование влияния жидкого стекла на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов при наличии в смеси гидроксида натрия

Для исследования влияния жидкого стекла на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов при наличии в смеси гидроксида натрия к выбранному ранее оптимальному количеству гидроксида натрия (8 мас. %) (раздел 3.1.1) вводилось от 10 до 17,5 мас. % жидкого стекла. Компонентный состав сырьевых смесей полученных вспененных геополимерных материалов представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Компонентный состав сырьевых смесей и свойства полученных вспененных геополимерных материалов при исследовании влияния жидкого стекла в смеси с гидроксидом натрия.

№ опыта	Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %							
	ЗШО Н	ЗШО Л	Порода К	Порода Н	NaOH	Жидкое стекло	H ₂ O ₂	H ₂ O, сверх 100%
4.1.1	80	-	-	-	8	10	2	18
4.1.2	77,5	-	-	-	8	12,5	2	16,5
4.1.3	75	-	-	-	8	15	2	15
4.1.4	72,5	-	-	-	8	17,5	2	13,5
4.2.1	-	80	-	-	8	10	2	18
4.2.2	-	77,5	-	-	8	12,5	2	16,5
4.2.3	-	75	-	-	8	15	2	15
4.2.4	-	72,5	-	-	8	17,5	2	13,5
4.3.1	-	-	80	-	8	10	2	23
4.3.2	-	-	77,5	-	8	12,5	2	21,5
4.3.3	-	-	75	-	8	15	2	20
4.3.4	-	-	72,5	-	8	17,5	2	18,5
4.4.1	-	-	-	80	8	10	2	23
4.4.2	-	-	-	77,5	8	12,5	2	21,5
4.4.3	-	-	-	75	8	15	2	20
4.4.4	-	-	-	72,5	8	17,5	2	18,5

Свойства и структура полученных материалов представлены на рисунках 3.5 и 3.6.

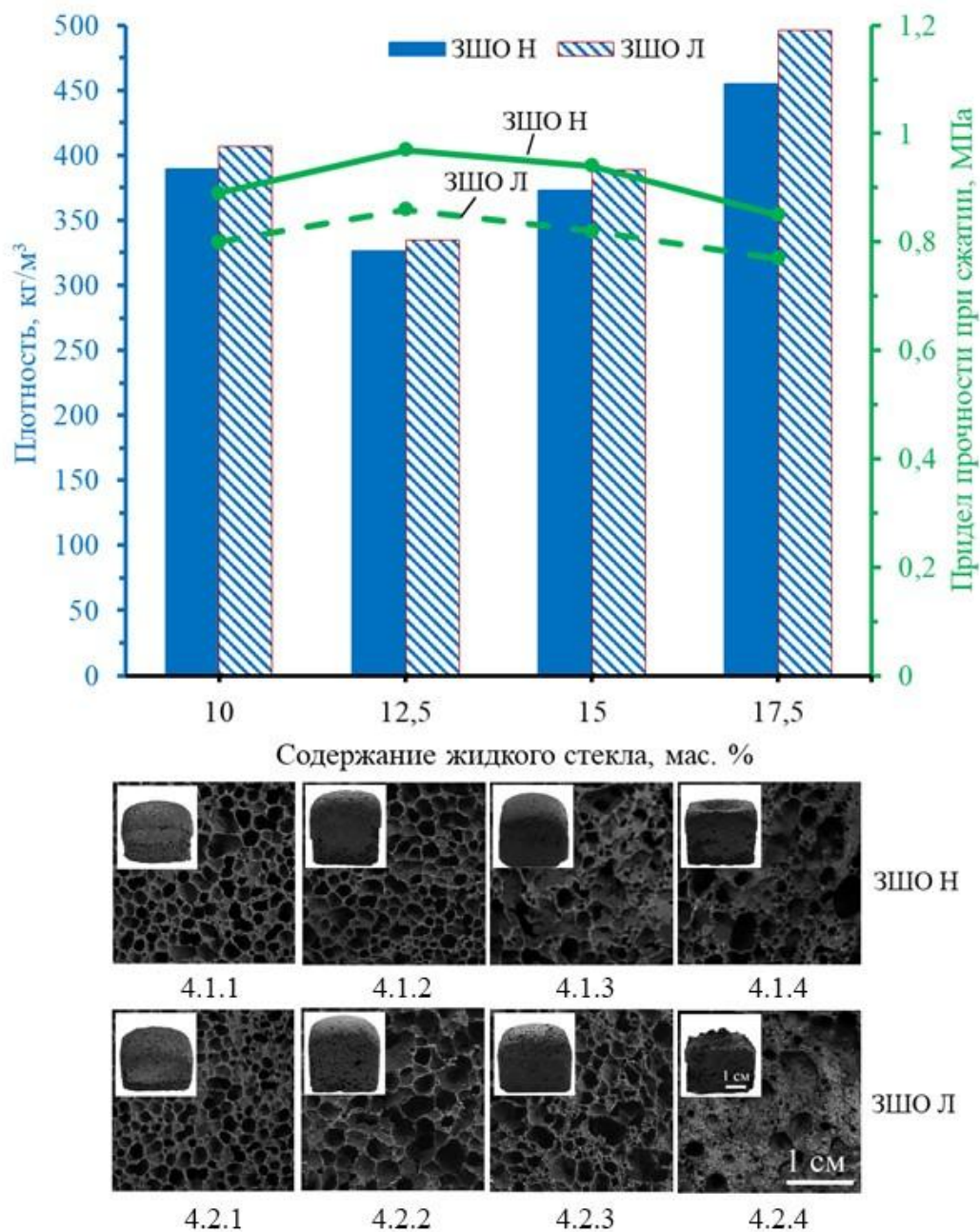


Рисунок 3.5 – Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО Н и ЗШО Л при исследовании влияния жидкого стекла в смеси с гидроксидом натрия

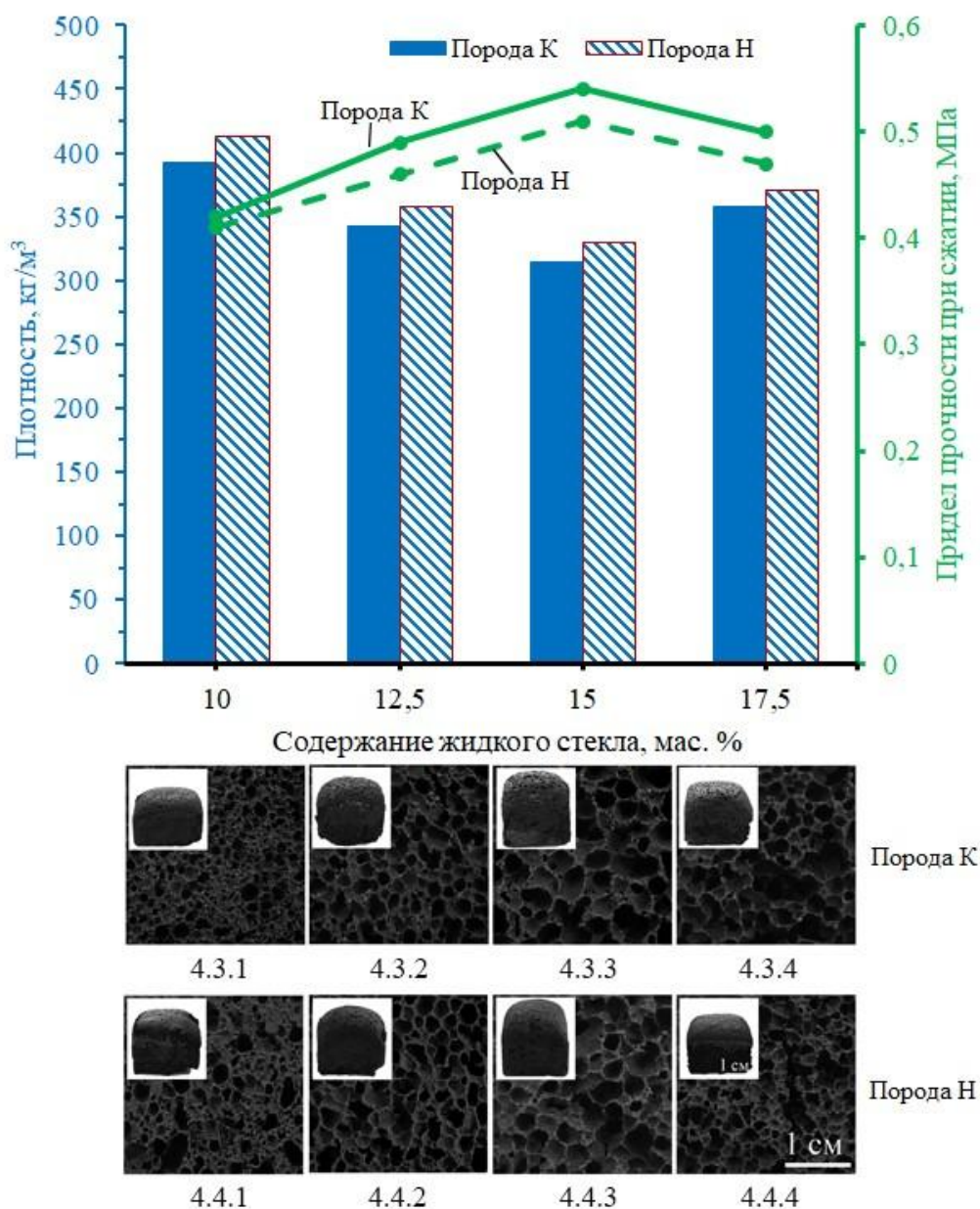


Рисунок 3.6 – Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе Породы К и Породы Н при исследовании влияния жидкого стекла в смеси с гидроксидом натрия

Согласно данным, представленным на рисунках 3.5 и 3.6, оптимизация содержания жидкого стекла в составе сырьевой смеси позволяет целенаправленно улучшать микроструктуру и физико-механические характеристики полученных материалов. Для материалов на основе ЗШО Н и ЗШО Л повышение содержания жидкого стекла с 10 до 12,5 мас. % способствует формированию более совершенной внутренней структуры, что подтверждается снижением плотности с 389 и 407 кг/м³ до значений 326 и 335 кг/м³ соответственно (рисунок 3.5). В случае

образцов на основе Породы К и Породы Н оптимальная структура с минимальной плотностью (314 и 340 кг/м³ для образцов 4.3.3 и 4.4.3 соответственно) достигается при более высоком содержании жидкого стекла – 15 мас. % (рисунок 3.6).

Увеличение жидкого стекла в смеси обеспечивает более равномерное распределение пор с улучшенными характеристиками. Однако избыточное введение жидкого стекла вызывает обратный эффект: чрезмерная вязкость смеси и щелочность приводит к нарушению стабильности пены, её разрушению, слиянию пор и, как следствие, к росту плотности и ухудшению прочности.

Прочностные свойства демонстрируют корреляцию с выявленными структурными оптимумами. Максимальная прочность на сжатие для материалов на основе ЗШО Н и ЗШО Л (образцы 4.1.2 и 4.2.2) составляет 0,97 и 0,86 МПа, а для материалов на основе Породы К и Породы Н (образцы 4.3.3 и 4.4.3) – 0,54 и 0,51 МПа соответственно.

3.1.3.3 Выбор оптимального количества гидроксида натрия и жидкого стекла в сырьевой смеси для получения вспененных геополимерных материалов

Ранее было установлено, что для образцов на основе золошлаковых отходов оптимальное содержание гидроксида натрия и жидкого стекла составляет 3 и 25 мас. % (раздел 3.3.1), а также 8 и 12,5 мас. % (раздел 3.3.2). Для образцов на основе породы терриконов оптимальное содержание гидроксида натрия и жидкого стекла составляет 4 и 25 мас. % (раздел 3.3.1), а также 8 и 15 мас. % (раздел 3.3.2). В связи с этим было решено провести дополнительные исследования составов, которые находятся между указанных выше значений. Компонентный состав сырьевых смесей полученных вспененных геополимерных материалов представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Компонентный состав сырьевых смесей и свойства полученных вспененных геополимерных материалов с различным содержанием жидкого стекла и гидроксида натрия.

№ опыта	Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %							
	ЗШО Н	ЗШО Л	Порода К	Порода Н	NaOH	Жидкое стекло	H ₂ O ₂	H ₂ O, сверх 100%
5.1.0	68,5	-	-	-	2	27,5	2	7,5
5.1.1	71,5	-	-	-	4	22,5	2	10,5
5.1.2	73	-	-	-	5	20	2	12
5.1.3	74,5	-	-	-	6	17,5	2	13,5
5.1.5	76	-	-	-	7	15	2	15
5.2.0	-	68,5	-	-	2	27,5	2	7,5
5.2.1	-	71,5	-	-	4	22,5	2	10,5
5.2.2	-	73	-	-	5	20	2	12
5.2.3	-	74,5	-	-	6	17,5	2	13,5
5.2.4	-	76	-	-	7	15	2	15
5.3.1	-	-	70,5	-	5	22,5	2	15,5
5.3.2	-	-	72	-	6	20	2	17
5.3.3	-	-	73,5	-	7	17,5	2	18,5
5.4.1	-	-	-	70,5	5	22,5	2	15,5
5.4.2	-	-	-	72	6	20	2	17
5.4.3	-	-	-	73,5	7	17,5	2	18,5

Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО Н и ЗШО Л с различным содержанием жидкого стекла и гидроксида натрия представлены на рисунке 3.7.

Как видно из рисунка 3.7, практически все образцы обладают удовлетворительной пористой структурой. Среди образцов, полученных на основе ЗШО Н, наименьшей плотностью 317 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,98 \text{ МПа}$ обладает образец 5.1.1 (рисунок 3.7). Однако полученный ранее образец 3.1.3 (плотность 302 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,98 \text{ МПа}$) с содержанием 3 мас. % гидроксида натрия и 25 мас. % жидкого стекла превосходит образец 5.1.1 из данной серии опытов. Такая же тенденция наблюдается и у образцов на основе ЗШО Л. Наилучший образец 5.2.1 с плотностью 336 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,84 \text{ МПа}$ уступает по свойствам образцу 3.2.3 с плотностью 325 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,87 \text{ МПа}$ (рисунок 3.7).

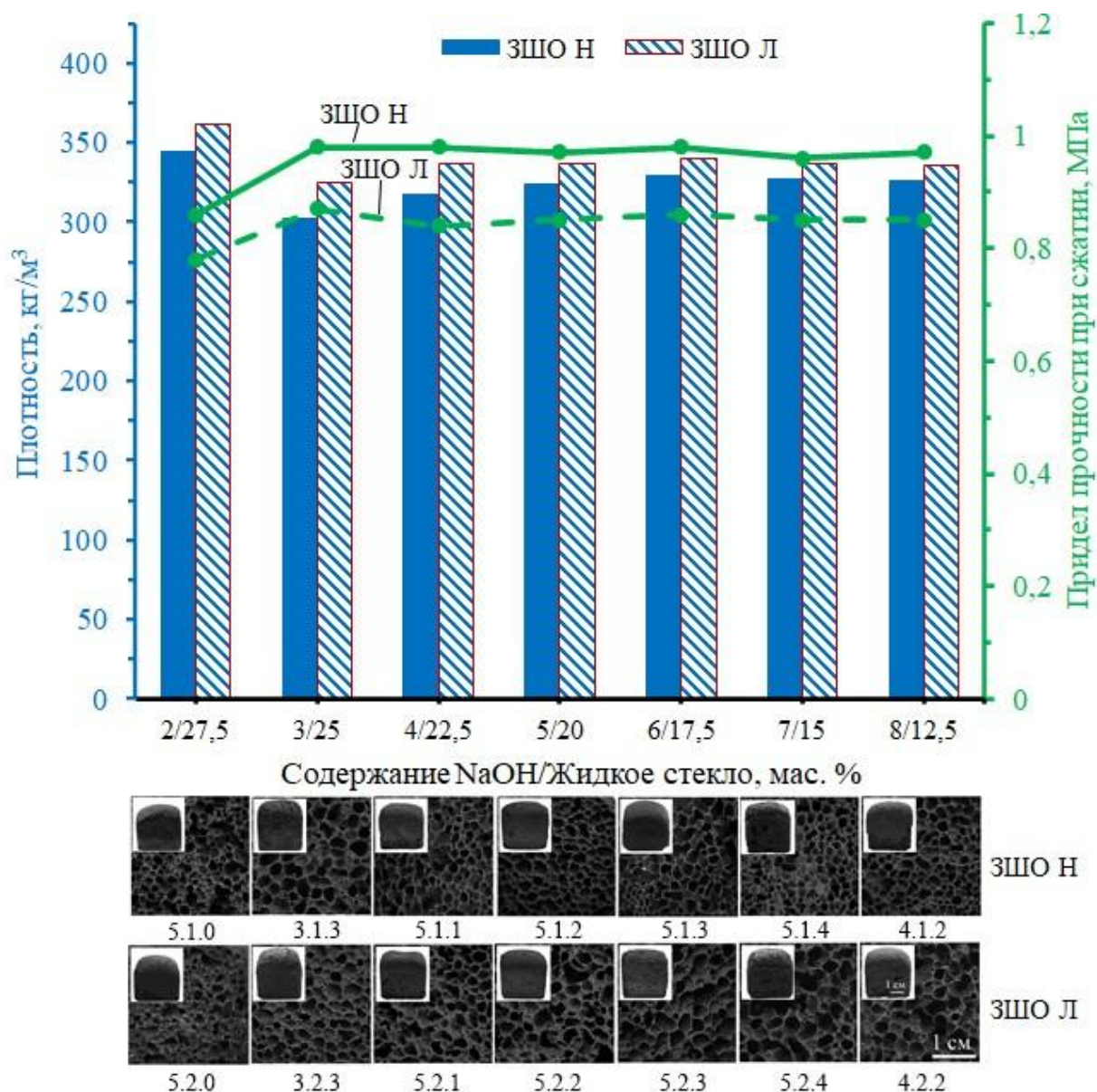


Рисунок 3.7 – Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО Н и ЗШО Л с различным содержанием жидкого стекла и гидроксида натрия

Учитывая, что оптимальные характеристики были получены у образцов с содержанием 3 мас. % NaOH и 25 мас. % жидкого стекла, а отклонение в сторону увеличения щёлочи и снижения жидкого стекла приводило к ухудшению свойств, было решено провести дополнительные опыты. Для этого были синтезированы образцы с содержанием гидроксида натрия 2 мас. % и жидкого стекла 27,5 мас. % на основе ЗШО Н и ЗШО Л (образцы 5.1.0 и 5.2.0 соответственно). Как видно из полученных результатов (рисунок 3.7), данные образцы обладают плотностью 344

и 361 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,86$ и $0,78 \text{ МПа}$ соответственно. Такие более низкие свойства обусловлены меньшим содержанием в сырьевой смеси гидроксида натрия, который важен для протекания геополимеризации и вспенивания.

Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе Порода К и Порода Н с различным содержанием жидкого стекла и гидроксида натрия представлены на рисунке 3.8.

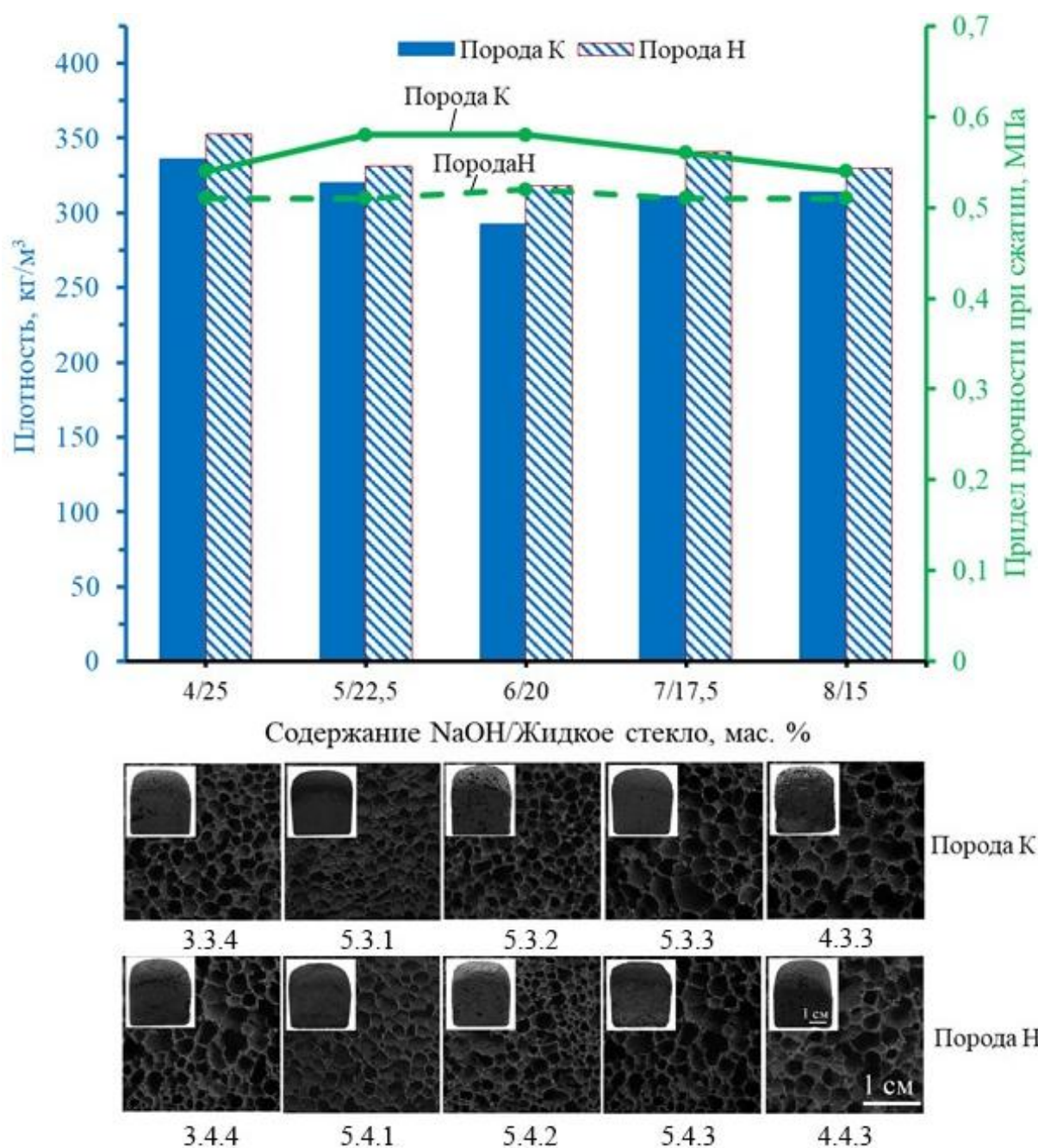


Рисунок 3.8 – Свойства и структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе Порода К и Порода Н с различным содержанием жидкого стекла и гидроксида натрия

Наилучшими свойствами среди образцов, полученных на основе Породы К, обладает образец 5.3.2 с содержанием гидроксида натрия и жидкого стекла 6 и 20 мас. % соответственно (рисунок 3.8). Плотность данного образца составила 292 кг/м^3 при прочности на сжатие 0,58 МПа. Данные свойства превосходят свойства полученных ранее образцов с содержанием гидроксида натрия и жидкого стекла 4 и 25 мас. % (образец 3.3.4), а также 8 и 15 мас. % (образец 4.3.3) соответственно. У образцов на основе Породы Н образец 5.4.2 обладает наилучшими свойствами – плотность 318 кг/м^3 при прочности на сжатие 0,52 МПа. Данные свойства образца также превосходят полученные ранее свойства образцов на основе Породы Н.

Таким образом, оптимальным количеством для получения вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО Н и ЗШО Л является 3 мас. % гидроксида натрия и 25 мас. % жидкого стекла, а для получения вспененных геополимерных материалов на основе Породы К и Породы Н является 6 мас. % гидроксида натрия и 20 мас. % жидкого стекла.

3.1.4 Исследование влияния порообразователя на структуру и свойства вспененных геополимерных материалов

Для определения влияния порообразующих добавок на свойства вспененных геополимерных материалов были выбраны 30 % раствор пероксида водорода с содержанием 1 – 3 мас. % и алюминиевый порошок с содержанием 1 – 4 мас. %. В таблице 3.6 приведен компонентный состав сырьевых смесей и свойства полученных вспененных геополимерных материалов. Структура полученных материалов представлена на рисунке 3.9.

Таблица 3.6 – Компонентный состав сырьевых смесей и свойства полученных вспененных геополимерных материалов с различным содержанием порообразующих добавок.

№ опыта	Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %									Свойства материала		
	ЗШО Н	ЗШО Л	Порода К	Порода Н	NaOH	Жидкое стекло	H ₂ O ₂	Al	H ₂ O, сверх 100%	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Средний размер пор, мм
6.1.1	71	-	-	-	3	25	1	-	9	416	1,07	0,5
6.1.2	70	-	-	-	3	25	2	-	9	302	0,98	1,2
6.1.3	69	-	-	-	3	25	3	-	9	418	1,04	1,8
6.1.4	71	-	-	-	3	25	-	1	9	885	1,52	0,3
6.1.5	70	-	-	-	3	25	-	2	9	481	0,81	0,6
6.1.6	69	-	-	-	3	25	-	3	9	355	0,82	1,1
6.1.7	68	-	-	-	3	25	-	4	9	608	1,45	1,9
6.2.1	-	71	-	-	3	25	1	-	9	422	0,92	0,7
6.2.2	-	70	-	-	3	25	2	-	9	325	0,87	1,1
6.2.3	-	69	-	-	3	25	3	-	9	441	0,92	1,7
6.2.4	-	71	-	-	3	25	-	1	9	802	1,51	0,3
6.2.5	-	70	-	-	3	25	-	2	9	513	0,92	0,5
6.2.6	-	69	-	-	3	25	-	3	9	362	0,87	1,2
6.2.7	-	68	-	-	3	25	-	4	9	396	0,96	1,8
6.3.1	-	-	73	-	6	20	1	-	17	430	0,64	0,4
6.3.2	-	-	72	-	6	20	2	-	17	292	0,58	1,2
6.3.3	-	-	71	-	6	20	3	-	17	313	0,43	2,1
6.3.4	-	-	73	-	6	20	-	1	17	783	0,94	0,3
6.3.5	-	-	72	-	6	20	-	2	17	423	0,63	1,0
6.3.6	-	-	71	-	6	20	-	3	17	370	0,55	1,2
6.3.7	-	-	70	-	6	20	-	4	17	389	0,47	1,7
6.4.1	-	-	-	73	6	20	1	-	17	423	0,62	0,4
6.4.2	-	-	-	72	6	20	2	-	17	318	0,52	1,1
6.4.3	-	-	-	71	6	20	3	-	17	370	0,42	1,9
6.4.4	-	-	-	73	6	20	-	1	17	798	0,94	0,3
6.4.5	-	-	-	72	6	20	-	2	17	485	0,60	0,8
6.4.6	-	-	-	71	6	20	-	3	17	364	0,56	1,1
6.4.7	-	-	-	70	6	20	-	4	17	456	0,63	1,8

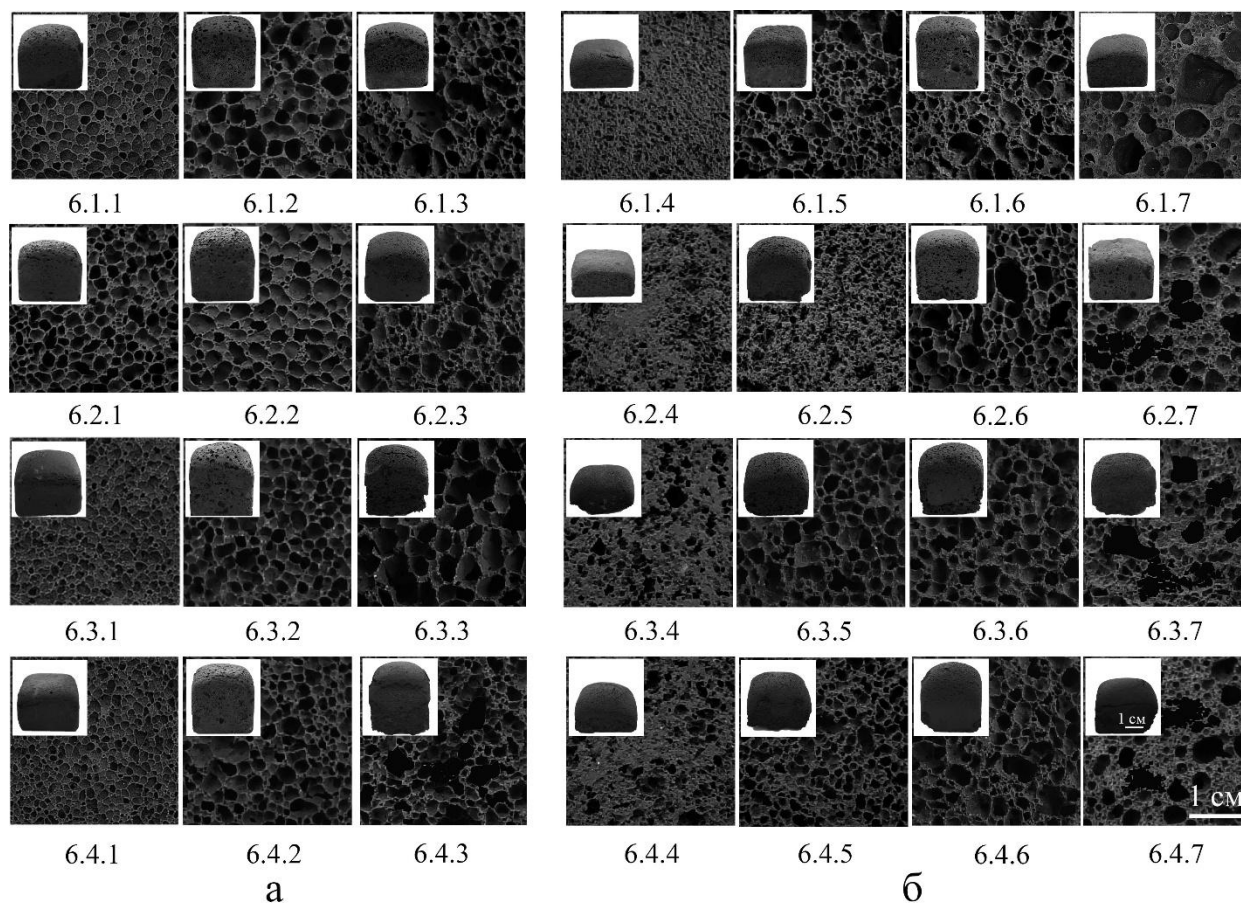


Рисунок 3.9 – Структура полученных вспененных геополимерных материалов с различным содержанием порообразующих добавок:

а – 30 % раствор пероксида водорода, б – порошок алюминия

Как видно из рисунка 3.9, при увеличении содержания с 1 до 2 мас. % пероксида водорода у образцов на основе всех четырех видов отходов средний размер пор увеличивается с $0,4 - 0,7 \pm 0,1$ мм до $1,1 - 1,2 \pm 0,2$ мм, а при увеличении содержания до 3 мас. % средний размер пор составляет $1,7 - 1,9 \pm 0,2$ мм. Формирование более пористой структуры и, как следствие, снижение плотности геополимеров происходит вследствие интенсификации газообразования в реакционной системе, при котором пузырьки газа удерживаются в объеме материала. Это снижение сопровождается уменьшением прочности на сжатие. Например, образец 6.1.1, полученный с 1 мас. % пероксида водорода, обладает плотностью 416 кг/м^3 при прочности на сжатие 1,07 МПа, а образец 6.1.2, полученный с 2 мас. % пероксида водорода, обладает плотностью 302 кг/м^3 при прочности на сжатие 0,98 МПа (таблица 3.6). При большем содержании пероксида

водорода (3 мас. %) из-за интенсивного вспенивания образующиеся поры сливаются друг с другом до затвердевания геополимерного геля. Вследствие этого возникает более неравномерная структура. При этом плотность возрастает до 418 кг/м^3 при прочности на сжатие 1,04 МПа (образец 6.1.3). Такая же тенденция наблюдается и у образцов, полученных на основе остальных видов отходов. Во всех четырех случаях оптимальное содержание пероксида водорода в сырьевой смеси составило 2 мас. %.

При использовании алюминиевого порошка в качестве порообразователя происходит снижение плотности образцов при увеличении его содержания от 1 до 3 мас. %. При содержании алюминиевого порошка 4 мас. % происходит слишком интенсивное вспенивание и плотность образцов возрастает (таблица 3.6). Также из таблицы 3.6 видно, что образцы, полученные с использованием порошка алюминия, обладают более высокой плотностью по сравнению с образцами, полученных с использованием пероксида водорода.

Таким образом, оптимальной порообразующей добавкой является 30 % раствор пероксида водорода с содержанием 2 мас. % в сырьевой смеси для образцов на основе всех четырех видов отходов.

3.2 Анализ полученных результатов в зависимости от вида основного сырьевого материала

В ходе проведенных исследований выявлено, что для получения образцов на основе ЗШО Н и ЗШО Л оптимальное количество гидроксида натрия составляет 3 мас. %, жидкого стекла – 25 мас. %, 30 % раствора пероксида водорода – 2 мас. %. При использовании в качестве основного сырьевого материала ЗШО Н полученный вспененный геополимерный материал (образец 6.1.2) обладает плотностью 302 кг/м^3 при прочности на сжатие 0,98 МПа, а при использовании ЗШО Л – 325 кг/м^3 при прочности на сжатие 0,87 МПа (образец 6.2.2).

Для получения образцов на основе Породы К и Породы Н оптимальное количество гидроксида натрия составляет 6 мас. %, жидкого стекла – 20 мас. %,

30 % раствора пероксида водорода – 2 мас. %. При использовании в качестве основного сырьевого материала Породы К полученный вспененный геополимерный материал обладает плотностью 292 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,58 \text{ МПа}$ (образец 6.3.2), а при использовании Породы Н – 318 кг/м^3 при прочности на сжатие $0,52 \text{ МПа}$ (образец 6.4.2).

Различие в свойствах, в образцах на основе золошлаковых отходов, обусловлено различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в химическом составе сырья. Так, в ЗШО Н соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 2,72, а в ЗШО Л – 2,41. Известно, что более высокое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию более прочной и медленнее твердеющей матрицы [148]. Однако следует отметить, что основное влияние на прочность все же оказывают параметры пористой структуры. При низком соотношении, где более высокая концентрация оксида алюминия, оксид алюминия быстрее растворяется в щелочной среде и активно встраивается в геополимерную сетку, способствуя быстрой поликонденсации [149]. Геополимерный гель быстро схватывается и «окно вспенивания» становится очень узким. Для достижения однородной пористости с преобладанием закрытых пор необходимо, чтобы скорость выделения газа в результате разложения пероксида водорода была согласована с кинетикой геополимеризации [150]. В результате более низкого соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ пероксид водорода не успевает полноценно разложиться и выделить весь газ. Это приводит к образованию материала с более высокой плотностью и к появлению микротрещин из-за внутренних напряжений, так как газ пытается выйти из уже затвердевающей матрицы.

Так как для синтеза вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО Н и ЗШО Л используется одинаковый сырьевой состав, а свойства образцов на основе ЗШО Н превосходят свойства образцов на основе ЗШО Л, то для дальнейших исследований будут использоваться образцы только на основе ЗШО Н.

Аналогичная ситуация наблюдается и в материалах на основе породы терриконов. Материалы на основе Породы К обладают лучшими свойствами по сравнению с материалами на основе Породы Н. В Породе К соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 2,49, которое больше, чем в Породе Н – 2,34.

Так как для синтеза вспененных геополимерных материалов на основе Породы К и Породы Н используется одинаковый сырьевой состав, а свойства образцов на основе Породы К превосходят свойства образцов на основе Породы Н, то для дальнейших исследований будут использоваться образцы только на основе Породы К.

При сравнении оптимальных образцов на основе ЗШО и породы видно, что для получения образцов на основе ЗШО требуется в 2 раза меньше гидроксида натрия (3 и 6 мас. %) несмотря на некую компенсацию жидким стеклом (25 и 20 мас. %). При более-менее равной плотности (302 и 292 кг/м³) предел прочности при сжатии у образца на основе ЗШО значительно выше по сравнению с образцом на основе породы: 0,98 и 0,58 МПа соответственно. Это обусловлено фазовым и химическим составами отходов.

Золошлаковые отходы – это продукт, образующийся при высокотемпературном сжигании угля на электростанциях, состоящий в основном из стекловидных аморфных алюмосиликатных микросфер и остеклованных частиц шлака. Они прошли быстрый нагрев и охлаждение, их структура неупорядоченная и обладает высокой внутренней энергией. Это делает их высокореакционноспособными по отношению к щелочному активатору (гидроксиду натрия). Щелочь легко разрушает стекловидную структуру, высвобождая алюмосиликаты для образования геополимерной матрицы. Высокая реакционная способность аморфных частиц означает, что для их растворения и активации требуется меньше щелочи. Большая часть добавленного NaOH быстро расходуется на создание геополимерной матрицы. Содержание гидроксида натрия в количестве 3 мас. % достаточно, чтобы одновременно и провести реакцию полимеризации, и создать необходимую щелочную среду для контролируемого разложения H₂O₂.

Порода терриконов – это пустая порода, которая добывается вместе с углем. Она не подвергалась высокотемпературному плавлению и в ее составе присутствует около 30 % ППП (в основном уголь) и большое количество кристаллической фазы (рисунок 2.1). Эта кристаллическая фаза очень стабильна и

гораздо менее реакционноспособна. Низкая реакционная способность кристаллических минералов означает, что для разрушения их структуры и активации требуется гораздо больше щелочи. Значительная часть NaOH расходуется впустую, просто затрачиваясь на инертное сырье, не давая большого вклада в создание геополимерной структуры.

В то время, когда алюмосиликатные частицы породы растворяются и полимеризуются, частицы угля остаются в смеси как пассивные включения. При этом уголь обладает очень развитой пористой поверхностью, и он физически адсорбирует на своей поверхности часть жидкого стекла, щелочи и воды. В связи с этим воды в составах с использованием породы терриконов используется больше по сравнению с составами на основе ЗШО (17 и 9 мас. %).

Таким образом, более высокое содержание щелочи, в составе образцов на основе породы, компенсирует низкую реакционную способность сырья и преодолевает адсорбцию на угле, обеспечивая среду для вспенивания.

При этом уголь в составе породы вспенивается также хорошо, как и остальные компоненты. Это было доказано путем синтеза материалов на основе чистого угля. В таблице 3.7 представлены составы сырьевых смесей и свойства полученных вспененных материалов, а на рисунке 3.10 – структура образцов. Составы были приготовлены с использованием количеств NaOH и жидкого стекла, соответствующих рецептуре образцов на основе ЗШО (образец У.1) и породы (образец У.2). Количество воды было увеличено для придания текучести смеси.

Таблица 3.7 – Компонентный состав сырьевых смесей и свойства полученных вспененных материалов на основе угля.

№ опыта	Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %					Свойства материала	
	Уголь	NaOH	Жидкое стекло	H ₂ O ₂	H ₂ O, сверх 100%	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
У.1	70	3	25	2	17	274	0,12
У.2	72	6	20	2	21	331	0,13

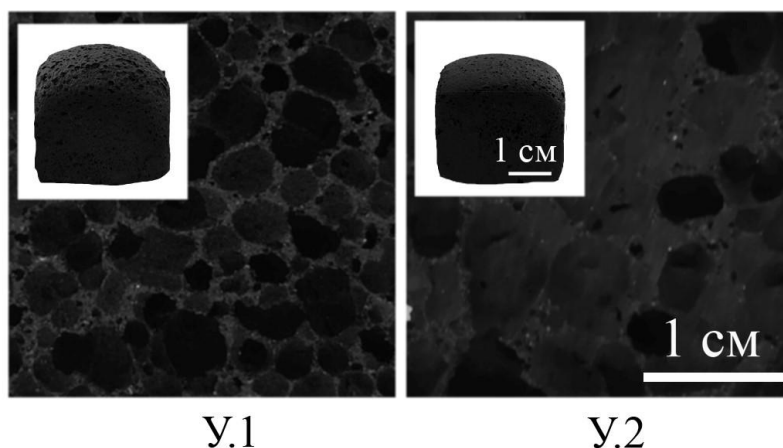


Рисунок 3.10 – Структура полученных вспененных материалов на основе угля

Как видно из полученных результатов, использование угля в качестве основного сырьевого материала приводит к вспениванию, образуя пористую структуру. При этом наличие в смеси 3 мас. % NaOH (образец У.1) приводит к образованию более равномерной структуры по сравнению с составом, содержащим 6 мас. % NaOH (рисунок 3.10). Данный эффект обусловлен тем, что концентрация 6 мас. % интенсифицирует процесс пенообразования до такой степени, что поры теряют устойчивость и схлопываются, а пена частично оседает. Это сопровождается увеличением плотности с 274 до 331 кг/м³ (таблица 3.7). Однако для состава на основе породы (содержащей ~ 30 мас. % угля) содержание 6 мас. % NaOH является оптимальным. Этот факт свидетельствует о двойственной роли щелочи: часть её расходуется на создание необходимой среды для контролируемого разложения порообразователя (H₂O₂), а другая часть участвует в реакции геополимеризации алюмосиликатной составляющей породы.

Прочность на сжатие у образцов У.1 и У.2 составляет 0,12 и 0,13 МПа соответственно (таблица 3.7). Такая низкая прочность обусловлена отсутствием в составе алюмосиликатных частиц способных к геополимеризации и достигается только за счет склеивания жидким стеклом.

Таким образом, наличие в составе породы терриконов угля не приводит к ухудшению плотности материала, а, следовательно, и теплоизоляционных свойств.

В то же время, угольная составляющая ухудшает прочностные характеристики, поскольку является химически инертной по отношению к процессу геополимеризации и включается в структуру лишь в качестве наполнителя, скрепленного жидким стеклом.

3.3 Исследование применимости бурового шлама для синтеза вспененных геополимерных материалов

Получение вспененных геополимерных материалов, изготовленных из различных видов отходов, приобретает особую значимость, поскольку это делает технологию рециклинга более универсальной и дает возможность утилизировать большее количество отходов в зависимости от их местонахождения [151].

Значительную массу отходов представляет буровой шлам, образующийся при бурении нефтяных скважин. Буровой шлам складывается на полигонах и в шламовых амбарах, что приводит к интенсивному загрязнению атмосферы воздуха, поверхностных и грунтовых вод, а также почвы за счет просачивания углеводородов и прочих загрязнителей с их поверхности. Согласно исследованиям, в среднем, образуется 0,4 м³ бурового шлама на 1 м бурения. Всего в России накоплено около 10 млн тонн буровых отходов, из которых утилизируется не более 10 %. В связи с этим проблема утилизации бурового шлама является одной из серьезных экологических проблем [152–154].

Буровой шлам в качестве твердых отходов содержит оксиды кремния, алюминия, кальция и железа [155], поэтому перспективное направление, связанное с утилизацией буровых отходов – повторное использование переработанного сырья для получения вспененных геополимерных материалов.

Для исследования потенциала использования бурового шлама в синтезе вспененных геополимерных материалов были отобраны образцы из двух географически и геологически различных регионов. В качестве объектов выбраны

буровые шламы (БШ) Морозовского нефтяного месторождения, расположенного на территории Краснодарского края – одного из ключевых нефтегазовых районов юга России, а также буровые шламы Комсомольского месторождения, расположенного в Арктической зоне РФ – уникального региона с особыми климатическими и геотехническими условиями эксплуатации. Такой подход позволяет охватить широкий спектр буровых отходов, сформированных в различных природно-климатических и технологических условиях, что повышает достоверность и универсальность полученных результатов.

На основе установленных оптимальных составов для получения вспененных геоплимерных материалов на основе ЗШО и породы была проведена серия исследований, направленных на оценку возможности частичной или полной замены ЗШО и породы на БШ Морозовский и БШ Комсомольский. Эксперименты выполнены в широком диапазоне соотношений буровых шламов и отходов угольной энергетики: 100:0, 70:30, 50:50 и 30:70, что позволило системно проанализировать влияние изменения сырьевой базы на формирование пористой структуры и свойств. В таблице 3.8 приведен компонентный состав сырьевых смесей и свойства полученных вспененных геоплимерных материалов. Структура полученных материалов представлена на рисунке 3.11.

Таблица 3.8 – Компонентный состав сырьевых смесей и свойства полученных вспененных геополимерных материалов с различным содержанием буровых шламов.

№ опыта	Компонентный состав сырьевой смеси, мас. %								Свойства материала	
	БШ Морозовский	БШ Комсомольский	ЗШО	Порода	NaOH	Жидкое стекло	H ₂ O ₂	H ₂ O, сверх 100%	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
Ш.1.1 (100:0)	70	-	-	-	3	25	2	19	814	1,46
Ш.1.2 (70:30)	49	-	21	-	3	25	2	16	648	1,35
Ш.1.3 (50:50)	35	-	35	-	3	25	2	13	486	1,24
Ш.1.4 (30:70)	21	-	49	-	3	25	2	10	318	1,04
Ш.2.1 (100:0)	72	-	-	-	6	20	2	22	708	1,38
Ш.2.2 (70:30)	50	-	-	22	6	20	2	21	573	0,96
Ш.2.3 (50:50)	36	-	-	36	6	20	2	20	430	0,71
Ш.2.4 (30:70)	22	-	-	50	6	20	2	19	337	0,65
Ш.3.1 (100:0)	-	70	-	-	3	25	2	9	647	1,55
Ш.3.2 (70:30)	-	49	21	-	3	25	2	9	482	1,36
Ш.3.3 (50:50)	-	35	35	-	3	25	2	9	407	1,25
Ш.3.4 (30:70)	-	21	49	-	3	25	2	9	311	1,10
Ш.4.1 (100:0)	-	72	-	-	6	20	2	12	601	1,33
Ш.4.2 (70:30)	-	50	-	22	6	20	2	13	495	1,11
Ш.4.3 (50:50)	-	36	-	36	6	20	2	14	380	0,77
Ш.4.4 (30:70)	-	22	-	50	6	20	2	15	316	0,67

Как видно из рисунка 3.11 и полученных свойств материалов (таблица 3.8), при использовании в качестве основного материала только буровых шламов образцы вспениваются очень слабо (плотность более 600 кг/м³) при наличии в смеси как 3 мас. %, так и 6 мас. % гидроксида натрия (образцы Ш.1.1, Ш.2.1, Ш.3.1 и Ш.4.1).

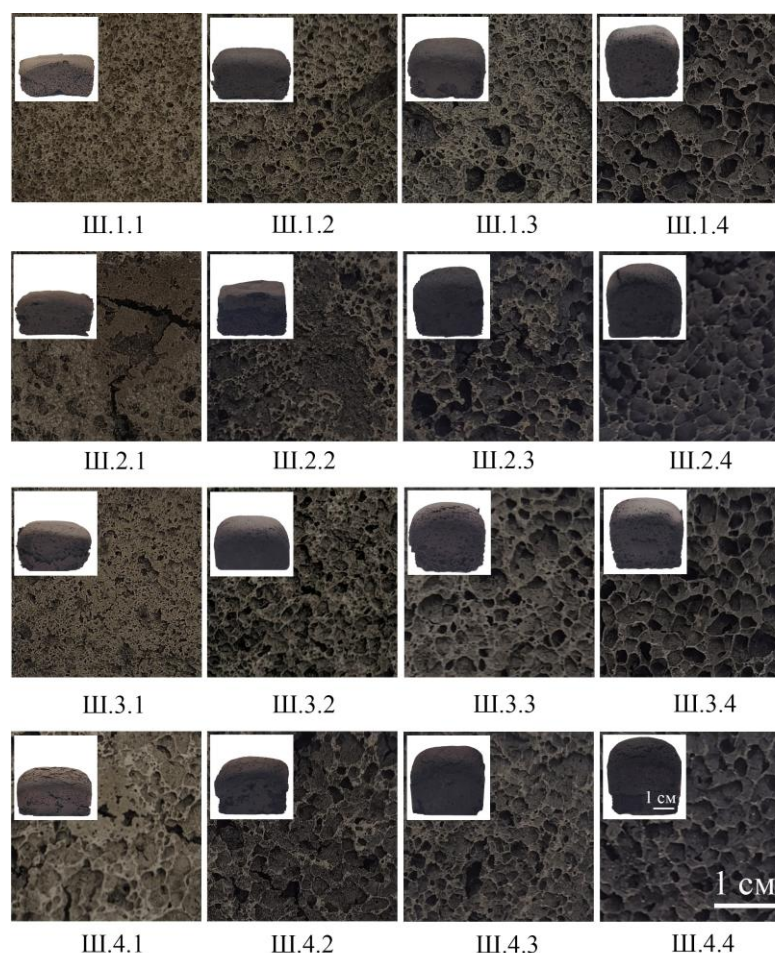


Рисунок 3.11 – Структура полученных вспененных геополимерных материалов с различным содержанием буровых шламов

Это обусловлено тем, что по своей природе БШ Морозовский и БШ Комсомольский близки к глине. Высокая степень кристалличности и стабильности делает её менее реакционноспособной в щелочных средах. В их фазовом составе отсутствует реакционно-активная аморфная фаза («гало»), а присутствуют монтмориллонит и/или каолинит (рисунок 2.2). В составе БШ Морозовский соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 6,06, а в составе БШ Комсомольский – 4,19 (таблица 2.2), что требует большего времени и энергии для протекания геополимеризации по сравнению с ЗШО и породой. В результате этого активная фаза газовыделения от пенообразователя проходит до того, как вязкость системы станет достаточной для удержания пузырьков.

При уменьшении содержания буровых шламов в сырьевой смеси (соотношения 70:30, 50:50 и 30:70) во всех случаях плотность образцов

уменьшалась, и пористая структура приобретала более равномерный характер. Более удовлетворительные и соизмеримые с ранее полученными свойствами образцов были получены только при соотношении буровых шламов и отходов угольной энергетики 30:70 (образцы Ш.1.4, Ш.2.4, Ш.3.4 и Ш.4.4). Так, образец Ш.1.4 обладает плотностью 318 кг/м³ при прочности на сжатие 1,04 МПа, а образец, полученный на основе только ЗШО – плотностью 302 кг/м³ при прочности на сжатие 0,98 МПа. Таким образом, при смешивании 30 мас. % БШ Морозовский и 70 мас. % ЗШО плотность ухудшается на 5 %, а прочность на сжатие увеличивается на 6,1 %. При смешивании 30 мас. % БШ Комсомольский и 70 мас. % ЗШО (образец Ш.3.4) плотность ухудшается на 2,9 %, а прочность на сжатие увеличивается на 12,2 %.

Аналогичная ситуация наблюдалась в образцах с использованием породы. При использовании в качестве основного сырьевого материала породы полученный вспененный геополимерный материал (образец 6.3.2) обладает плотностью 292 кг/м³ при прочности на сжатие 0,58 МПа. При смешивании 30 мас. % БШ Морозовский и 70 мас. % породы (образец Ш.2.4), плотность образца ухудшилась на 13,35 %, а прочность на сжатие увеличилась на 12,7 %. При смешивании 30 мас. % БШ Комсомольский и 70 мас. % породы (образец Ш.4.4), плотность образца ухудшилась на 7,6 %, а прочность на сжатие увеличилась на 15,2 %.

Следует отметить, что образцы, полученные с использованием БШ Комсомольский, немного превосходят по свойствам образцы, полученные с использованием БШ Морозовский (таблица 3.8). Например, образец Ш.1.4 обладает большей плотностью и меньшей прочностью на сжатие по сравнению с образцом Ш.3.4 и т.д. Это обусловлено тем, что БШ Морозовский менее реакционно-активен ввиду большего соотношения SiO₂/Al₂O₃ и присутствием в фазовом составе большего количества глинистых фаз – каолинит и монтмориллонит (в фазовом составе БШ Комсомольский присутствует только каолинит).

Таким образом, можно сделать вывод, что получение вспененных геополимерных материалов с удовлетворительными свойствами с использованием бурового шлама возможно только с заменой основного отхода угольной энергетики на 30 мас. % бурового шлама.

3.4 Разработка режимов отверждения вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной энергетики

Известно, что температура отверждения влияет на свойства и структуру геополимерных материалов. Считается, что оптимальный диапазон температуры отверждения геополимерных материалов составляет 60 – 95 °С [120]. К тому же, остаточная вода может образовывать крупные макропоры, что приводит к ухудшению механических свойств материалов. Отверждение при высоких температурах также может отрицательно сказываться на физико-механических свойствах, так как нарушается реология геополимерной смеси вследствие интенсивного испарения воды [156].

Для установления оптимального режима отверждения вспененных геополимерных материалов использовались разработанные ранее оптимальные составы на основе ЗШО и породы. Отверждение проводилось: при комнатной температуре (КТ) в течение 28 суток, в сушильном шкафу при 60, 70, 80, 90 и 100 °С в течение 24 часов. Время отверждения во всех опытах было избыточное, которое позволяло добиться полного отверждения.

Структура образцов, отвержденных при разных температурах, представлена на рисунке 3.12, а свойства в таблице 3.9.

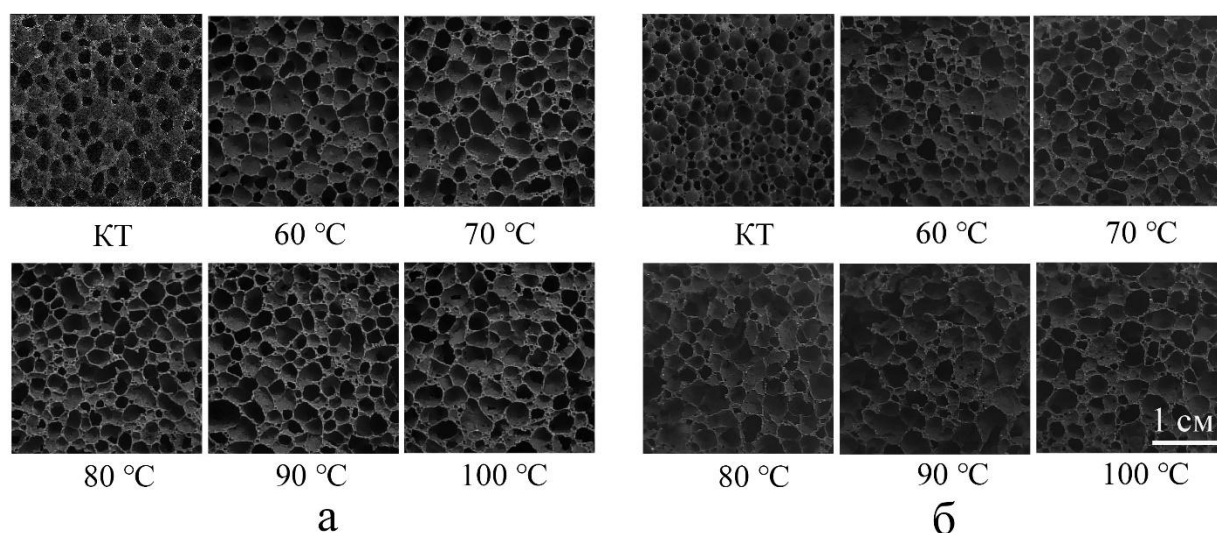


Рисунок 3.12 – Структура полученных вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО (а) и на основе породы (б), отвержденных при разных условиях

Таблица 3.9 – Свойства полученных вспененных геополимерных материалов, отвержденных при разных условиях.

Температура отверждения	Вспененный геополимерный материал на основе ЗШО		Вспененный геополимерный материал на основе породы	
	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
КТ	440	1,34	410	0,81
60 °C	306	0,96	289	0,52
70 °C	294	1,02	290	0,60
80 °C	302	0,98	292	0,58
90 °C	320	0,92	313	0,54
100 °C	336	0,87	328	0,51

Согласно полученным данным, все образцы обладают ячеистой пористой структурой (рисунок 3.12). Если сравнивать все режимы отверждения, то при комнатной температуре наиболее низкие физико-механические свойства материала. Плотность вспененного геополимерного материала на основе ЗШО составляет 440 кг/м³ при прочности на сжатие 1,34 МПа, а плотность вспененного геополимерного материала на основе породы составляет 410 кг/м³ при прочности на сжатие 0,81 МПа. Это связано с тем, что процесс геополимеризации при комнатной температуре протекает очень медленно, а для получения наилучших

свойств важно, чтобы процесс геополимеризации был синхронизирован со вспениванием.

При повышении температуры отверждения происходит улучшение всех показателей физико-механических свойств. Наилучшими свойствами обладают образцы, отвержденные при 70 °С. Плотность вспененного геополимерного материала на основе ЗШО составляет 294 кг/м³ при прочности на сжатие 1,02 МПа, а плотность вспененного геополимерного материала на основе породы составляет 290 кг/м³ при прочности на сжатие 0,6 МПа. Дальнейшее повышение температуры отверждения приводит к увеличению плотности и снижению прочности на сжатие геополимерных материалов за счет слишком быстрого затвердевания смеси и интенсивного испарения воды.

Таким образом, оптимальная температура отверждения вспененных геополимерных материалов составляет 70 °С при выдержке 24 часа. Существующий режим отверждения предполагает работу оборудования на протяжении 24 часов, что влечет за собой высокий расход электроэнергии. В связи с этим было решено провести исследование возможностей уменьшения временных затрат. Зависимость потери массы разработанных вспененных геополимерных материалов размером 3х3х3 см от времени отверждения показана на рисунке 3.13. На рисунке представлены средние значения ± 1 %.

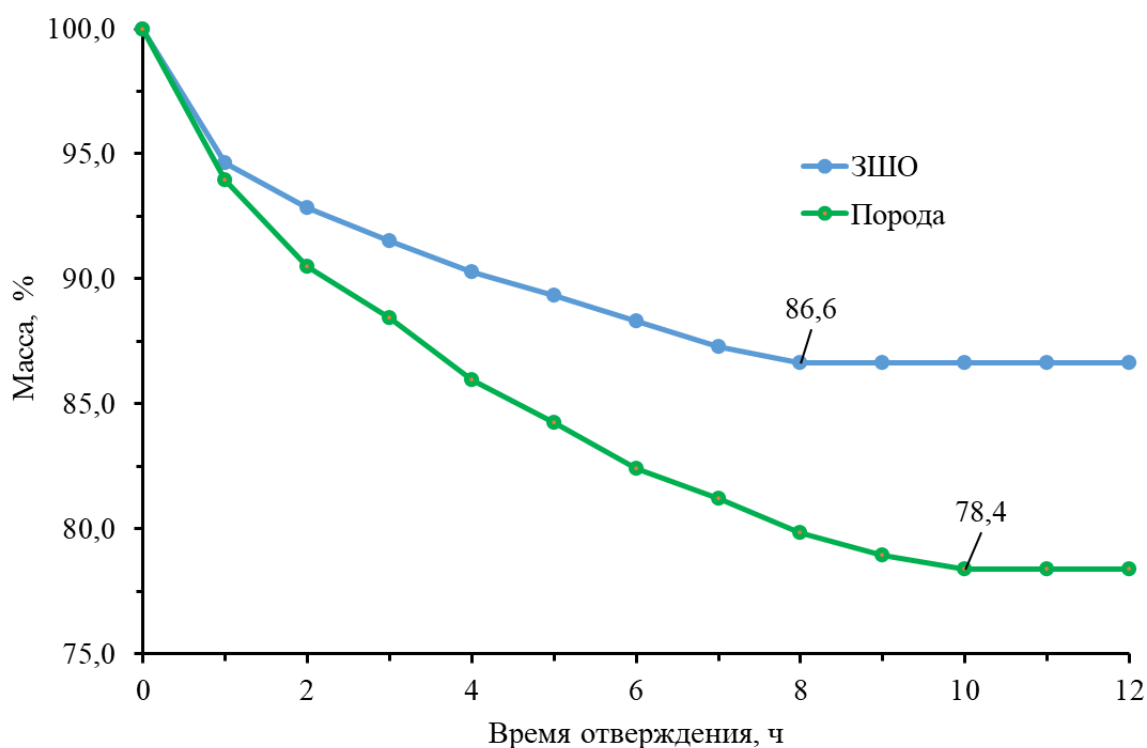


Рисунок 3.13 – Зависимость потери массы от времени отверждения вспененного геополимерного материала на основе ЗШО и на основе породы

Из рисунка 3.13 видно, что потеря массы вспененного геополимерного материала на основе ЗШО составляет $13,4 \pm 1$ %, а на основе породы $21,6 \pm 1$ %. Такая разница обусловлена тем, что для синтеза образцов на основе породы в сырьевую смесь вводится значительно больше воды (17 мас. %) по сравнению с образцами на основе ЗШО (9 мас. %). Также результаты исследования показали, что оптимальное время отверждения для геополимерных материалов на основе ЗШО и породы составляет 8 и 10 часов соответственно. По истечении данных периодов времени масса геополимеров стабилизируется, что свидетельствует о завершении основных физико-химических процессов. При этом достигнутые плотностные и прочностные характеристики полностью соответствуют показателям, получаемым ранее при 24-часовом отверждении, что подтверждает эффективность сокращения времени отверждения. При меньшем времени отверждения были зафиксированы более низкие прочностные характеристики материалов. Так, при отверждении образцов на основе ЗШО в течение 6 часов предел прочности при сжатии составил 0,79 МПа, что на 22,6 % меньше прочности

при 8-часовом отверждении (1,02 МПа). При еще меньшем времени отверждения невозможно извлечь образцы из форм без их разрушения. Аналогичное уменьшение прочности наблюдалось и у образцов на основе породы.

3.5 Выводы к главе 3

1. В ходе экспериментальных исследований по выбору количественного и компонентного состава сырьевой смеси для получения вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО Н, ЗШО Л, Породы К и Породы Н было установлено, что совместное применение гидроксида натрия и жидкого стекла в качестве щелочного активатора приводит к синергетическому эффекту. Полученные с использованием активирующего раствора «NaOH-жидкое стекло» вспененные геополимерные материалы демонстрируют существенно более высокие технико-эксплуатационные характеристики по сравнению с материалами, активированными каждым из этих компонентов по отдельности. Гидроксид натрия способствует активации алюмосиликатных компонентов отходов и разложению пероксида водорода. Присутствие жидкого стекла обеспечивает стабилизацию пены и протекание реакции геополимеризации, поставляя в смесь олигомеры Si–O–Si.

2. Установлено, что увеличение содержания в сырьевой смеси гидроксида натрия приводит к более интенсивному вспениванию. Однако избыточное содержание щелочи приводит к тому, что основность системы становится слишком сильной, происходит преждевременное разложение пероксида водорода. Увеличение содержания жидкого стекла в составе сырьевой смеси приводит к слиянию пор и оседанию пены, что сопровождается увеличением плотности.

3. Оптимальным количеством для получения вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов является 3 мас. % гидроксида натрия и 25 мас. % жидкого стекла, а для получения вспененных геополимерных материалов на основе породы терриконов является 6 мас. % гидроксида натрия и 20 мас. % жидкого стекла.

4. Оптимальной порообразующей добавкой является 30 % раствор пероксида водорода с содержанием 2 мас. % в сырьевой смеси для образцов на основе всех четырех видов отходов. Меньшее содержание пероксида водорода (1 мас. %) приводит к тому, что выделяемого кислорода недостаточного для создания хорошо развитой пористой структуры. При большем содержании пероксида водорода (3 мас. %) из-за интенсивного вспенивания образующиеся поры сливаются друг с другом и образуется более неравномерная структура.

5. Различие в свойствах вспененных геополимерных материалов, полученных на основе ЗШО Н и ЗШО Л обусловлены соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в химическом составе отходов. Более низкое соотношение приводит к тому, что пероксид водорода не успевает полноценно разложиться и выделить весь газ. Это приводит к образованию материала с более высокой плотностью, и к появлению микротрещин из-за внутренних напряжений, так как газ пытается выйти из уже затвердевающей матрицы. Аналогичная ситуация происходит и у образцов на основе Породы К и Породы Н.

6. Поскольку для синтеза вспененных геополимерных материалов в обеих парах сырьевых материалов (ЗШО Н/ЗШО Л и Породы К/Породы Н) используется идентичный сырьевой состав, а свойства образцов на основе ЗШО Н и Породы К несколько превосходят свойства их аналогов, для дальнейших исследований были выбраны только эти наиболее эффективные материалы.

7. При более-менее равной плотности (302 и 292 кг/м^3) предел прочности при сжатии у образца на основе ЗШО значительно выше по сравнению с образцом на основе породы 0,98 и 0,58 МПа соответственно, и для синтеза образцов на основе породы требуется в 2 раза больше щелочи. Угольная составляющая в составе породы ухудшает прочностные характеристики, поскольку является химически инертной по отношению к процессу геополимеризации и включается в структуру лишь в качестве наполнителя, скрепленного жидким стеклом. Однако наличие в составе породы терриконов угля не приводит к ухудшению плотности материала, а, следовательно, и теплоизоляционных свойств. Более высокое содержание щелочи в составе с использованием породы компенсирует низкую реакционную

способность сырья и преодолевает адсорбцию на угле, обеспечивая среду для вспенивания.

8. Получение вспененных геополимерных материалов с удовлетворительными свойствами с использованием бурового шлама возможно только с заменой основного отхода угольной энергетики на 30 мас. % бурового шлама.

9. Оптимальная температура отверждения вспененных геополимерных материалов составляет 70 °С. Оптимальное время отверждения для геополимерных материалов на основе ЗШО и породы составляет 8 и 10 часов соответственно.

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ И МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основные положения, изложенные в данной главе, опубликованы соискателем в соавторстве в работах [61, 150].

4.1 Оптимизация составов и температуры отверждения вспененных геополимерных материалов с использованием метода математического планирования эксперимента

Разработка сложных составов связана с высокими издержками, что делает актуальным применение метода планирования эксперимента. В этом методе выходной параметр (функция отклика Y) рассматривается как следствие совместного влияния управляемых факторов X . Практическая реализация метода заключается в построении матрицы планирования, которая упорядочивает комбинации факторов в факторном пространстве и определяет условия каждого конкретного опыта. Построение математической модели проводилось в программе «STATISTICA».

Для оптимизации составов и режимов отверждения использовался полный факторный эксперимент 3-го уровня. Математическое описание получают с помощью уравнения регрессии, которое имеет вид:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n, \quad (4.1)$$

где Y – зависимая переменная; x – независимые переменные; b – коэффициенты уравнения регрессии; n – количество независимых переменных.

Для вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО с компонентным составом сырьевой смеси, мас. %: ЗШО – 70; гидроксид натрия – 3; жидкое стекло – 25; 30 % раствор пероксида водорода – 2; вода – 9 (сверх 100) и температурой отверждения 70 °С в качестве независимых переменных были выбраны:

x_1 – содержание активатора (гидроксид натрия и жидкое стекло), x_2 – содержание 30 % раствора пероксида водорода, x_3 – температура отверждения. В качестве зависимой переменной (Y) была выбрана плотность геополимерного материала. Условия эксперимента представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Условия эксперимента для вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО.

Независимые переменные	Наименование переменной	Ед. изм.	Пределы варьирования	Интервал варьирования
x_1	Содержание активатора	мас. %	22 – 34	6
x_2	Содержание 30 % H_2O_2	мас. %	1 – 3	1
x_3	Температура отверждения	°C	60 – 80	10

Матрица планирования, совмещенная с результатами эксперимента (показано среднее значение, полученное в трех параллельных опытах), представлена в таблице 4.2.

По результатам эксперимента было получено уравнение регрессии (4.2).

$$Y = 419,59 + 43,17x_1 - 44,28x_2 - 2,56x_3 - 19,41x_1x_2 - 4,91x_1x_3 + 5,75x_2x_3 \quad (4.2)$$

Критерий Стьюдента (t) составил 69,2, что больше табличного значения ($t_{\text{табл.}} = 2,0$). Критерий Фишера (F) – 78,95, что больше табличного значения ($F_{\text{табл.}} = 1,75$). Это свидетельствует о том, что полученное уравнение регрессии высокозначимо. Коэффициент детерминации (R^2) составил 0,8876, то есть полученная регрессия объясняет более 88,76 % разброса значений переменной Y относительно среднего значения.

Таблица 4.2 – Матрица планирования, совмещенная с результатами эксперимента для вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО.

№ опыта	x ₁	x ₂	x ₃	Y
1	22	1	60	486
2	22	1	70	472
3	22	1	80	480
4	22	2	60	322
5	22	2	70	320
6	22	2	80	326
7	22	3	60	382
8	22	3	70	404
9	22	3	80	393
10	28	1	60	437
11	28	1	70	410
12	28	1	80	416
13	28	2	60	306
14	28	2	70	294
15	28	2	80	302
16	28	3	60	398
17	28	3	70	401
18	28	3	80	418
19	34	1	60	612
20	34	1	70	577
21	34	1	80	589
22	34	2	60	442
23	34	2	70	429
24	34	2	80	427
25	34	3	60	432
26	34	3	70	434
27	34	3	80	420

После проверки переменных на значимость x₁, x₂, x₁x₂ оказались значимыми факторами, а переменные x₃, x₁x₃, x₂x₃ не значимые, уравнение регрессии имеет вид (4.3):

$$Y = 419,59 + 43,17x_1 - 44,28x_2 - 19,41x_1x_2 \quad (4.3)$$

График связи предсказанных значений с наблюдаемыми для вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО показан на рисунке 4.1.

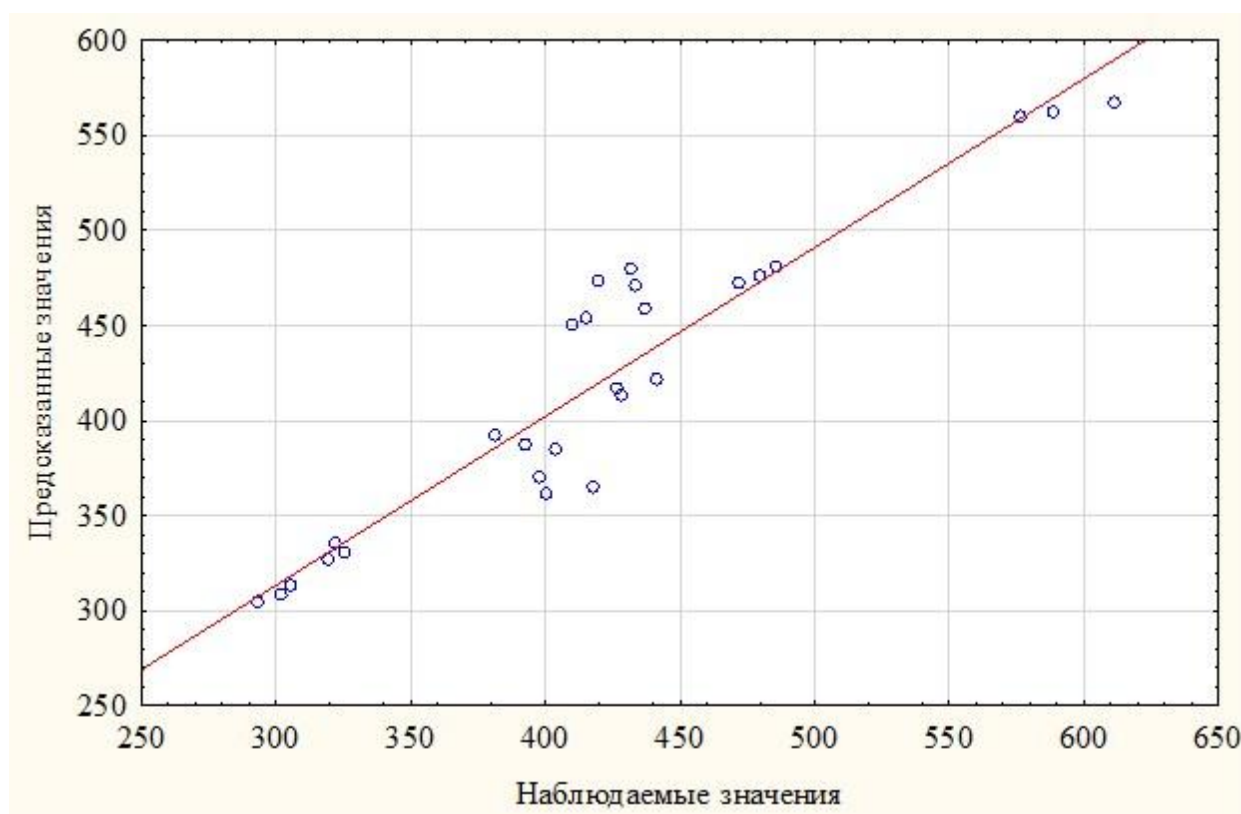


Рисунок 4.1 – График наблюдаемых и предсказанных значений для вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО

Рисунок 4.1 показывает, что измеренные значения находятся рядом с прогнозируемой областью, что указывает на высокую точность разработанной модели.

Для оптимизации составов, было проведено моделирование поверхностей и получены карты линий уровня. Графики поверхностей и их проекции представлены на рисунках 4.2 – 4.4. Также получены уравнения, описывающие эти поверхности (4.4 – 4.6):

$$Y_{60} = 1847,74 - 87,59x_1 - 369,83x_2 + 1,82x_1^2 - 3,17x_1x_2 + 101,17x_2^2 \quad (4.4)$$

$$Y_{70} = 1963,11 - 97,41x_1 - 357,17x_2 + 1,97x_1^2 - 3,13x_1x_2 + 102x_2^2 \quad (4.5)$$

$$Y_{80} = 1741,89 - 80,69x_1 - 350,67x_2 + 1,68x_1^2 - 3,42x_1x_2 + 101x_2^2 \quad (4.6)$$

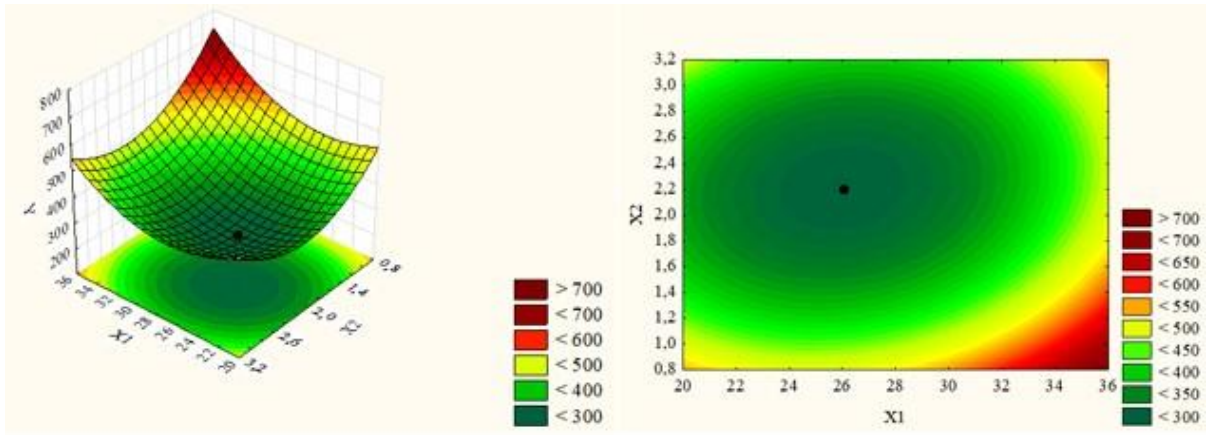


Рисунок 4.2 – Зависимость плотности вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО от содержания активатора и 30 % H₂O₂ при температуре отверждения 60 °С

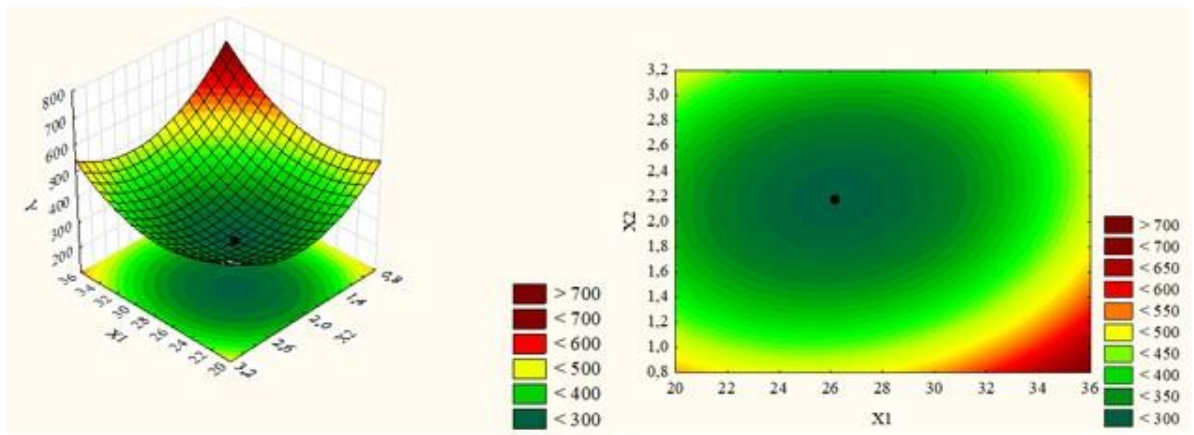


Рисунок 4.3 – Зависимость плотности вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО от содержания активатора и 30 % H₂O₂ при температуре отверждения 70 °С

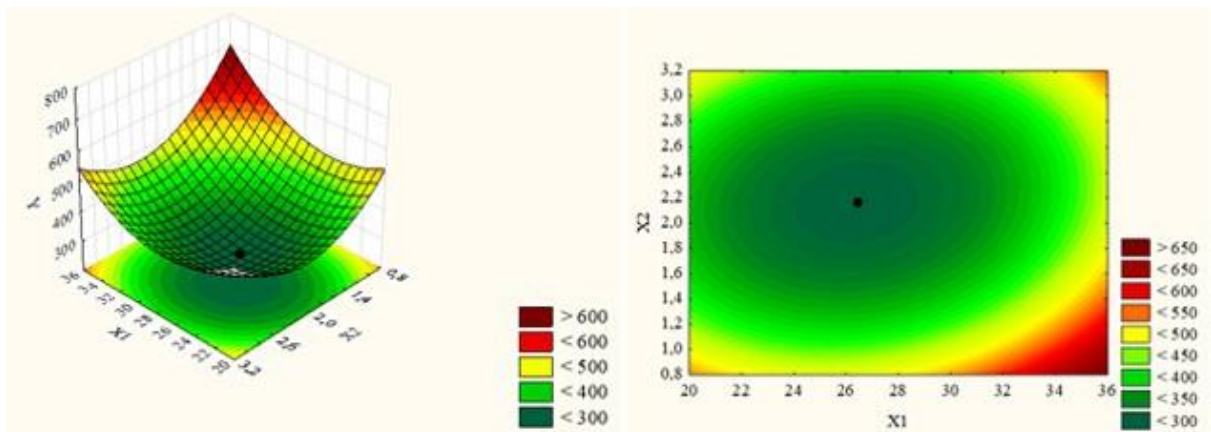


Рисунок 4.4 – Зависимость плотности вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО от содержания активатора и 30 % H₂O₂ при температуре отверждения 80 °С

Исходя из рисунков 4.2 – 4.4, было установлено, что возможна следующая модернизация состава вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО, мас. %: ЗШО – 71,8; гидроксид натрия – 3; жидкое стекло – 23; 30 % раствор пероксида водорода – 2,2; вода – 9 (сверх 100) и температуры отверждения – 70 °С.

Далее была проведена оптимизация для вспененных геополимерных материалов на основе породы с компонентным составом сырьевой смеси, мас. %: порода – 72; гидроксид натрия – 6; жидкое стекло – 20; 30 % раствор пероксида водорода – 2; вода – 17 (сверх 100), температура отверждения 70 °С в качестве независимых переменных были выбраны: x_1 – содержание активатора (гидроксид натрия и жидкое стекло), x_2 – содержание 30 % раствора пероксида водорода, x_3 – температура отверждения. В качестве зависимой переменной (Y) была выбрана плотность геополимерного материала. Условия эксперимента представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Условия эксперимента для вспененных геополимерных материалов на основе породы.

Независимые переменные	Наименование переменной	Ед. изм.	Пределы варьирования	Интервал варьирования
x_1	Содержание активатора	мас. %	20 – 32	6
x_2	Содержание 30 % H_2O_2	мас. %	1 – 3	1
x_3	Температура отверждения	°С	60 – 80	10

Матрица планирования, совмещенная с результатами эксперимента (показано среднее значение, полученное в трех параллельных опытах), представлена в таблице 4.4.

По результатам эксперимента было получено уравнение регрессии (4.7).

$$Y = 410,93 - 19,06x_1 - 78,06x_2 - 2,56x_3 + 16,33x_1x_2 + 3x_1x_3 + 2,33x_2x_3 \quad (4.7)$$

Таблица 4.4 – Матрица планирования, совмещенная с результатами эксперимента для вспененных геополимерных материалов на основе породы.

№ опыта	x_1	x_2	x_3	Y
1	20	1	60	603
2	20	1	70	608
3	20	1	80	602
4	20	2	60	411
5	20	2	70	382
6	20	2	80	378
7	20	3	60	407
8	20	3	70	387
9	20	3	80	399
10	26	1	60	439
11	26	1	70	422
12	26	1	80	430
13	26	2	60	289
14	26	2	70	290
15	26	2	80	292
16	26	3	60	305
17	26	3	70	304
18	26	3	80	313
19	32	1	60	542
20	32	1	70	531
21	32	1	80	534
22	32	2	60	354
23	32	2	70	344
24	32	2	80	346
25	32	3	60	394
26	32	3	70	385
27	32	3	80	404

Критерий Стьюдента (t) составил 104,08, что больше табличного значения ($t_{\text{табл.}} - 2,0$). Критерий Фишера (F) – 292,25, что больше табличного значения ($F_{\text{табл.}} - 1,75$). Это свидетельствует о том, что полученное уравнение регрессии высокозначимо. Коэффициент детерминации (R^2) составил 0,9666, то есть полученная регрессия объясняет более 96,66 % разброса значений переменной Y относительно среднего значения.

После проверки переменных на значимость x_1 , x_2 , x_1x_2 оказались значимыми факторами, а переменные x_3 , x_1x_3 , x_2x_3 не значимые, уравнение регрессии имеет вид (4.8):

$$Y = 410,93 - 19,06x_1 - 78,06x_2 + 16,33x_1x_2 \quad (4.8)$$

График связи предсказанных значений с наблюдаемыми показан на рисунке 4.5.

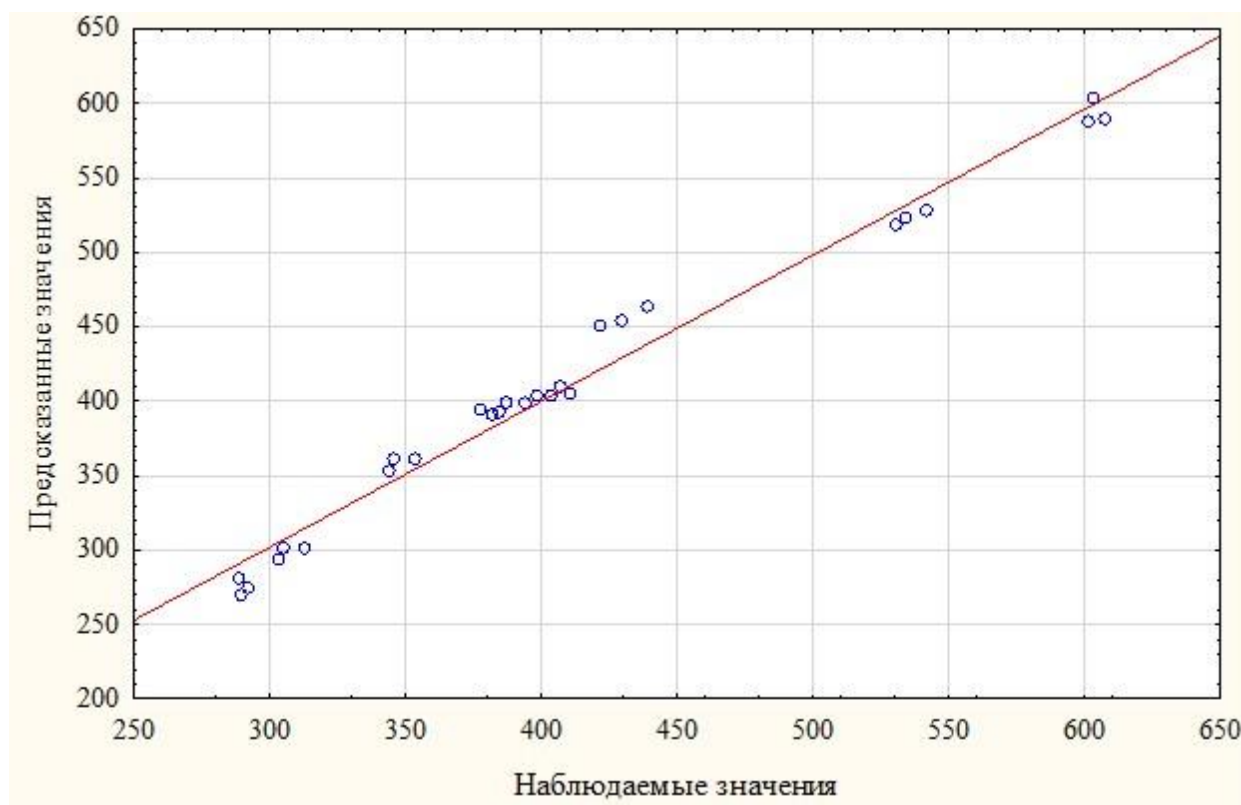


Рисунок 4.5 – График наблюдаемых и предсказанных значений для вспененных геополимерных материалов на основе породы

Рисунок 4.5 показывает, что измеренные значения находятся рядом с прогнозируемой областью, что указывает на высокую точность разработанной модели.

Для оптимизации составов, было проведено моделирование поверхностей и получены карты линий уровня. Графики поверхностей и их проекции представлены на рисунках 4.6 – 4.8. Также получены уравнения, описывающие эти поверхности (4.9 – 4.11):

$$Y_{60} = 3044,22 - 162,92x_1 - 519,67x_2 + 2,99x_1^2 + 2x_1x_2 + 97x_2^2 \quad (4.9)$$

$$Y_{70} = 2976,87 - 155,15x_1 - 565,42x_2 + 2,8x_1^2 + 3,13x_1x_2 + 100,83x_2^2 \quad (4.10)$$

$$Y_{80} = 2938,76 - 151,48x_1 - 587,42x_2 + 2,75x_1^2 + 3,04x_1x_2 + 108,33x_2^2 \quad (4.11)$$

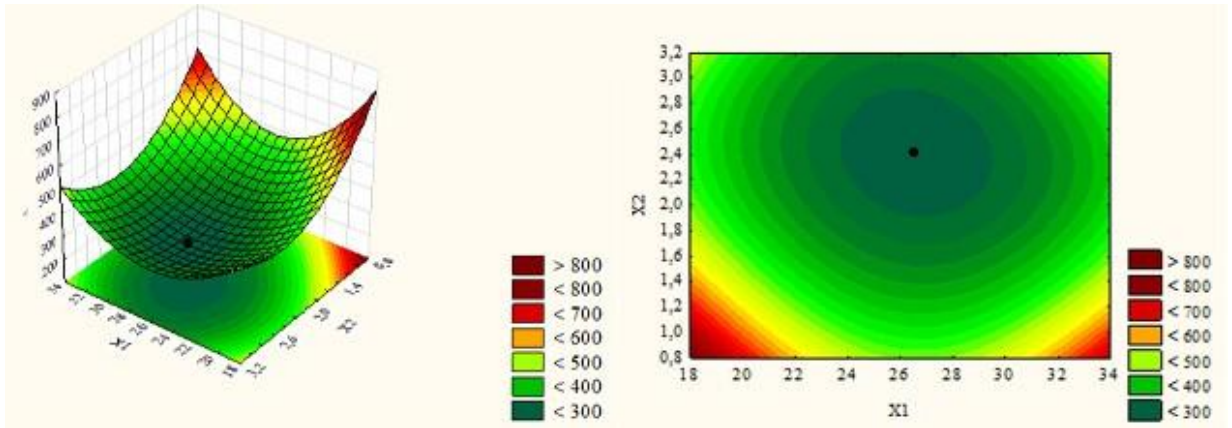


Рисунок 4.6 – Зависимость плотности вспененных геополимерных материалов на основе породы от содержания активатора и 30 % H₂O₂ при температуре отверждения 60 °С

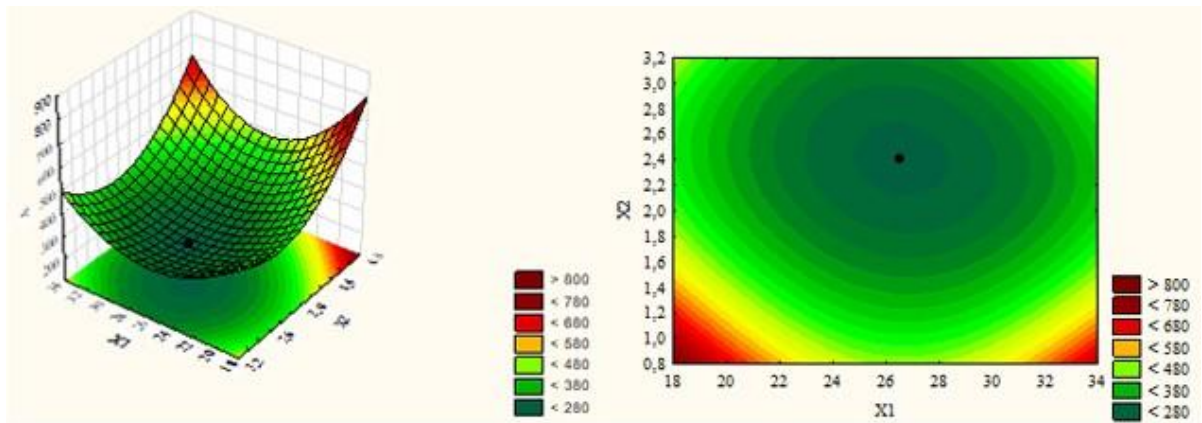


Рисунок 4.7 – Зависимость плотности вспененных геополимерных материалов на основе породы от содержания активатора и 30 % H₂O₂ при температуре отверждения 70 °С

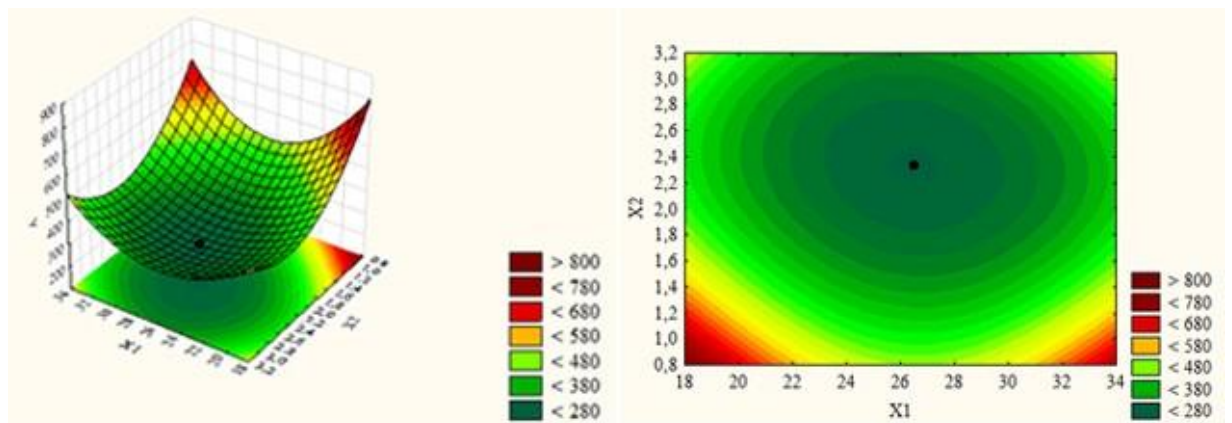


Рисунок 4.8 – Зависимость плотности вспененных геополимерных материалов на основе породы от содержания активатора и 30 % H₂O₂ при температуре отверждения 80 °С

Исходя из рисунков 4.6 – 4.8, было установлено, что возможна следующая модернизация состава вспененных геополимерных материалов на основе породы, мас. %: порода – 71,6; гидроксид натрия – 6; жидкое стекло – 20; 30 % раствор пероксида водорода – 2,4; вода – 17 (сверх 100) и температура отверждения – 70 °С.

4.2 Результаты экспериментальных исследований свойств разработанных вспененных геополимерных материалов

Исследование основных физико-механических свойств разработанных материалов является принципиально важным. В первую очередь, это необходимо для решения практических вопросов применения данных материалов, определения качества материала, его соответствия необходимым нормам и параметрам.

В рамках данного раздела проведено исследование физико-механических свойств образцов оптимальных составов на основе ЗШО и породы. Анализ выполнен в сравнительном ключе: определены характеристики до и после оптимизации методом математического планирования эксперимента, осуществлённой по параметру плотности. Цель сравнения – выявить, как оптимизация по плотности отразилась на других физико-механических свойствах материала.

Кажущаяся плотность образцов определялась по ГОСТ EN 1602-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения кажущейся плотности» по формуле (4.12). Результаты определения кажущаяся плотности представлены в таблице 4.5.

$$\rho_k = m/V, \quad (4.12)$$

где m – масса образца, кг; V – объем образца, м³.

Таблица 4.5 – Результаты определения кажущейся плотности вспененных геополимерных материалов.

Материал	№ образца	Масса, г	Объем, см ³	Кажущаяся плотность, кг/м ³
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО до оптимизации	1	44,45	152,76	291
	2	45,86	155,47	295
	3	43,90	147,81	297
	4	45,44	155,08	293
	5	45,22	152,77	296
	Среднее значение			
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО после оптимизации	1	42,13	152,11	277
	2	42,63	152,23	280
	3	41,69	151,60	275
	4	40,77	147,18	277
	5	43,84	156,01	281
	Среднее значение			
Вспененные геополимерные материалы на основе породы до оптимизации	1	44,89	156,40	287
	2	44,66	155,08	288
	3	44,76	153,83	291
	4	44,20	150,33	294
	5	43,54	149,63	291
	Среднее значение			
Вспененные геополимерные материалы на основе породы после оптимизации	1	41,02	148,62	276
	2	42,31	155,54	272
	3	42,97	157,41	273
	4	41,48	150,30	276
	5	39,50	146,29	270
	Среднее значение			

Предел прочности при сжатии образцов определялся согласно ГОСТ EN 826-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Методы определения характеристик сжатия» с помощью испытательного пресса ТП-1-350 и рассчитывался по формуле 4.13. Результаты определения предела прочности при сжатии представлены в таблице 4.6.

$$R = 1000 \cdot P/S, \quad (4.13)$$

где P – разрушающая нагрузка, кН; S – площадь поперечного сечения образца, мм².

Таблица 4.6 – Результаты определения предела прочности при сжатии вспененных геополимерных материалов.

Материал	№ образца	Площадь поперечного сечения, мм ²	Разрушающая нагрузка, кН	Предел прочности при сжатии, МПа
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО до оптимизации	1	2632	2,74	1,04
	2	2540	2,62	1,03
	3	2560	2,61	1,02
	4	2421	2,52	1,04
	5	2470	2,42	0,98
	Среднее значение			
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО после оптимизации	1	2450	2,62	1,07
	2	2570	2,67	1,04
	3	2421	2,61	1,08
	4	2510	2,76	1,10
	5	2591	2,67	1,03
	Среднее значение			
Вспененные геополимерные материалы на основе породы до оптимизации	1	2490	1,49	0,60
	2	2591	1,58	0,61
	3	2621	1,49	0,57
	4	2510	1,56	0,62
	5	2601	1,51	0,58
	Среднее значение			
Вспененные геополимерные материалы на основе породы после оптимизации	1	2430	1,51	0,62
	2	2520	1,46	0,58
	3	2421	1,45	0,6
	4	2470	1,46	0,59
	5	2540	1,45	0,57
	Среднее значение			

Общая пористость образцов определялась согласно ГОСТ 24468-2020 «Изделия огнеупорные. Метод определения кажущейся плотности и общей пористости теплоизоляционных изделий». Общая пористость показывает объем пор в пористом материале и рассчитывается по формуле 4.14. Результаты определения общей пористости представлены в таблице 4.7.

$$\Pi = (1 - \rho_k) / \rho_n \cdot 100 \%, \quad (4.14)$$

где ρ_k – кажущаяся плотность материала, кг/м³; ρ_n – истинная плотность материала, кг/м³, согласно ГОСТ 2211-2020.

Таблица 4.7 – Результаты определения общей пористости вспененных геополимерных материалов.

Материал	№ образца	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Истинная плотность, кг/м ³	Общая пористость, %
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО до оптимизации	1	291	2332	87,52
	2	295	2344	87,41
	3	297	2327	87,24
	4	293	2298	87,25
	5	296	2359	87,45
	Среднее значение			
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО после оптимизации	1	277	2306	87,99
	2	280	2318	87,92
	3	275	2336	88,23
	4	277	2350	88,21
	5	281	2331	87,95
	Среднее значение			
Вспененные геополимерные материалы на основе породы до оптимизации	1	287	1932	85,14
	2	288	1906	84,89
	3	291	1957	85,13
	4	294	1909	84,60
	5	291	1920	84,84
	Среднее значение			
Вспененные геополимерные материалы на основе породы после оптимизации	1	276	1912	85,77
	2	272	1956	86,04
	3	273	1929	85,69
	4	276	1968	86,28
	5	270	1912	85,77
	Среднее значение			

Водопоглощение образцов определялось согласно ГОСТ Р EN 12087-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Методы определения водопоглощения при длительном погружении». Водопоглощение при длительном полном погружении в процентах по объему рассчитывается по формуле 4.15. Результаты определения водопоглощения представлены в таблице 4.8.

$$W = (m_{28} - m_0)/V \cdot 100/p_w, \quad (4.15)$$

где m_0 – первоначальная масса образца, кг; m_{28} – масса образца после полного погружения на 28 суток, кг; V – первоначальный объем образца, м³; p_w – плотность воды, равная 1000 кг/м³.

Таблица 4.8 – Результаты определения водопоглощения вспененных геополимерных материалов.

Материал	№ образца	Первоначальная масса, г	Масса после погружения, г	Объем образца, см ³	Водопоглощение, %
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО до оптимизации	1	368,2	486,4	1248,1	9,47
	2	359,5	487,6	1222,8	10,48
	3	370,8	522,8	1269,9	11,97
	4	374,1	502,4	1276,8	10,05
	5	363,6	478,5	1232,5	9,32
	Среднее значение				
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО после оптимизации	1	348,5	461,9	1244,6	9,11
	2	353,3	473,7	1289,4	9,34
	3	354,9	502,0	1263,0	11,65
	4	342,8	491,8	1228,7	12,13
	5	340,1	467,2	1227,8	10,35
	Среднее значение				
Вспененные геополимерные материалы на основе породы до оптимизации	1	371,4	551,9	1263,3	14,29
	2	362,8	554,3	1264,1	15,15
	3	359,3	551,2	1234,7	15,54
	4	375,7	595,7	1295,5	16,98
	5	368,2	539,8	1274,0	13,47
	Среднее значение				
Вспененные геополимерные материалы на основе породы после оптимизации	1	344,1	547,0	1279,2	15,86
	2	351,0	554,2	1271,7	15,98
	3	341,6	553,9	1265,2	16,78
	4	350,2	533,2	1278,1	14,32
	5	353,8	534,9	1305,5	13,87
	Среднее значение				

Коэффициент теплопроводности образцов определялся согласно ГОСТ 7076-99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме». Коэффициент теплопроводности определяли на измерителе теплопроводности ИТП-МГ4 «100/Зонд» методом стационарного теплового потока, проходящего через образец определенной толщины, перпендикулярно его торцам. Результаты определения коэффициента теплопроводности представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Результаты определения коэффициента теплопроводности вспененных геополимерных материалов.

Материал	№ образца	Длина, см	Ширина, см	Высота, см	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО до оптимизации	1	10,04	10,01	1,52	0,084
	2	10,03	10,00	1,55	0,086
	3	9,93	9,99	1,49	0,087
	4	10,05	10,02	1,54	0,085
	5	9,95	9,97	1,54	0,086
	Среднее значение				
Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО после оптимизации	1	10,05	10,09	1,5	0,082
	2	9,93	10,02	1,53	0,083
	3	10,03	10,01	1,51	0,081
	4	10,09	10,06	1,45	0,082
	5	10,06	10,07	1,54	0,083
	Среднее значение				
Вспененные геополимерные материалы на основе породы до оптимизации	1	10,06	10,03	1,55	0,084
	2	10,09	9,98	1,54	0,084
	3	10,04	10,08	1,52	0,085
	4	9,91	9,98	1,52	0,086
	5	10,04	10,07	1,48	0,085
	Среднее значение				
Вспененные геополимерные материалы на основе породы после оптимизации	1	10,10	10,01	1,47	0,082
	2	10,04	10,06	1,54	0,081
	3	10,01	10,08	1,56	0,081
	4	10,00	10,02	1,5	0,083
	5	10,06	9,96	1,46	0,080
	Среднее значение				

Все исследованные свойства образцов до оптимизации и после представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Свойства вспененных геополимерных материалов до оптимизации и после.

Свойство	Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО до оптимизации	Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО после оптимизации	Вспененные геополимерные материалы на основе породы до оптимизации	Вспененные геополимерные материалы на основе породы после оптимизации
Кажущаяся плотность, кг/м ³	294	278	290	272
Предел прочности при сжатии, МПа	1,02	1,06	0,60	0,59
Общая пористость, %	87,37	88,06	84,92	85,85
Водопоглощение, %	10,26	10,52	15,09	15,36
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,086	0,082	0,085	0,081

Проведенные исследования физико-механических свойств образцов на основе ЗШО и породы до и после оптимизации методом математического планирования эксперимента по параметру плотности подтвердило высокую эффективность примененной методики. Оптимизация состава позволила не только достичь целевого показателя по плотности, но и положительно отразилась на комплексе других ключевых характеристик материала.

Структура оптимизированных вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО и породы представлены на рисунке 4.9.

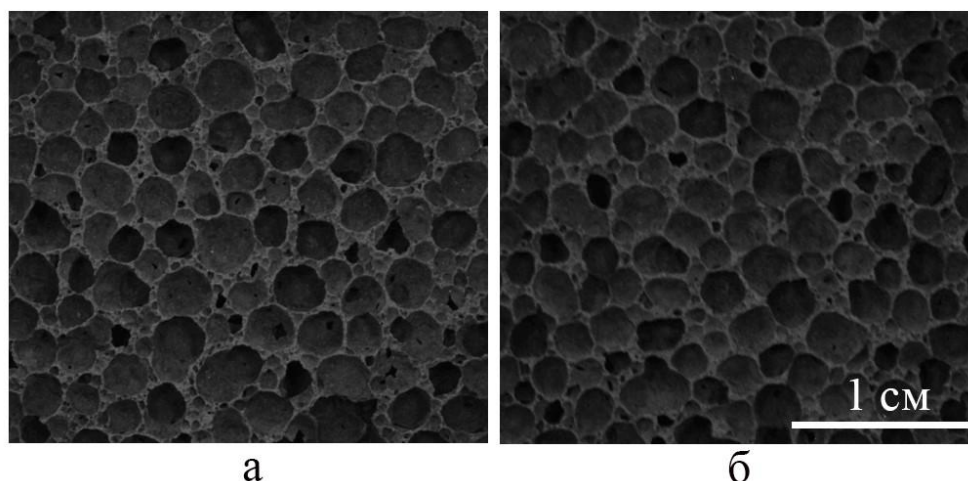


Рисунок 4.9 – Структура оптимизированных вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО (а) и на основе породы (б)

Как видно из рисунка 4.9, оба материала демонстрируют выраженную пористую морфологию со средним размером пор $1,3 \pm 0,2$ мм. Поры распределены по объёму равномерно, без значительных скоплений или зон с резко отличающейся плотностью. Такая равномерная пористость может свидетельствовать о том, что независимо от химического состав алюмосиликатного сырья возможно получение вспененных геополимерных материалов со схожей структурой.

Морозостойкость. Испытания на морозостойкость вспененных геополимерных материалов проводились согласно требованиям ГОСТ 25485-2019 «Бетоны ячеистые. Общие технические условия», как наиболее близким к разработанным материалам. Морозостойкость характеризуется его маркой по морозостойкости. За марку морозостойкости F принимают установленное число циклов попеременного замораживания и оттаивания, при котором прочность на сжатие снижается не более чем на 15 % и потеря массы образцов – не более чем на 5 %. Прочность на сжатие, массу образцов определяют через число циклов, указанных в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Марка материала по морозостойкости.

Марка морозостойкости	F15	F25	F35	F50	F75	F100
Число циклов, после которых испытывают образцы	10; 15	15; 25	25; 35	35; 50	50; 75	75; 100

Перед проведением испытания на морозостойкость происходило водонасыщение материалов в течение 24 ч. Замораживание образцов проводили при температуре -18 °С в течении 4 ч в климатической камере КМН-150S. После этого образцы оттаивали в течении 4 часов при температуре 18 ± 2 °С и относительной влажности 95 ± 2 %. Результаты испытаний представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Изменение массы и прочности образцов с течением циклов.

Номер цикла	Вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО		Вспененные геополимерные материалы на основе породы	
	Потеря массы, %	Снижение прочности, %	Потеря массы, %	Снижение прочности, %
10	1,4	1,2	1,2	1,7
15	1,6	1,4	1,7	2,4
25	2,4	4,7	2,3	5,9
35	2,8	6,5	2,9	8,3
50	3,5	12,8	3,9	14,1
75	10,2	44,6	14,7	56,1

Как видно из таблицы 4.12, вспененные геополимерные материалы как на основе ЗШО, так и на основе породы соответствуют марке морозостойкости F50, так как снижение прочности после прохождения 50 циклов испытаний составляет менее 15 %, а потеря массы менее 5 %.

Огнестойкость. Одно из важнейших свойств строительных материалов – их огнестойкость, то есть способность сопротивляться распространению огня и не воспламеняться. На сегодняшний день отсутствуют отдельные ГОСТы и Технические условия, напрямую регламентирующие методики определения огнестойкости теплоизоляционных материалов, однако существует ГОСТ, устанавливающий огнестойкость несущих конструкций здания, а также безопасность радиостанций и радиоэлектронной аппаратуры (ГОСТ Р 50829-95).

Для исследования огнестойкости использовалась специальная установка, которая представляет собой горелку, создающую голубое пламя диаметром 25 ± 2 мм. Воздействие открытого огня на вспененный геополимерный материал продолжалось 30 с, и в это время измерялась температура образца с помощью тепловизора (рисунок 4.10). Считается, что образец выдержал испытание, если:

- он не воспламенился;
- пламя, горящие или раскаленные частицы, отделившиеся от образца при испытании, не способствовали распространению загорания на окружающие элементы или на слой бумаги под образцом;

– по истечении времени приложения пламени к образцу отсутствовало его свечение или открытое пламя.

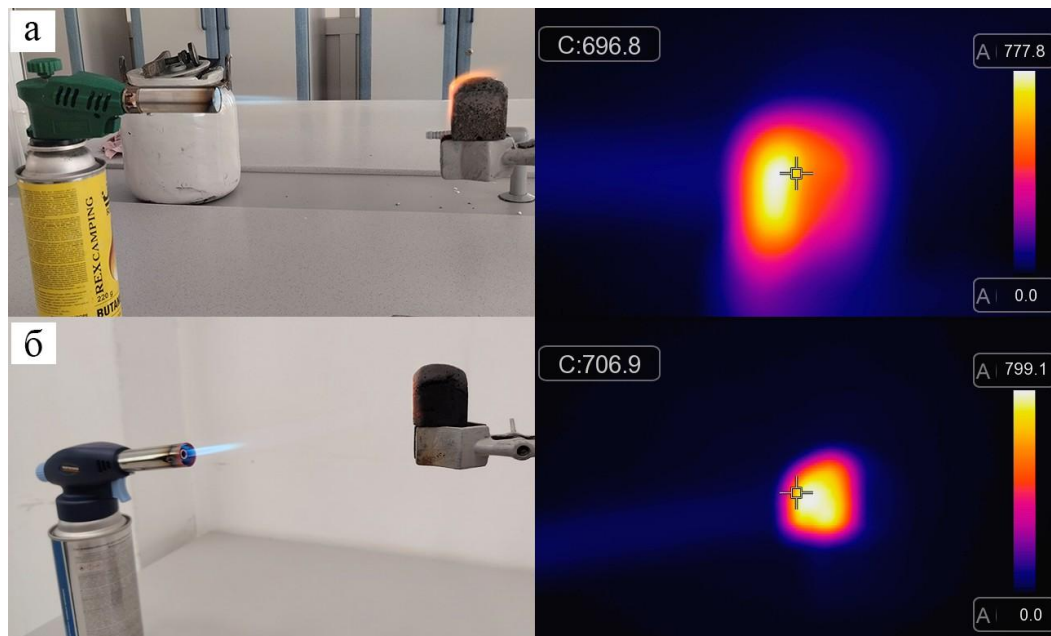


Рисунок 4.10 – Воздействие открытого пламени на разработанные вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО (а) и на основе породы (б)

По результатам испытаний установлено, что у образцов не произошло воспламенения, распространения огня и разрушения образца, по истечении 30 с на образце отсутствовало свечение или пламя. Таким образом, вспененные геополимерные материалы на основе ЗШО и на основе породы прошли испытания на огнестойкость, они не горят и не поддерживают горение под действием открытого пламени.

4.3 Механизм образования вспененных геополимерных материалов

Приведенные результаты исследований были выполнены на примере вспененного геополимерного материала, полученного на основе ЗШО. Процессы, протекающие при синтезе вспененного геополимерного материала, полученного на основе породы, будут аналогичными.

Исследование протекания процесса геополимеризации с помощью ИК-спектроскопии показано на рисунке 4.11.

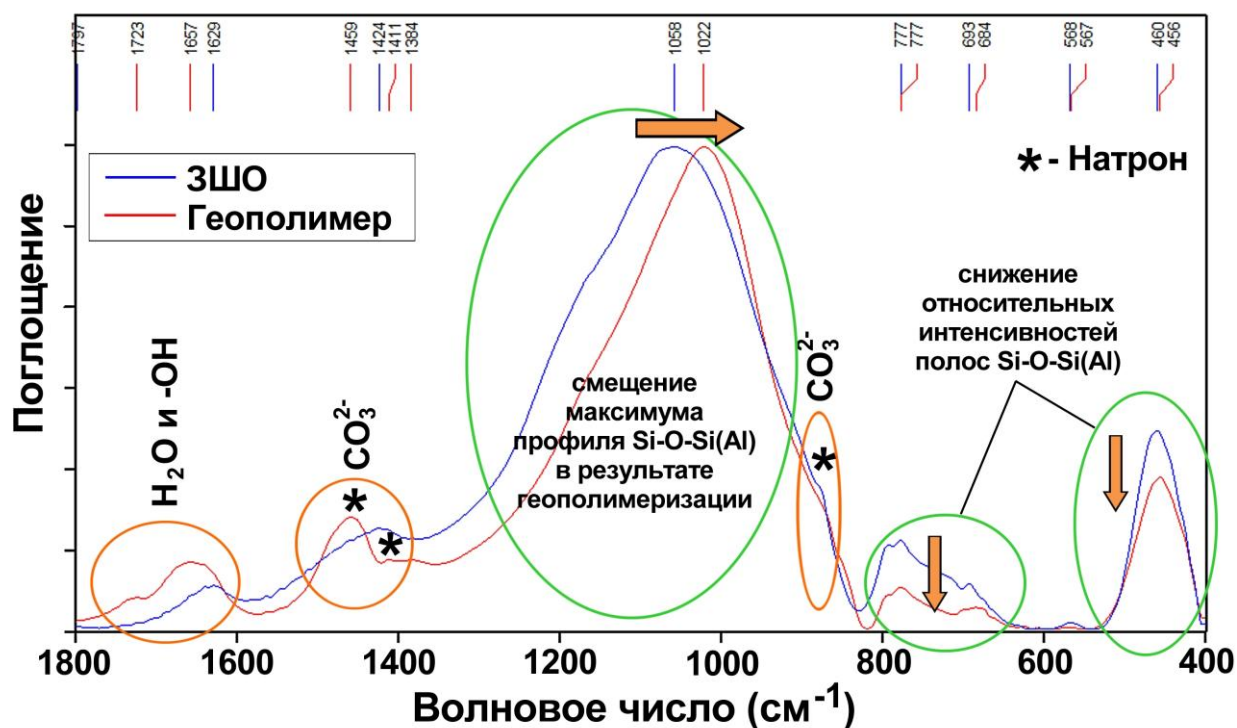


Рисунок 4.11 – Сопоставление инфракрасных спектров золошлакового отхода и вспененного геополимерного материала на его основе

Инфракрасный спектр золошлакового отхода характеризуется набором полос поглощения основных кристаллических и аморфных фаз (рисунок 4.11). Наиболее важным является профиль в области волновых чисел $850 - 1350 \text{ см}^{-1}$, определяемый ассиметричными валентными колебаниями Si-O-Si(Al) [157]. Он состоит из нескольких различных пиков, из которых 1082 (не виден явно на спектре) и 1167 см^{-1} (в виде плеча к основной полосе 1058 см^{-1}) относятся к кристаллическому кварцу. Присутствие кварца подтверждает наличие полос 797 , 777 , 693 и 460 см^{-1} [158]. Однако кварц является второстепенной фазой, поскольку этот широкий основной профиль $850-1350 \text{ см}^{-1}$ с пиком 1058 см^{-1} определяет преимущественно алюмосиликатную стеклофазу (аморфную фазу) ЗШО, которая состоит из структурных фрагментов различной степени связности (соотношение мостиковых и немостиковых связей кислорода в тетраэдрических структурах Si(Al)O_4), что и определяет наличие множества неявных полос поглощения с разной частотой [159]. Полосы поглощения в области $600 - 800 \text{ см}^{-1}$ характеризуют симметричные валентные колебания Si-O-Si(Al) [157]. Профиль с максимумом 460 см^{-1} характеризует деформационные колебания Si-O-Si(Al) или O-Si(Al)-O ,

связанные с изменением угла в этих связях [157]. Стоит отметить, что кристаллические фазы обычно характеризуются узкими профилями полос поглощения, а аморфные (некристаллические) составляющие – широкими профилями [160]. О содержании небольшого количества кальцита – кристаллической формы карбоната кальция – свидетельствуют характерные пики 1797, 1424, 878, 712 см^{-1} (две последние в спектре явно не выражены) [158].

Получение вспененного геополимерного материала приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах (рисунок 4.11). Прежде всего, происходит смещение максимума основного профиля в область меньших волновых чисел с 1058 до 1022 см^{-1} . Этот сдвиг многие исследователи считают свидетельством успешного протекания процесса геополимеризации [160–163]. Положение нового пика дает информацию о степени связывания кремне- и алюмокислородных тетраэдров и длине полимерной цепи (происходит встраивание Al^{3+} в тетраэдрическую решетку $[\text{SiO}_4]^{4-}$) [163]. Сдвиг основной полосы асимметричных валентных колебаний Si–O–Si(Al) в сторону меньших волновых чисел указывает на удлинение связи Si–O–Si(Al) (поскольку связь Al–O длиннее связи Si–O), уменьшение валентного угла и, следовательно, уменьшение молекулярной колебательной силовой константы (поскольку силовая константа связи для модальной связи Al–O–Si меньше, чем для моды связи Si–O–Si) [160,163,164]. Это может быть вызвано многими факторами, включая увеличение доли участков с немостиковым кислородом в алюмосиликатном каркасе [165] или увеличение замещения тетраэдрического Al в силикатной сетке [160,166].

Снижение интенсивностей профилей в области 400 – 500 см^{-1} и 650 – 830 см^{-1} может объясняться растворением стеклофазы, богатой алюминием. Первая полоса с максимумом при 456–460 см^{-1} практически не меняет своего положения. Поскольку ее интенсивность не зависит от степени кристаллизации, то количество аморфной стеклофазы в исходном ЗШО уменьшается и заменяет аморфным геополимерным гелем [160]. Профили в области между 650 и 830 см^{-1} связаны с колебаниями тетраэдрических структур, и появление ряда острых пиков

приписывают образованию минералов группы цеолитов в структуре геополимерного материала [160]. Изменения, вызванные образованием трехмерных структур в результате первоначального растворения и последующей полимеризации кремнеалюмоокислородных фрагментов, порождают изменения числа, формы и положения полос в этой области спектра, которые также зависят от соотношения Si/Al.

Наличие небольшого количества карбонатных образований, в том числе в виде минерала натрона $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [158], является логичным следствием процессов карбонатизации высокощелочной системы, таких как раствор и затвердевшая матрица геополимера. Вода и ее фрагменты (H^+ или OH^-) в структуре геополимерного геля являются неотъемлемыми частями гидратной системы.

Исследование процесса геополимеризации с помощью сканирующей электронной микроскопии показано на рисунке 4.12

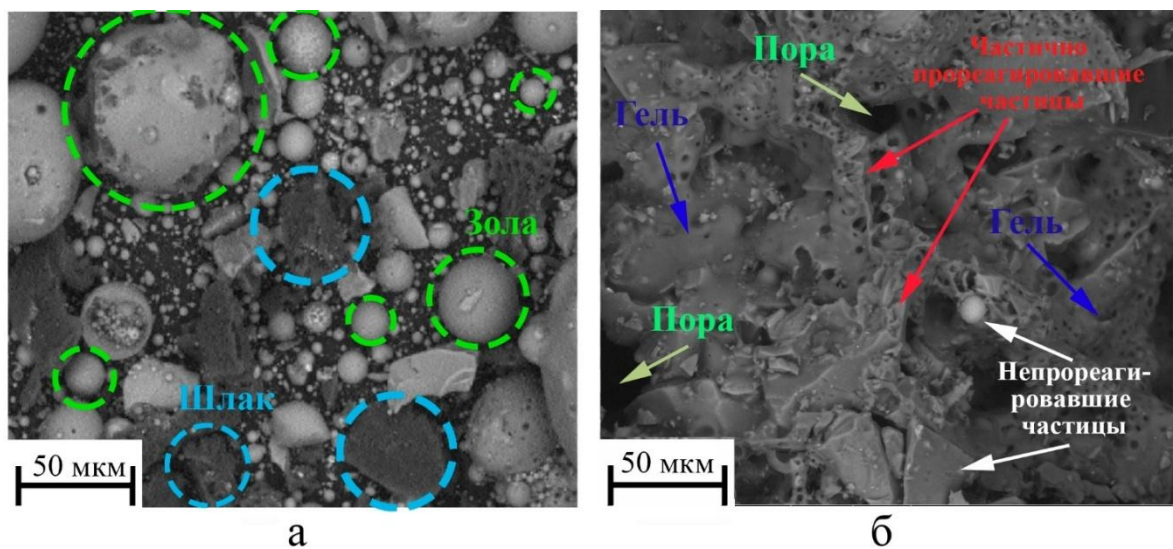


Рисунок 4.12 – СЭМ-микрофотографии: а – ЗШО, б – вспененный геополимерный материал

Как видно из рисунка 4.12а, золошлаковые отходы представлены частицами сферической формы – золой-уноса, размер которых составляет 1 – 50 мкм и частицами остроугольной неправильной формы – шлаком, размером 5 – 40 мкм. На рисунке 4.12б, видно, что большинство частиц золы и шлака подверглись разрушению под действием активирующего раствора. В результате чего образовался геополимерный гель. Также структура полученного вспененного материала содержит незначительное количество непрореагировавших частиц

исходного сырья и частично растворённых частиц золы и шлака, а также некоторое количество пор. Важно отметить, что даже неполностью прореагировавшие частицы прочно интегрированы в общую структуру за счет связующего действия окружающего их геополимерного геля, что обеспечивает прочность конечного материала.

Также было проведено элементное картирование золошлакового отхода и вспененного геополимерного материала, результаты которых представлены на рисунке 4.13.

Результаты элементного картирования показали, что в ЗШО и вспененном геополимерном материале наиболее распространенным элементом является кислород. Это связано с тем, что ЗШО и вспененный геополимерный материал в основном состоят из различных типов оксидов. Такие элементы, как O, Si, Al и Fe, хорошо видны благодаря их высокой концентрации в структуре, в то время как Mg, K, Na и Ca представлены в микроструктуре не так хорошо.

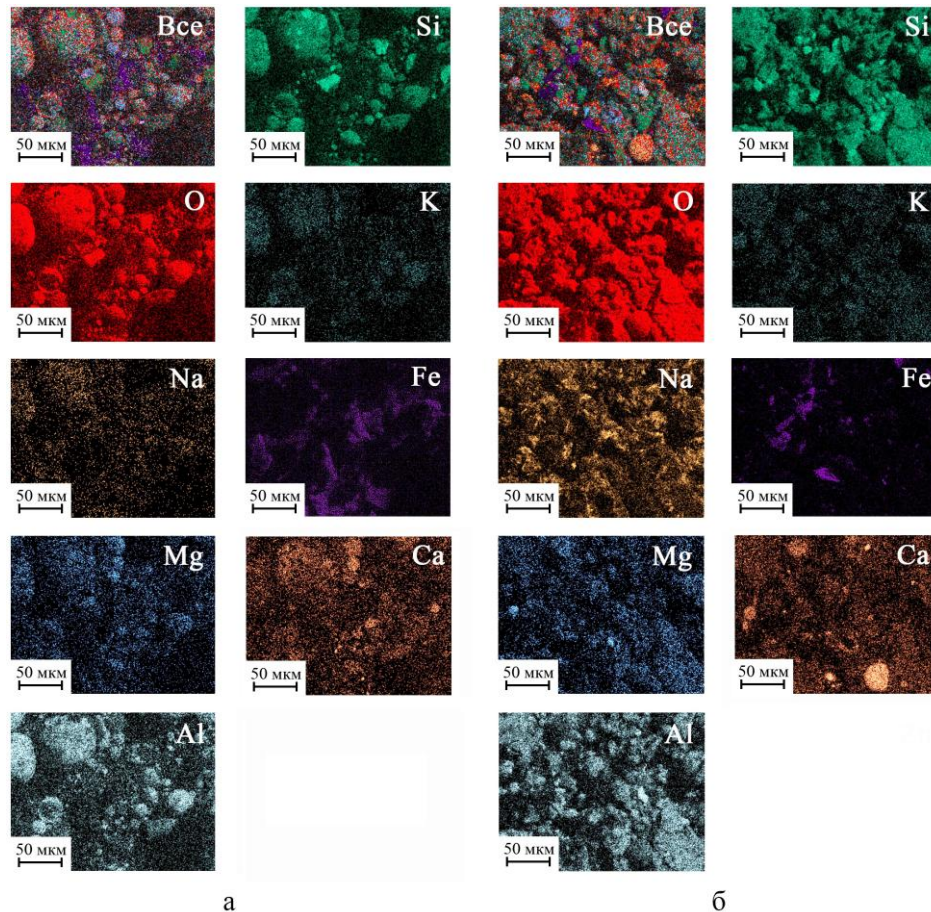


Рисунок 4.13 – Элементное картирование: а – ЗШО, б – вспененный геополимерный материал

Как видно на картировании вспененного геополимерного материала (рисунок 4.13б), после взаимодействия ЗШО с активирующим раствором наблюдается увеличение количества Si и Na. Это связано с процессом геополимеризации, в ходе которого из мономеров силиката и алюмината образуются аморфный алюмосиликатный гель и цеолитная фаза. По мере протекания реакции растворяется больше групп Si-O и Al-O, что приводит к увеличению концентрации Si и Al в растворе и их доли в геополимерном геле. Также очевидно, что элементы, образующие геополимерный гель (O, Si, Al и Na), более равномерно распределены по поверхности образца.

На рисунке 4.14 показано вспенивание разработанного геополимерного материала.

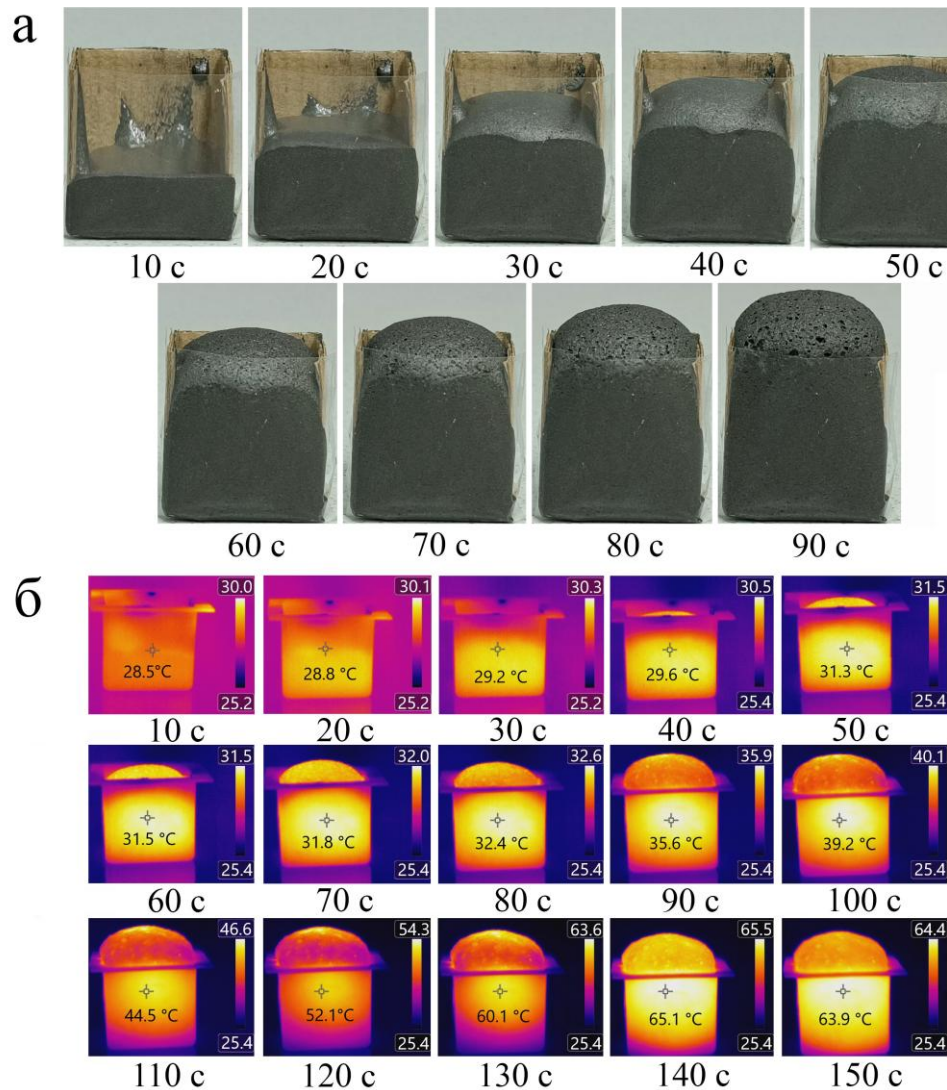


Рисунок 4.14 – Вспенивание (а) и распределение температур при вспенивании (б) геополимерного материала

Как видно из рисунка 4.14а, вспенивание геополимерной массы протекает за 90 с. При этом геополимерный материал увеличивается в ~ 3 раза. Из рисунка 4.14б видно, что вспенивание сопровождается повышением температуры геополимерной матрицы. Образец поднимается за 90 секунд, при этом температура геополимерного материала повышается до $35,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. После завершения вспенивания еще в течение 50 с происходит возрастание температуры до $65,71\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это вызвано тем, что растворение алюмосиликатных частиц в щелочном растворе является экзотермическим процессом, ионы OH^- разрушают связи Si-O и Al-O с выделением теплоты [88].

Результаты, полученные в ходе данного исследования, позволяют описать механизм образования вспененных геополимерных материалов (рисунок 4.15).

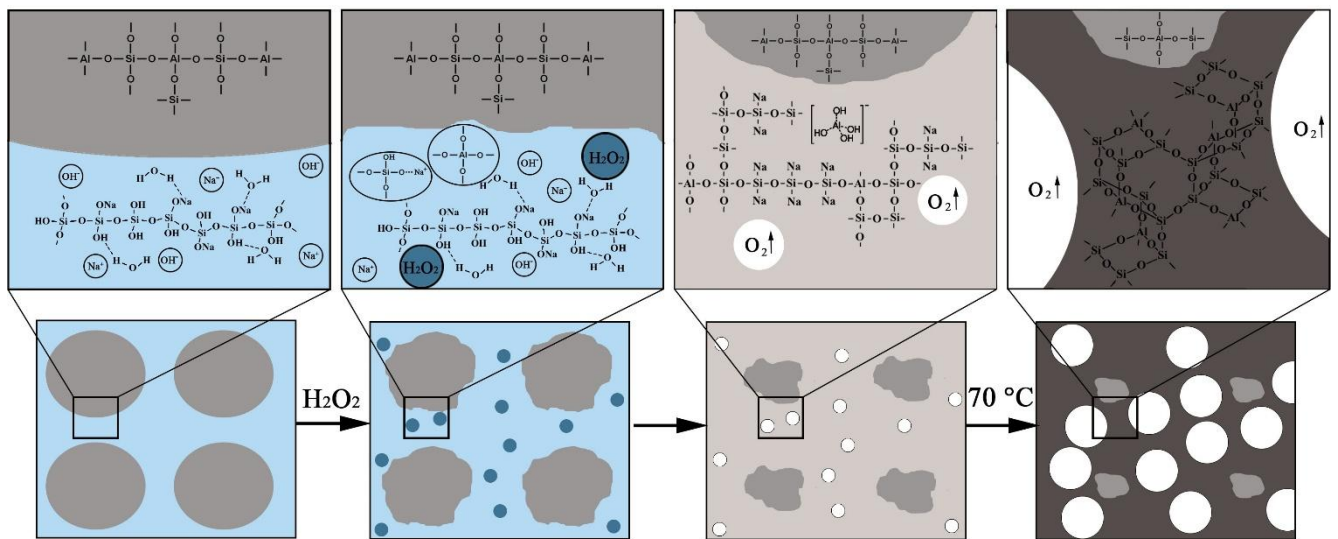


Рисунок 4.15 – Механизм образования вспененных геополимерных материалов

Механизм образования вспененных геополимерных материалов состоит из нескольких отдельных стадий, каждая из которых имеет решающее значение для развития желаемой пористой структуры. На первой стадии происходит смешивание частиц ЗШО с жидким стеклом, гидроксидом натрия и водой. При этом в растворе гидроксид натрия диссоциирует на Na^+ и OH^- . На второй стадии под действием щелочи происходит начальное растворение ЗШО. Молекулярные связи в структуре алюмосиликата ослабевают из-за уменьшения сил межмолекулярного притяжения. Также на данной стадии в смесь вводятся частицы

пероксида водорода. На третьей стадии происходит дальнейшее растворении ЗШО и возникает процесс геополимеризации растворенных частиц. Также происходит разложение пероксида водорода в присутствии OH^- . При этом образуется газообразный кислород и происходит начальное образование пор. Поры образуются свободно, вероятность контакта, укрупнения и слияния относительно невелика. На последней стадии происходит отвержение геополимерной массы. Поры увеличиваются в размерах и их формирование заканчивается, когда суспензия начинает схватываться. После этого новые поры не образуются. Также во время отверждения реакция геополимеризации завершается, образуя непрерывную трехмерную структуру. При этом вероятность наличия в материале непрореагировавших частиц ЗШО велика. Однако они связываются в конечную структуру материала.

Таким образом, наличие в смеси недостаточного количества гидроксида натрия приводит к тому, что большое количество частиц ЗШО остаются непрореагировавшими и не могут быть связаны в пористую геополимерную структуру. Также разложение пероксида водорода происходит локально, тем самым, не образуя равномерной пористой структуры. Когда в смеси избыточное количество гидроксида натрия происходит слишком интенсивное выделение кислорода и образование пор. При этом происходит слияние пор в поры большого размера. В итоге пористый геополимерный материал имеет неравномерную структуру с порами неправильной формы.

Наличие в смеси недостаточного количества жидкого стекла приводит к меньшей геополимеризации и, следовательно, свойства материала значительно уменьшаются. Когда в смеси избыточное количество жидкого стекла, большую часть пространства занимает геополимерное связующее, а частицы ЗШО действуют просто как наполнитель. Кроме того, чрезмерно вязкая смесь снижает стабильность геополимерной пены. Следовательно, оба компонента активирующего раствора напрямую влияют на образование пористой структуры.

4.4 Выводы к главе 4

1. Методом математического планирования эксперимента произведена оптимизация составов и температуры отверждения вспененных геополимерных материалов с использованием полного факторного эксперимента 3-го уровня. В качестве независимых переменных были выбраны: x_1 – содержание активатора (гидроксид натрия и жидкое стекло), x_2 – содержание 30 % раствора пероксида водорода, x_3 – температура отверждения. В качестве зависимой переменной (Y) была выбрана плотность геополимерного материала.

Уравнение регрессии после проверки переменных на значимость для вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО имеет вид: $Y = 419,59 + 43,17x_1 - 44,28x_2 - 19,41x_1x_2$, а для вспененных геополимерных материалов на основе породы: $Y = 410,93 - 19,06x_1 - 78,06x_2 + 16,33x_1x_2$.

Произведено моделирование поверхностей, в результате которого установлено, что оптимальный состав для получения вспененных геополимерных материалов имеет следующий вид:

– на основе ЗШО, мас. %: ЗШО – 71,8; гидроксид натрия – 3; жидкое стекло – 23; 30 % раствор пероксида водорода – 2,2; вода – 9 (сверх 100) и температура отверждения – 70 °С;

– на основе породы, мас. %: порода – 71,6; гидроксид натрия – 6; жидкое стекло – 20; 30 % раствор пероксида водорода – 2,4; вода – 17 (сверх 100) и температура отверждения – 70 °С.

2. В результате проведения испытаний с учетом требований действующих государственных стандартов были установлены ключевые физико-механические характеристики разработанных материалов до и после оптимизации методом математического планирования. Установлено, что после оптимизации по параметру плотности вспененные геополимерные материалы обладают не только более низкой плотностью, но и другими улучшенными физико-механическими характеристиками:

– на основе ЗШО: кажущаяся плотность – 278 кг/м³, предел прочности при сжатии – 1,06 МПа, общая пористость – 88,06 %, водопоглощение – 10,52 %, коэффициент теплопроводности – 0,082 Вт/(м·К);

– на основе породы: кажущаяся плотность – 272 кг/м³, предел прочности при сжатии – 0,59 МПа, общая пористость – 85,85 %, водопоглощение – 15,36 %, коэффициент теплопроводности – 0,081 Вт/(м·К).

Также образцы на основе ЗШО и породы соответствуют марки морозостойкости F50 и обладают огнестойкостью. Таким образом, независимо от химического состава алюмосиликатного сырья возможно получение вспененных геополимерных материалов со схожими теплоизоляционными свойствами.

3. С помощью инфракрасной спектроскопии доказано образование аморфного геополимерного геля. При сопоставлении ИК-спектров ЗШО и вспененного геополимера на его основе обнаружено смещение максимума основного профиля в область меньших волновых чисел с 1058 до 1022 см⁻¹. Этот сдвиг считается следствием успешного протекания процесса геополимеризации.

С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что поверхность большинства частиц ЗШО подверглась геополимеризации под действием активирующего раствора. Это привело к образованию геополимерного геля вокруг нерастворенных частиц ЗШО в объеме материала.

4. Вспенивание геополимерной массы протекает за 90 секунд и сопровождается повышением температуры геополимерной матрицы до 35,6 °С. При этом геополимерный материал увеличивается в ~ 3 раза. После завершения вспенивания еще в течение 50 секунд происходит возрастание температуры до 65,71 °С. Это вызвано тем, что растворение алюмосиликатных частиц в щелочном растворе является экзотермическим процессом, ионы OH⁻ разрушают связи Si–O и Al–O с выделением теплоты.

5. Показан механизм получения вспененных геополимерных материалов, который реализуется в 4 стадии: смешивание ЗШО и активатора; щелочное растворение ЗШО и введение порообразующего агента (H₂O₂); геополимеризация с одновременным разложением H₂O₂ и зарождением пор; отверждение,

сопровождающееся ростом пор и формированием непрерывной трёхмерной структуры. Определяющими химическими процессами выступают: деструкция алюмосиликатных связей исходного сырья и разложение пероксида водорода под действием щелочного активатора, конденсация силикатных и алюминатных частиц в геополимерную матрицу и связывание непрореагировавших частиц в конечную геополимерную структуру.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОЦЕНКА КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

5.1 Разработка технологии производства

Одним из важнейших этапов организации промышленного производства вспененных геополимерных материалов является разработка технологической схемы. Были определены основные технологические этапы и параметры производства вспененных геополимерных материалов. Основываясь на этих данных, была спроектирована технологическая схема их производства.

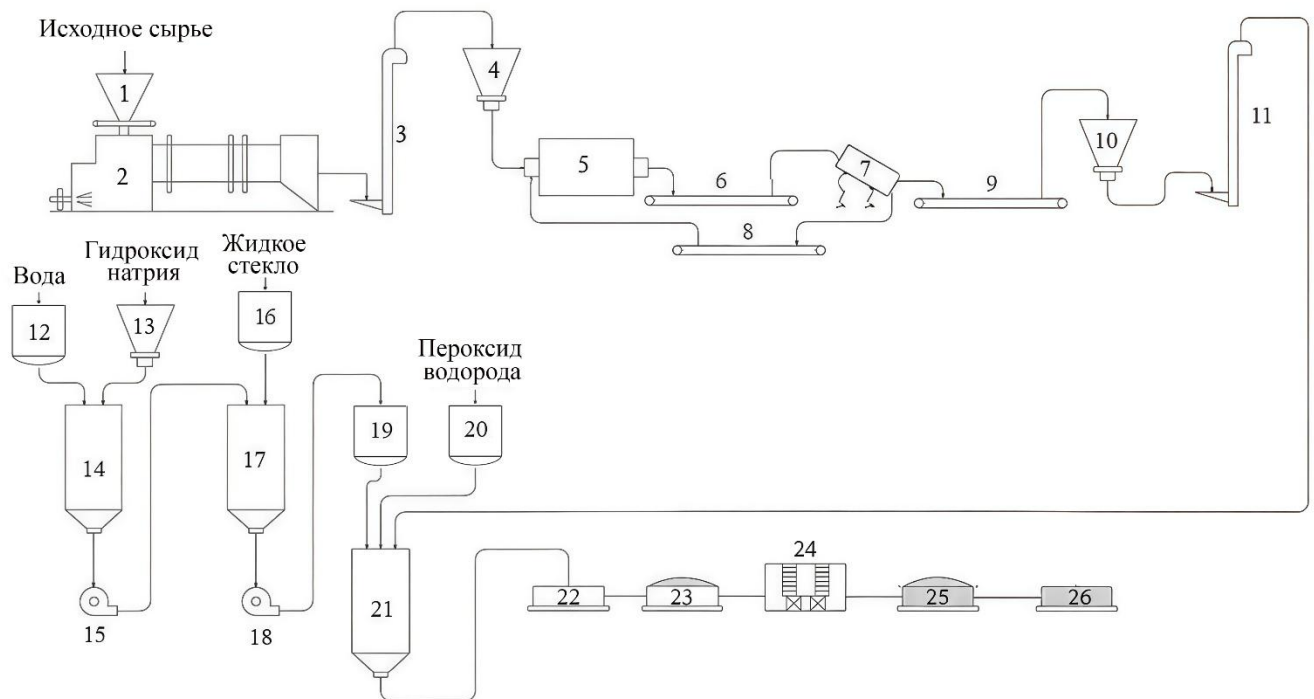
Для осуществления процессов сушки сыпучих материалов, распространение получили барабанные сушилки, обеспечивающие равномерную сушку материала, за счет его постоянного перемешивания специальными лопатками. Вспомогательным оборудованием для осуществления сушки материалов являются питатели, элеваторы и конвейеры, необходимые для транспортировки сырья.

В качестве помольного оборудования часто используются барабано-шаровые мельницы, представляющие собой полый барабан содержащие мелющие тела, которые одновременно дробят и растирают измельчаемый материал, за счет их свободного падения, возникающего в результате вращения барабана мельницы.

Кроме того, необходима система смесителей для приготовления раствора щелочного активатора и получения геополимерной смеси. При этом, все смесители, используемые в данных процессах, должны быть выполнены из коррозионностойких марок стали, так как используемые в разрабатываемой технологии растворы, обладают сильной щелочной средой, а, следовательно, и высокой коррозионной активностью. Также, необходима система насосного оборудования – центробежные насосы для перекачивания растворов гидроксида натрия и щелочного активатора, а также роторный насос, необходимый для транспортировки геополимерной смеси.

Для производства вспененных геополимерных материалов, необходимыми являются специальные формы для заливки материала, а также режущее оборудование, для удаления «горбушки», образованной при вспенивании материала. Для сушки материала необходимо использовать специальные камерные сушилки.

На рисунке 5.1 приведена технологическая схема производства вспененных геополимерных материалов.



1, 4, 10, 13 – бункер; 2 – барабанная сушилка; 3, 11 – элеватор; 5 – шаровая мельница; 6, 8, 9 – ленточный питатель; 7 – грохот; 12, 16, 19, 20 – емкость; 14, 17, 21 – смеситель; 15, 18 – центробежный насос; 22 – форма для заливки; 23 – форма для заливки со вспененным материалом; 24 – камерная сушилка; 25 – механическая обработка; 26 – сортировка и упаковка.

Рисунок 5.1 – Технологическая схема производства вспененных геополимерных материалов

Согласно технологической схеме (рисунок 5.1), исходное алюмосиликатное сырье (ЗШО, порода) через бункер 1 поступает в барабанную сушилку 2, отапливаемую топочными газами, распыляемыми через форсунки. Сушка

сырьевых материалов проходит при температуре 110 °С. Высушенный материал отправляется на элеватор 3, откуда попадает в бункер 4 и поступает в шаровую мельницу 5, в которой подвергается помолу. Измельченное сырье из шаровой мельницы поступает на ленточный питатель 6 с помощью которого транспортируется на грохот 7, где происходит просев частиц через размер ячейки 250 мкм. Оставшиеся крупные частицы с помощью ленточного питателя 8 отправляются на повторное измельчение в шаровую мельницу 5. Просеянное сырье поступает на ленточный питатель 9 с помощью которого транспортируется в бункер 10, откуда с помощью элеватора 11 отправляется в смеситель 21.

Из емкости 12 и бункера 13 в смеситель 14 поступает вода и гидроксид натрия. Полученный в смесителе 14 раствор гидроксида натрия с помощью центробежного насоса 15 перекачивается в смеситель 17, куда же поступает раствор натриевого жидкого стекла из емкости 16. Образованный в смесителе 17 раствор щелочного активатора с помощью центробежного насоса 18 поступает в емкость 19. Из емкости 19 щелочной активатор порционно поступает в смеситель 21.

Алюмосиликатное сырье смешивается в смесителе 21 с щелочным активатором до состояния вязкотекучей однородной массы, после чего из емкости 20 в смеситель 21 поступает пероксид водорода и происходит интенсивное перемешивание в течение 30 с. Из смесителя 21 смесь поступает в формы 22, где происходит формование и вспенивание материала (позиция 23). Вспененные влажные геополимерные материалы поступают в камерную сушилку 24, разогретую до 70 °С, где происходит отверждение материала и удаление из него избыточной влаги. Готовый вспененный геополимерный материал извлекается из формы и подвергается механической обработке для удаления «горбушки» с помощью специального резательного оборудования 25, после чего отправляется на упаковку и сортировку 26.

5.2 Экономические показатели производства вспененных геополимерных материалов и оценка их конкурентоспособности

Вычисления проводились применительно к технологической линии по выпуску вспененных геополимерных материалов мощностью до 300 тонн готовой продукции в год.

Себестоимость 1 т вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО с компонентным составом сырьевой смеси, мас. %: ЗШО – 71,8; гидроксид натрия – 3; жидкое стекло – 23; 30 % раствор пероксида водорода – 2,2; вода – 9 (сверх 100), основанная на выполненных калькуляционных расчетах, приведена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Калькуляция себестоимости вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО.

Статьи расходов	Ед. изм.	Цена за ед., руб.	Расход на ед., т	Затраты, руб.	
				1 т	Годовая программа
ЗШО	т	200	0,7997	159,94	47982
Гидроксид натрия	т	50000	0,0334	1670,00	501000
Жидкое стекло	т	12000	0,2300	2760,00	828000
Пероксид водорода	т	30000	0,0245	735,00	220500
Вода	т	62	0,0900	5,58	1674
Итого расходов на сырье				5330,52	1599156
Горючее на технологические цели (природный газ)	1 м ³	5,79	6,06	35,08	10524
Электроэнергия на технологические цели	кВт·ч	4,28	141,84	607,08	182124
Итого энергетических расходов				642,16	192648
Основная заработная плата с начислениями				219,74	65922
Амортизация ОПФ				117,91	35373
Итого производственная себестоимость				6310,33	1893099
Внепроизводственные расходы (2 %)				126,21	37863
Итого полная себестоимость				6436,54	1930962

Как видно из таблицы 5.1 полная себестоимость вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО составляет 6436,54 руб. С учетом рентабельности продукции, цена 1 т изделий составляет:

$$Ц = C_{\text{пол}} \cdot (1 + P/100) = 6436,54 \cdot (1 + 25/100) = 8045,68 \text{ руб.},$$

где $C_{\text{пол}}$ – полная себестоимость; P – показатель рентабельности, 25 %.

С учетом НДС, стоимость 1 т изделий составляет 9493,90 руб.

Себестоимость 1 м³ вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО составляет: $6436,54 \cdot 0,278 = 1789,36$ руб.

Отпускная стоимость 1 м³ вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО (с учетом НДС): $9493,90 \cdot 0,278 = 2639,30$ руб.

Себестоимость 1 т вспененных геополимерных материалов на основе породы с компонентным составом сырьевой смеси, мас. %: порода – 71,6; гидроксид натрия – 6; жидкое стекло – 20; 30 % раствор пероксида водорода – 2,4; вода – 17 (сверх 100), основанная на выполненных калькуляционных расчетах приведена в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Калькуляция себестоимости вспененных геополимерных материалов на основе породы.

Статьи расходов	Ед. изм.	Цена за ед., руб.	Расход на ед., т	Затраты, руб.	
				1 т	Годовая программа
Порода	т	200	0,7858	157,16	47148
Гидроксид натрия	т	50000	0,0658	3290,00	987000
Жидкое стекло	т	12000	0,2000	2400,00	720000
Пероксид водорода	т	30000	0,0263	789,00	236700
Вода	т	62	170,00	10,54	3162
Итого расходов на сырье				6646,70	1994010
Горючее на технологические цели (природный газ)	1 м ³	5,79	6,52	37,75	11325
Электроэнергия на технологические цели	кВт·ч	4,28	141,84	607,08	182124
Итого энергетических расходов				644,83	193449
Основная заработная плата с начислениями				219,74	65922
Амортизация ОПФ				117,91	35373
Итого производственная себестоимость				7629,18	2288754
Внепроизводственные расходы (2 %)				152,58	45774
Итого полная себестоимость				7781,76	2334528

Как видно из таблицы 5.2, полная себестоимость вспененных геополимерных материалов на основе породы составляет 7781,76 руб. С учетом рентабельности продукции, цена 1 т изделий составляет:

$$Ц = C_{\text{пол}} \cdot (1 + P/100) = 7781,76 \cdot (1 + 25/100) = 9727,20 \text{ руб.},$$

где $C_{\text{пол}}$ – полная себестоимость; P – показатель рентабельности, 25 %.

С учетом НДС, стоимость 1 т изделий составляет 11479,00 руб.

Себестоимость 1 м³ вспененных геополимерных материалов на основе породы составляет: $7781,76 \cdot 0,272 = 2116,64$ руб.

Отпускная стоимость 1 м³ вспененных геополимерных материалов на основе породы (с учетом НДС): $11479,00 \cdot 0,272 = 3122,29$ руб.

Сравнение стоимости и свойств разработанных материалов с аналогами представлено в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Сравнение стоимости и свойств разработанных материалов с аналогами.

Название материала	Средняя стоимость 1 м ³ , тыс. руб.	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Пеностекло	24,0-34,0	140-210	0,4-1,6	0,045-0,070
Пенобетон	4,3-6,0	400-600	1,5-2,5	0,096 – 0,14
Плиты из минеральной ваты	4,5 – 7,0	50 - 200	0,03 - 0,15	0,041 - 0,07
Пенополистирол экструдированный	5,0-10,0	40 - 150	0,04 - 0,2	0,038 - 0,05
Вспененный геополимерный материал на основе ЗШО	2,6	278	1,06	0,082
Вспененный геополимерный материал на основе породы	3,1	272	0,59	0,081

Из таблицы 5.3 видно, что разработанные вспененные геополимерные материалы не проигрывают по цене существующим теплоизоляционным материалам. Несмотря на возможное отставание по отдельным техническим параметрам, разработанные вспененные геополимерные материалы представляют

собой перспективное решение для задач теплоизоляции благодаря комплексу преимуществ и привлекательной стоимости.

5.3 Выводы к главе 5

1. Спроектирована технологическая схема производства вспененных геополимерных материалов, определены основные технологические узлы их производства. Схема охватывает полный цикл – от подготовки сырья до получения готового продукта.

2. Рассчитаны себестоимость и отпускная стоимость разработанных вспененных геополимерных материалов. Себестоимость 1 м³ вспененных геополимерных материалов на основе ЗШО составляет 1789,36 руб., а отпускная стоимость – 2639,30 руб. Себестоимость 1 м³ вспененных геополимерных материалов на основе породы составляет 2116,64 руб., а отпускная стоимость – 3122,29 руб.

Результаты проведённых испытаний подтверждают высокую конкурентоспособность продукции на фоне существующих рыночных аналогов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны научные основы ресурсосберегающей технологии получения вспененных геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов и породы терриконов Донбасса с использованием активирующего раствора «NaOH-жидкое стекло» и порообразователя – раствора H_2O_2 .

Итоги выполненного исследования:

1. Анализ золошлаковых отходов и пород терриконов показал, что в их составе преобладающими оксидами являются SiO_2 и Al_2O_3 , а также в материалах присутствует реакционно-активная аморфная фаза, что подтверждает возможность использования данных материалов для синтеза вспененных геополимерных материалов. По результатам радиологических испытаний установлено, что все исследуемые отходы относятся к 1 классу строительных материалов и могут быть использованы во всех видах строительства.

2. На основе золошлаковых отходов и породы терриконов были получены оптимальные составы и температура отверждения:

– на основе ЗШО, мас. %: ЗШО – 71,8; гидроксид натрия – 3; жидкое стекло – 23; 30 % раствор пероксида водорода – 2,2; вода – 9 (сверх 100) и температура отверждения – 70 °С;

– на основе породы терриконов, мас. %: порода терриконов – 71,6; гидроксид натрия – 6; жидкое стекло – 20; 30 % раствор пероксида водорода – 2,4; вода – 17 (сверх 100) и температура отверждения – 70 °С.

3. Показана роль каждого компонента сырьевой смеси. Гидроксид натрия (NaOH) активирует алюмосиликаты, содержащиеся в отходах, а также ускоряет разложение пероксида водорода (H_2O_2). Жидкое стекло (Na_2SiO_3) увеличивает скорость реакции геополимеризации, повышает щелочность среды и стабилизирует поры. Пероксид водорода используется в качестве порообразователя, причём его разложение должно быть строго синхронизировано с процессом геополимеризации.

4. Показана роль угольной составляющей в составе породы, которая ухудшает прочностные характеристики материала. Уголь не геополимеризуется и включается в структуру лишь в качестве наполнителя, скрепленного жидким стеклом. При этом присутствие угля в породе терриконов не снижает плотность и теплоизоляционные качества конечного материала.

5. Установлены ключевые физико-механические характеристики разработанных материалов:

– на основе ЗШО: кажущаяся плотность – 278 кг/м^3 , предел прочности при сжатии – $1,06 \text{ МПа}$, общая пористость – $88,06 \%$, водопоглощение – $10,52 \%$, коэффициент теплопроводности – $0,082 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, марка морозостойкости F50;

– на основе породы: кажущаяся плотность – 272 кг/м^3 , предел прочности при сжатии – $0,59 \text{ МПа}$, общая пористость – $85,85 \%$, водопоглощение – $15,36 \%$, коэффициент теплопроводности – $0,081 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, марка морозостойкости F50.

6. С помощью инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии доказано протекания процесса геополимеризации.

7. Разработан механизм получения вспененных геополимерных материалов. Этот механизм дает четкую основу для понимания того, как компоненты активирующего раствора взаимодействуют с отходами и пенообразователем во время образования вспененных геополимерных материалов.

8. На основе полученных экспериментальных результатов разработана технология получения вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной энергетики. Спроектирована технологическая схема производства вспененных геополимерных материалов. Разработанная технология позволит повысить энергоэффективность зданий и сооружений, расширить сырьевую базу строительной отрасли, утилизировать отходы, улучшить экологическую ситуацию.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на разработку технологии получения вспененных геополимерных материалов с использованием других алюмосиликатных материалов, таких как: сталеплавильные и ферроникелевые шлаки, золы от сжигания биомассы и твердых бытовых отходов, хвосты обогащения руд и тонкомолотые строительные отходы (бой керамики, стеклобой).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Putilova I.V. Current state of the coal ash handling problem in Russia and abroad, aspects of the coal ash applications in hydrogen economy / I.V. Putilova // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48, № 80. – P. 31040 – 31048.
2. Chukaeva M.A. Complex processing of high-carbon ash and slag waste / M.A. Chukaeva, V.A. Matveeva, I.P. Sverchkov // Journal of Mining Institute. – 2022. – Vol. 253. – P. 97 – 104.
3. Рябова А. В. Исследование влияния вида порообразователя на физико-механические свойства пористых геополимеров / А.В. Рябова, В.М. Курдашов, В.А. Смолий, П.О. Орловский, А.И. Старовойтов // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2024. – Т. 11. – №. 1. – С. 55 – 59.
4. Лам Т.В. Влияние добавки золошлакового отхода на свойства сульфоалюминатного портландцемента / Т.В. Лам, Н.З.Т. Лам, С.В. Самченко // Вестник МГСУ. 2019. – Т. 14, № 8 (131). – С. 991 – 1003.
5. Казьмина О.В. Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций / О.В. Казьмина, Н.А. Кузнецова, В.И. Верещагин, В.П. Казьмин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 52 – 56.
6. Брыков А.С. Бесцементные вяжущие на основе комбинации кислых и высокоосновных зол-уноса и проблема свободного СаО / А.С. Брыков, М.Е. Воронков // Цемент и его применение. – 2024. – № 1. – С. 44 – 48.
7. Taskin A. Market potential for industrial ash and slag waste in Primorsky Krai, Russia / A. Taskin, O. Elkin, D. Fedotov // E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2019. – Vol. 91. – P. 04005.
8. Bayraktar O.Y. The possibility of fly ash and blast furnace slag disposal by using these environmental wastes as substitutes in portland cement / O.Y. Bayraktar // Environmental Monitoring and Assessment. – 2019. – Vol. 191, № 9. – P. 560.
9. Cherkasova T.G. Coal waste as a raw material for obtaining rare and trace elements / T.G. Cherkasova, E.V. Cherkasova, A.V. Tikhomirova, A.A. Bobrovnikova,

A.V. Nevedrov, A.V. Papin // Bull. Kuzbass State Tech. Univ. – 2016. – Vol. 185. – P.185-188.

10. Dosmukhamedov N.K. Technology of ash and slag waste processing by chloridizing roasting / N.K. Dosmukhamedov, E.E. Zholdasbay // Metallurgist. – 2022. – Vol. 66. – №. 1. – P. 180 – 189.

11. Delitsyn L. Main ways of disposal of aluminosilicate ash of coal-power plants and environmental consequences / L. Delitsyn, O. Popel, R. Kulumbegov, M. Sulman, K. Petropavlovskii // Modern Approaches in Engineering and Natural Sciences: MAENS-2021. – 2023. – Vol. 2526. – №. 1. – P. 040041.

12. Iatsyshyn A. Mathematical approaches for determining the level of impact of ash-slag dumps of energy facilities on the environment / A. Iatsyshyn, V. Artemchuk, A. Zaporozhets, O. Popov, V. Kovach // Systems, decision and control in energy I. – Cham : Springer International Publishing, 2020. – P. 1 – 13.

13. Данакин Д. Н. Ячеистый геополимерный бетон-новый материал для экологичного строительства / Д.Н. Данакин, Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский, А.А. Веприк // Междисциплинарные подходы в материаловедении и технологии. Теория и практика. – 2015. – С. 102 – 110.

14. Кожухова Н.И. Фазообразование в геополимерных системах на основе золы-уноса Апатитской ТЭЦ / Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский, Е.В. Фомина // Строительные материалы. – 2015. – №. 12. – С. 85 – 88.

15. Yavruyan K. Estimation of chemical and mineral composition, structural features, and pre-firing technological properties of waste coal heaps for ceramic production/ K. Yavruyan, V. Kotlyar // Buildings. – 2024. – Vol. 14. – №. 7. – P. 1905.

16. Vo T.L. Coal mining wastes valorization as raw geomaterials in construction: A review with new perspectives / T.L. Vo, W. Nash, M. Del Galdo, M. Rezania, R. Crane, M.M. Nezhad, L. Ferrara // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 336. – P. 130213.

17. Голик В.И. Безотходная технология утилизации хвостов обогащения Донбасса / В.И. Голик, О.Г. Бурдзиева // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2023. – №. 3. – С. 163 – 176.

18. Башкин В.Н. Рекультивация углетвалов Донбасса с помощью биогеохимической технологии / В.Н. Башкин, Г.К. Васильева // Жизнь Земли. – 2025. – Т. 47. – №. 2. – С. 215 – 229.

19. Павлова Н.В. Шахтная порода как техногенное сырье в Донбассе: потенциал и перспективы устойчивого развития / Н.В. Павлова, А.Р. Зубов // Экологический вестник Донбасса. – 2025. – №. 16. – С. 46 – 52.

20. Голик В.И. К проблеме охраны окружающей среды российского Донбасса / В.И. Голик // Безопасность труда в промышленности. – 2022. – №. 2. – С. 32 – 38.

21. Яценко Е.А. Использование отходов твердотопливной энергетики для синтеза вспененных геополимеров / Е.А. Яценко, А.И. Изварин, С. Чаудхари, П.О. Орловский, Н.С. Васильев // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2024. – Т. 11, № 4. – С. 77 – 81.

22. Yang L. Leaching behavior and potential environmental effects of trace elements in coal gangue of an open-cast coal mine area, Inner Mongolia, China / L. Yang, J. Song, X. Bai, B. Song, R. Wang, T. Zhou, J. Jia, H. Pu // Minerals. – 2016. – Vol. 6. – №. 2. – P. 50.

23. Wang S. Estimate of sulfur, arsenic, mercury, fluorine emissions due to spontaneous combustion of coal gangue: An important part of Chinese emission inventories / S. Wang, K. Luo, X. Wang, Y. Sun // Environmental Pollution. – 2016. – Vol. 209. – P. 107 – 113.

24. Клименко Н.Н. Влияние добавки оксида кальция на свойства и структуру геополимеров строительного назначения на основе золы-уноса ТЭЦ-22 / Н.Н. Клименко, К.И. Киселева, Л.М. Делицын, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95. – №. 2. – С. 32 – 39.

25. Chuncai Z. Mobility behavior and environmental implications of trace elements associated with coal gangue: a case study at the Huainan Coalfield in China / Z. Chuncai, L. Guijian, W. Dun, F. Ting, W. Ruwei, F. Xiang // Chemosphere. – 2014. – Vol. 95. – P. 193 – 199.

26. Sun Y. Evaluating the distribution and potential ecological risks of heavy metal in coal gangue / Y. Sun, K. Xiao, X. Wang, Z. Lv, M. Mao // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – Vol. 28. – №. 15. – P. 18604 – 18615.

27. Cherkasova T.G. Study of matrix and rare elements in ash and slag waste of a thermal power plant concerning the possibility of their extraction / T.G. Cherkasova, E.V. Cherkasova, A.V. Tikhomirova, N.V. Gilyazidinova, R.V. Klyuev, N.V. Martyushev, V.Y. Skiba // *Metallurgist*. – 2022. – Vol. 65. – №. 11. – P. 1324 – 1330.

28. Lyapin A.A. Improving Road Pavement Characteristics / A.A. Lyapin, I.A. Parinov, N.I. Buravchuk, A.V. Cherpakov, O.V. Shilyaeva, O.V. Guryanova / *Springer, Cham*. – 2020. – Т. 10. – С. 978-3.

29. Choudhary J. Utilization of solid waste materials as alternative fillers in asphalt mixes: A review / J. Choudhary, B. Kumar, A. Gupta // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 234. – P. 117271.

30. Abdila S.R. Potential of soil stabilization using ground granulated blast furnace slag (GGBFS) and fly ash via geopolymerization method: A review / S.R. Abdila, M.M.A.B. Abdullah, R. Ahmad, D.D. Burduhos Nergis, S.Z.A. Rahim, M.F. Omar, Syafwandi // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – №. 1. – P. 375.

31. Брыков А.С. Вяжущие системы щелочной гидратации. Часть I / А.С. Брыков // *Цемент и его применение*. – 2021. – № 2. – С. 84 – 87.

32. Брыков А.С. Активность низкокальциевых зол-уноса в составе вяжущих фосфатного твердения / А.С. Брыков, М.Е. Воронков // *Цемент и его применение*. – 2023. – № 2. – С. 70 – 72.

33. Смольская Е.А. Свойства геополимерного цемента на основе термоактивированных глин / Е.А. Смольская, Е.Н. Потапова, И.В. Корчунов, С.П. Сивков // *Цемент и его применение*. – 2024. – №. 1. – С. 50 – 54.

34. He H. Impacts of coal fly ash on plant growth and accumulation of essential nutrients and trace elements by alfalfa (*Medicago sativa*) grown in a loessial soil / H. He, Z. Dong, Q. Peng, X. Wang, C. Fan, X. Zhang // *Journal of Environmental Management*. – 2017. – Vol. 197. – P. 428 – 439.

35. Tripathi R.C. Bulk use of pond ash for cultivation of wheat–maize–eggplant crops in sequence on a fallow land / R.C. Tripathi, R.E. Mastro, L.C. Ram // Resources, conservation and recycling. – 2009. – Vol. 54. – №. 2. – P. 134 – 139.

36. Menshov P.V. Ash and slag waste as a secondary raw material / P.V. Menshov, Y.V. Khlupin, O.I. Nalesnik, A.V. Makarovskikh // Procedia Chemistry. – 2014. – Vol. 10. – P. 184 – 191.

37. Mounanga P. Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler / P. Mounanga, M.I.A. Khokhar, R. El Hachem, A. Loukili // Materials and Structures. – 2011. – Vol. 44. – №. 2. – P. 437 – 453.

38. Калинкина Е.В. Геополимерные материалы на основе механоактивированных композиций низкокальциевой золы ТЭЦ и нефелина / Е.В. Калинкина, Е.А. Кругляк, А.Г. Иванова, А.М. Калинин // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – №. 4. – С. 175 – 180.

39. Longos Jr A. Optimization of the mix formulation of geopolymer using nickel-laterite mine waste and coal fly ash / A. Longos Jr, A.A. Tigue, I.J. Dollente, R.A. Malenab, I. Bernardo-Arugay, H. Hinode, M.A. Promentilla // Minerals. – 2020. – Vol. 10. – №. 12. – P. 1144.

40. Ferdous W. Geopolymer concrete-filled pultruded composite beams–concrete mix design and application / W. Ferdous, A. Manalo, A. Khennane, O. Kayali // Cement and Concrete Composites. – 2015. Vol. 58. – P. 1 – 13.

41. Кнотько А.В. Особенности формирования "геополимерных" алюмосиликатных материалов / А.В. Кнотько, С.С. Кравченко, В.И. Пуляев // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – №. 5. – С. 521 – 521.

42. Батуев Н.И. Использование вторичных материальных ресурсов в производстве геополимерных бетонов / Н.И. Батуев, Е.В. Калинина // Химия. Экология. Урбанистика. – 2021. – Т. 2021. – С. 226 – 229.

43. Калинин А.М. Применение механоактивации для получения геополимерных материалов на основе золоотходов сжигания угля с добавками

карбонатных минералов / А.М. Калинин, Е.В. Калинин, Е.А. Кругляк, А.Г. Иванова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – №. 4. – С. 168 – 174.

44. 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, V.M. Kurdashov, S. Chaudhary, V.A. Smoliy, N.A. Vilbitskaya // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2024. – Vol. 149. – №. 6. – P. 2537 – 2548.

45. Зайцева А.А. Перспективные теплоизоляционные материалы на основе стеклобоя и жидкого стекла / А.А. Зайцева, Е.И. Зайцева, С.В. Самченко // Техника и технология силикатов. – 2021. – Т. 28. – № 1. – С. 17 – 20.

46. Papadopoulos A.M. State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments / A.M. Papadopoulos // Energy and Buildings. – 2005. – Vol. 37. – №. 1. – P. 77 – 86.

47. Al-Homoud M.S. Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials / M.S. Al-Homoud // Building and Environment. – 2005. – Vol. 40. – №. 3. – P. 353 – 366.

48. Hu F. Hollow-structured materials for thermal insulation / F. Hu, S. Wu, Y. Sun // Advanced Materials. – 2019. – Vol. 31. – №. 38. – P. 1801001.

49. Clarke D.R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings / D.R. Clarke // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 163. – P. 67 – 74.

50. Bungău C.C. Design and operation of constructions: A healthy living environment-parametric studies and new solutions / C.C. Bungău, I.F. Prada, M. Prada, C. Bungău // Sustainability. – 2019. – Vol. 11. – №. 23. – P. 6824.

51. Liu Z. Advanced controls on energy reliability, flexibility and occupant-centric control for smart and energy-efficient buildings / Z. Liu, X. Zhang, Y. Sun, Y. Zhou // Energy and Buildings. – 2013. – Vol. 297. – P. 113436.

52. Rashidi S. Porous materials in building energy technologies – A review of the applications, modelling and experiments / S. Rashidi, J.A. Esfahani, N. Karimi // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – Vol. 91. – P. 229 – 247.

53. Халиков Д.А. Классификация теплоизоляционных материалов по функциональному назначению / Д.А. Халиков // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – №. 11-6. – С. 1287 – 1291.

54. Щербак А.С. Исследование свойств современных теплоизоляционных материалов / А.С. Щербак // *Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта*. – 2013. – №. 2 (44). – С. 136 – 143.

55. Komkov M.A. Cryogenic pipeline with short fiber basalt insulation / M.A. Komkov, Yu.V. Badanina, D.A. Potapov, A.S Novikova. // *Engineering Journal: Science and Innovation*. – 2018. – Vol. 11. – P. 14 – 15.

56. Шелковникова Т.И. Стратегический анализ и оценка рыночных перспектив материалов и изделий из пеностекла / Т.И. Шелковникова, Е.В. Баранов, Е.А. Пряженцева // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова*. – 2018. – №. 6. – С. 15 – 20.

57. Пучка О.В. Высокоэффективные теплоизоляционные материалы на основе техногенного сырья / О.В. Пучка, С.В. Сергеев, С.С. Вайсера, Н.В. Калашников // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова*. – 2013. – №. 2. – С. 51 – 55.

58. Korjenic A. Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources /A. Korjenic, V. Petránek, J. Zach, J. Hroudová // *Energy and Buildings*. – 2011. – Vol. 43. – №. 9. – P. 2518 –2523.

59. Baidzhanov D.O. Thermal insulation material based on local technogenic raw material / D.O. Baidzhanov, Z.S. Nuguzhinov, V.I. Fedorchenko, P.A. Kropachev, A.M. Rakhimov, L.A. Divak // *Glass and Ceramics*. – 2017. – Vol. 73. – №. 11. – P. 427 – 430.

60. Yatsenko E.A. Study on the curing and foaming of surfactant-modified geopolymer gels based on ash and slag waste from coal combustion / E.A. Yatsenko, S.V. Trofimov, B.M. Goltsman, W. Li, V.A. Smoliy, A.V. Ryabova, A.I. Izvarin // *Gels*. – 2023. – Vol. 10. – №. 1. – P. 19.

61. Yatsenko E.A. Recycling ash and slag waste from thermal power plants to produce foamed geopolymers / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, A.I. Izvarin, V.M. Kurdashov, V.A. Smoliy, A.V. Ryabova, L.V. Klimova // *Energies*. – 2023. – Vol. 16. – №. 22. – P. 7535.

62. Худякова Л.И. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций / Л.И. Худякова, А.В. Залуцкий, П.Л. Палеев // *XXI век. Техносферная безопасность*. – 2019. – Т. 4. – №. 3 (15). – С. 375-391.

63. Яценко Е.А. Влияние температуры отверждения на технологические свойства и структуру геополимеров на основе отходов угольной энергетики / Е.А. Яценко, А.И. Изварин, П.О. Орловский, Д.Н. Изварина // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. – 2024. – Т. 3. – С. 61 – 66.

64. Klimenko N.N. Influence of secondary carbon fiber on the mechanical behaviour and microstructure of alkali-activated granulated blast furnace slag-based composites / N.N. Klimenko, K.I. Kiseleva, K.I. Kienskaya // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2022. – Vol. 2315. – №. 1. – P. 012022

65. Ерошкина Н.А. Геополимерные строительные материалы на основе промышленных отходов: моногр. / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 128 с.

66. Borges P.H.R. Performance of blended metakaolin/blastfurnace slag alkali-activated mortars / P.H.R. Borges, N. Banthia, H.A. Alcamand, W.L. Vasconcelos, E.H. Nunes // *Cement and Concrete Composites*. – 2016. – Vol. 71. – P. 42 – 52.

67. Tchakoute H.K. Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature / H.K. Tchakoute, A. Elimbi, E. Yanne, C.N. Djangang // *Cement and Concrete Composites*. – 2013. – Vol. 38. – P. 75 – 81.

68. Cui K. Thermodynamic Simulation of Alkali-activated Processes of Tuff-Based Geopolymer / K. Cui, Z. Feng, T. Zhang, Z. Yu // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2024. – Vol. 2679. – №. 1. – P. 012014.

69. Werling N. Solubility of calcined kaolinite, montmorillonite, and illite in high molar NaOH and suitability as precursors for geopolymers / N. Werling, J. Kaltenbach,

P.G. Weidler, R. Schuhmann, F. Dehn, K. Emmerich // *Clays and Clay Minerals*. – 2022. – Vol. 70. – №. 2. – P. 270 – 289.

70. Samchenko S.V. Formation of Cellular Concrete Structures Based on Waste Glass and Liquid Glass / S.V. Samchenko, A.V. Korshunov // *Buildings*. – 2024. – Vol. 14, №. 1. – P. 17.

71. Priyadharshini P. Excavated soil waste as fine aggregate in fly ash based geopolymer mortar / P. Priyadharshini, K. Ramamurthy, R.G. Robinson // *Applied Clay Science*. – 2017. – Vol. 146. – P. 81 – 91.

72. Клименко Н.Н. Применение вторичного углеродного волокна для армирования композиционного материала на основе щелочеактивированного доменного шлака / Н.Н. Клименко, А.В. Нистратов, К.И. Киселева, Л.М. Делицын, В.Н. Сигаев // *Стекло и керамика*. – 2020. – Т. 93. – № 11. – С. 28 – 31.

73. Villaquirán-Caicedo M.A. Studying different silica sources for preparation of alternative waterglass used in preparation of binary geopolymer binders from metakaolin/boiler slag / M.A. Villaquirán-Caicedo // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 227. – P. 116621.

74. Babaev D.D. Geopolymers based on industrial waste / D.D. Babaev, V.B. Petropavlovskaya, K.S. Petropavlovskii, T.B. Novichenkova // *Third International Scientific and Practical Symposium on Materials Science and Technology (MST-III 2023)*. – SPIE, 2024. – Vol. 12986. – P. 264 – 271.

75. Almadani M. Geopolymer-based artificial aggregates: A review on methods of producing, properties, and improving techniques / M. Almadani, R.A. Razak, M.M.A.B. Abdullah, R. Mohamed // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – №. 16. – P. 5516.

76. Ma H.W. Preparation of mineral polymer from potassium feldspar wastes: an experimental study / H.W. Ma, F.K. Ling, J. Yang, G. Wang // *Earth Sci*. – 2002. – Vol. 5. – P. 576 – 583.

77. Ерошкина Н.А. Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов на основе минерально-щелочных и геополимерных вяжущих: учеб. пособие / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 156 с.

78. Manjunath R. Alkali-activated concrete systems: A state of art / R. Manjunath, M.C. Narasimhan // *New Materials in Civil Engineering*. – 2020. – P. 459 – 491.

79. Смолий В.А. Выбор активатора для синтеза вспененных геополимеров на основе отходов твердотопливной энергетики / В.А. Смолий, Д.А. Головкин, Н.А. Вильбицкая, А.И. Миргородский, А.И. Старовойтов // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2024. – Т. 11. – №. 4. – С. 82 – 87.

80. Cho Y.K. Effect of Na_2O content, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio, and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer / Y.K. Cho, S.W. Yoo, S.H. Jung, K.M. Lee, S.J. Kwon // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 145. – P. 253 – 260.

81. Дудников А.Г. Геополимерный бетон и его применение / А.Г. Дудников, М.С. Дудникова, А. Реджани // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. – 2018. – №. 1 – 2. – С. 38 – 45.

82. Самченко С.В. Комплексный отвердитель жидкого стекла для получения газобетона на основе несортированного боя технического стекла / С.В. Самченко, А.А. Зайцева // *Техника и технология силикатов*. – 2021. – Т. 28. – № 2. – С. 34 – 38.

83. Gharzouni A. Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation / A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – Vol. 410. – P. 127 – 134.

84. Abdullah M.M.A. Chemical reactions in the geopolymerisation process using fly ash-based geopolymer: A review / M.M.A. Abdullah, K. Hussin, M. Bnhussain, K.N. Ismail, M.I. Ahmad // *Aust. J. Basic Appl. Sci.* – 2011. – Vol. 5. – С. 1199 – 1203.

85. Муртазаев С.А.Ю. Геополимеры на алюмосиликатном сырье / С.А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, И.С.А. Муртазаев // *Строительство и реконструкция*. – 2025. – №. 2. – С. 94 – 107.

86. Чекмарев А.С. Получение геополимерных материалов с применением природных компонентов / А.С. Чекмарев, Д.К. Сео, Т.В. Скорина, Г.Д. Чекмарева // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15. – №. 20. – С. 50 – 55.

87. Ryabova A.V. Study of the Composition of the Activating Mixture for the Production of Foamed Geopolymer Materials / A.V. Ryabova, A.I. Izvarin, A.A. Timofeeva, L.A. Yatsenko, P.O. Orlovsky // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2024. – Vol. 400 – P. 433 – 442.

88. Yao X. Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry / X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen // *Thermochimica Acta*. – 2009. – Vol. 493. – №. 1 – 2. – C. 49 – 54.

89. Zhang Z.H. Geopolymer from kaolin in China: An overview / Z.H. Zhang, H.J. Zhu, C.H. Zhou, H. Wang // *Applied Clay Science*. – 2016. – Vol. 119. – P. 31 – 41.

90. Moutaoukil G. Effects of temperature, time and alkaline solution content on the mechanical properties of Class C fly ash-based geopolymer using Taguchi method / G. Moutaoukil, S. Alehyen, I. Sobrados, M. Fadil, M. Taibi // *Moroccan Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 14. – №. 1. – P. 61 – 76.

91. Paija N. Ground bottom ash application for conventional mortar and geopolymer paste / N. Paija, P.K. Kolay, M. Mohanty, S. Kumar // *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. – 2020. – Vol. 24. – №. 1. – P. 04019025.

92. Mohamed O. Water absorption characteristics and rate of strength development of mortar with slag-based alkali-activated binder and 25 % fly ash replacement / O. Mohamed, E. Ahmed, O. Najm, K. Al-Arife, E. Hijah // *Materials Today: Proceedings*. – 2023.

93. Mohamed O.A. Alkali-activated slag & fly ash as sustainable alternatives to OPC: Sorptivity and strength development characteristics of mortar / O.A. Mohamed, O. Najm, E. Ahmed // *Cleaner Materials*. – 2023. – Vol. 8. – P. 100188.

94. Zhang Z. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence / Z. Zhang, J.L. Provis, A. Reid, H. Wang // *Cement and concrete research*. – 2014. – Vol. 64. – P. 30 – 41.

95. Rajamma R. Alkali activation of biomass fly ash–metakaolin blends / R. Rajamma, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira // *Fuel*. – 2012. – Vol. 98. – P. 265 – 271.

96. Sharmila S. Analysis of microstructural properties and durability characteristics of geopolymer mortar / S. Sharmila, N. Natarajan, S. Dineshkumar // *Materials Today: Proceedings.* – 2023. – Vol. 93. – P. 217 – 222.

97. Novais R.M. Influence of blowing agent on the fresh-and hardened-state properties of lightweight geopolymers / R.M. Novais, G. Ascensão, L.H. Buruberri, L. Senff, J.A. Labrincha // *Materials & Design.* – 2016. – Vol. 108. – P. 551 – 559.

98. Doğan-Sağlamtimur N. The effect of alkali activation solutions with different water glass/NaOH solution ratios on geopolymer composite materials / N. Doğan-Sağlamtimur, H. Öznur Öz, A. Bilgil, T. Vural, E. Süzgeç // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2019. – Vol. 660. – №. 1. – P. 012003.

99. Görhan G. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures / G. Görhan, G. Kürklü // *Composites part b: engineering.* – 2014. – Vol. 58. – P. 371 – 377.

100. Bai C. High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant / C. Bai, P. Colombo // *Ceramics International.* – 2017. – Vol. 43. – №. 2. – P. 2267 – 2273.

101. Изварин А.И. Исследование порообразования теплоизоляционного геополимера на основе золошлаковых отходов / А.И. Изварин, Е.А. Яценко, Д.Н. Изварина // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки.* – 2024. – № 2. – С. 77 – 82.

102. Chen S. Structure of industrial sacrificial fragile cementitious foams / S. Chen, Y. Zhao, L. Jin, Q. Zeng, Z. Huang, M. Li, Y. Shi // *ACS omega.* – 2022. – Vol. 7. – №. 32. – P. 28493 – 28502.

103. Lori A. R. Chemically foamed geopolymers for 3D printing applications / A.R. Lori, R.M. Novais, G. Ascensao, F. Fernandes, N. Ranjbar, J. Spangenberg // *Cement and Concrete Composites.* – 2025. – Vol. 161. – P. 106116.

104. Haq E.U. Microwave synthesis of thermal insulating foams from coal derived bottom ash / E.U. Haq, S.K. Padmanabhan, A. Licciulli // *Fuel Processing Technology.* – 2015. – Vol. 130. – P. 263 – 267.

105. Iodis V.A. Methods of ore processing by microwave radiation / V.A. Iodis // *Non-ferrous Metals*. – 2023. – Vol. 55. – №. 2. – P. 14 – 18.

106. Рябова А.В. Выбор порообразующей добавки и ее оптимального количества для синтеза вспененных геополимеров / А.В. Рябова, В.М. Курдашов, Б.М. Гольцман, А.А. Тимофеева, В.С. Яценко // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2025. – Т. 12. – №. 1. – С. 67-72.

107. Bai C. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review / C. Bai, P. Colombo // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – №. 14. – P. 16103 – 16118.

108. Samson G. Thermomechanical performance of blended metakaolin-GGBS alkali-activated foam concrete / G. Samson, M. Cyr, X.X. Gao // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 157. – P. 982 – 993.

109. Masi G. A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers / G. Masi, W.D.A. Rickard, L. Vickers, M.C. Bignozzi, A. Van Riessen // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – №. 9. – P. 13891 – 13902.

110. Jaya N.A. Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer / N.A. Jaya, L. Yun-Ming, H. Cheng-Yong, M.M.A.B. Abdullah, K. Hussin // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 247. – P. 118641.

111. Ducman V. Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H₂O₂ as foaming agents / V. Ducman, L. Korat // *Materials characterization*. – 2016. – Vol. 113. – P. 207 – 213.

112. Yan D. A comparative study of porous geopolymers synthesized by pre-foaming and H₂O₂ foaming methods: Strength and pore structure characteristics / D. Yan, Y. Shi, Y. Zhang, W. Wang, H. Qian, S. Chen, Y. Liu, S. Ruan // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – №. 10. – P. 17807 – 17817.

113. Lach M. Determination of the influence of hydraulic additives on the foaming process and stability of the produced geopolymer foams / M. Lach, K. Plawecka, A. Bak, K Lichocka, K. Korniejenko, A. Cheng, W.T. Lin // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – №. 17. – P. 5090.

114. Su L. Mechanical properties and microstructure evaluation of fly ash-Slag geopolymer foaming materials / L. Su, G. Fu, B. Liang, Q. Sun, X. Zhang // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – №. 13. – P. 18224 – 18237.

115. Feng J. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity / J. Feng, R. Zhang, L. Gong, Y. Li, W. Cao, X. Cheng // *Materials & Design (1980-2015)*. – 2015. – Vol. 65. – P. 529 – 533.

116. Böke N. New synthesis method for the production of coal fly ash-based foamed geopolymers / N. Böke, G.D. Birch, S.M. Nyale, L.F. Petrik // *Construction and building materials*. – 2015. – Vol. 75. – P. 189 – 199.

117. Петрова С.Ю. Классификация и маркировка опасностей гидроксида калия (твердого чешуированного 95%, жидкого 54%), гипохлорита натрия (жидкого с массовой концентрацией активного хлора 190 и 170 г/л), соляной кислоты (35% раствора) / С.Ю. Петрова, Т.Н. Гомолко // *Здоровье и окружающая среда*. – 2015. – Т. 2. – №. 25. – С. 119 – 123.

118. Wattanarach S. Preparation and properties of metakaolin-based porous geopolymer formed with sodium perborate / S. Wattanarach, S. Supothina, P. Thavorniti // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2022. – Vol. 10. – №. 3. – P. 567 – 574.

119. Abdollahnejad Z. Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam / Z. Abdollahnejad, F. Pacheco-Torgal, T. Félix, W. Tahri, J.B. Aguiar // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 80. – P. 18 – 30.

120. Degefu D.M. Salient parameters affecting the performance of foamed geopolymers as sustainable insulating materials / D.M. Degefu, Z. Liao, U. Berardi, H. Doan // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 313. – P. 125400.

121. Xu F. Pore structure analysis and properties evaluations of fly ash-based geopolymer foams by chemical foaming method / F. Xu, G. Gu, W. Zhang, H. Wang, X. Huang, J. Zhu // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – №. 16. – P. 19989 – 19997.

122. Medri V. Effect of metallic Si addition on polymerization degree of in situ foamed alkali-aluminosilicates / V. Medri, E. Papa, J. Dedecek, H. Jirglova, P. Benito,

A. Vaccari, E. Landi // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – №. 7. – P. 7657 – 7668.

123. Landi E. Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity / E. Landi, V. Medri, E. Papa, J. Dedecek, P. Klein, P. Benito, A. Vaccari // *Applied Clay Science*. – 2013. – Vol. 73. – P. 56 – 64.

124. Yan S. Green synthesis of high porosity waste gangue microsphere/geopolymer composite foams via hydrogen peroxide modification / S. Yan, F. Zhang, J. Liu, B. Ren, P. He, D. Jia, J. Yang // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 227. – P. 483 – 494.

125. Kim K.W. Fast-curing geopolymer foams with an enhanced pore homogeneity derived by hydrogen peroxide and sodium dodecyl sulfate surfactant / K.W. Kim, H.M. Lim, S.Y. Yoon, H. Ko // *Minerals*. – 2022. – Vol. 12. – №. 7. – P. 821.

126. Yang T. The effects of foaming agents and modifiers on a foamed-geopolymer / T. Yang, C.C. Chou, C.C. Chien // *The 2012 World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research (ACEM'12)*. – 2012. – P. 905 – 914.

127. Korat L. The influence of the stabilizing agent SDS on porosity development in alkali-activated fly-ash based foams / L. Korat, V. Ducman // *Cement and Concrete Composites*. – 2017. – Vol. 80. – P. 168 – 174.

128. Kränzlein E., Pöllmann H., Krcmar W. Metal powders as foaming agents in fly ash based geopolymer synthesis and their impact on the structure depending on the Na/Al ratio / E. Kränzlein, H. Pöllmann, W. Krcmar // *Cement and Concrete Composites*. – 2018. – Vol. 90. – P. 161 – 168.

129. Kioupis D. Development of porous geopolymers foamed by aluminum and zinc powders / D. Kioupis, A. Zisimopoulou, S. Tsvilis, G. Kakali // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – №. 18. – P. 26280 – 26292.

130. Hajimohammadi A. Regulating the chemical foaming reaction to control the porosity of geopolymer foams / A. Hajimohammadi, T. Ngo, P. Mendis, J. Sanjayan // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 120. – P. 255 – 265.

131. Kioupis D. Synthesis and Characterization of Porous Fly Ash-Based Geopolymers Using Si as Foaming Agent / D. Kioupis, C. Kavakakis, S. Tsvilis,

G. Kakali /Advances in Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 2018. – №. 1. – P. 1942898.

132. Zhang X. Optimized pore structure and high permeability of metakaolin/fly-ash-based geopolymer foams from Al–and H₂O₂–sodium oleate foaming systems / X. Zhang, X. Zhang, X. Li, D. Tian, M. Ma, T. Wang // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – №. 13. – P. 18348 – 18360.

133. Phavongkham V. Effects of surfactant on thermo-mechanical behavior of geopolymer foam paste made with sodium perborate foaming agent / V. Phavongkham, S. Wattanasiriwech, T.W. Cheng, D. Wattanasiriwech // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 243. – P. 118282.

134. Zhao Z. Preparation and characterization of geopolymer foamed concrete based on coal gangue and slag / Z. Zhao, X. Qu, Z. Li, T. He, F. Li // Construction and Building Materials. – 2024. – Vol. 455. – P. 139187.

135. Zailani W.W.A. Effect of iron oxide (Fe₂O₃) on the properties of fly ash based geopolymer / W.W.A. Zailani, M.M.A. Abdullah, M.F. Arshad, D.D. Burduhos-Nergis, M.F.M. Tahir // IOP conference series: materials science and engineering. – 2020. – Vol. 877. – №. 1. – P. 012017.

136. Beaino S. et al. Novel foaming-agent free insulating geopolymer based on industrial fly ash and rice husk / S. Beaino, P.El. Hage, R. Sonnier, S. Seif, R. El. Hage // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – №. 2. – P. 531.

137. Патент РФ № 2843864, СПК С04В 38/00 (2025.01). Композиция на основе золы-уноса и шлака для получения теплоизоляционного геополимерного материала / Изварин А.И. № 2024135521; заявл. 27.11.2024; опубл. 21.07.2025, Бюл. № 21.

138. Изварин А.И. Влияние гидроксида натрия на свойства вспененных геополимеров на основе отходов твердотопливной энергетики / А.И. Изварин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2026. – № 1. – С. 85 – 95.

139. Патент РФ № 2828186, МПК С04В 7/28 (2006.01) С04В 38/02 (2006.01) С04В 22/04 (2006.01) С04В 28/26 (2006.01) СПК 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. № 2024109072; заявл. 04.04.2024; опубл. 07.10.2024, Бюл. № 28.

140. Патент РФ № 2802651, МПК С04В 7/28 (2006.01) С04В 38/10 (2006.01) С04В 28/26 (2006.01) С04В 111/40 (2006.01) СПК 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. № 2023108568; заявл. 05.04.2023; опубл. 30.08.2023, Бюл. № 25.

141. Xu H. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars / H. Xu, J.S.J. van Deventer // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2003. – Vol. 216. – №. 1-3. – P. 27 – 44.

142. Ma Y. The pore structure and permeability of alkali activated fly ash / Y. Ma, J. Hu, G. Ye // *Fuel*. – 2013. – Vol. 104. – P. 771 – 780.

143. Fernández-Jiménez A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator / A. Fernández-Jiménez, Á. Palomo // *Cement and concrete research*. – 2005. – Vol. 35. – №. 10. – P. 1984 – 1992.

144. Rattanasak U. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer / U. Rattanasak, P. Chindaprasirt // *Minerals Engineering*. – 2009. – Vol. 22. – №. 12. – P. 1073 – 1078.

145. Heah C.Y. Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers / C.Y. Heah, H. Kamarudin, A.M.M. Al Bakri, M. Bnhussain, M. Luqman, I.K. Nizar, C.M. Ruzaid, Y.M. Liew // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 35. – P. 912 – 922.

146. Panias D. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers / D. Panias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2007. – Vol. 301. – №. 1 – 3. – P. 246 – 254.

147. Liew Y. M. Influence of solids-to-liquid and activator ratios on calcined kaolin cement powder / Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M.M. Al Bakri, M. Binhussain, M. Luqman, I.K. Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah // *Physics Procedia*. – 2011. – Vol. 22. – P. 312 – 317.

148. Juengsuwattananon K. Correlation between initial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer / K. Juengsuwattananon, F. Winnefeld, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 226. – P. 406 – 417.

149. Siyal A.A. A comprehensive review of synthesis kinetics and formation mechanism of geopolymers / A.A. Siyal, R.M. Mohamed, R. Shamsuddin, M.B. Ridzuan // *RSC advances*. – 2024. – Vol. 14. – №. 1. – P. 446 – 462.

150. Yatsenko E.A. Influence of foaming additives on the porous structure and properties of lightweight geopolymers based on ash–slag waste / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, A.I. Izvarin, V.M. Kurdashov, A.V. Ryabova // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 443. – P. 137629.

151. Vertakova Y.V., Plotnikov V.A. The integrated approach to sustainable development: the case of energy efficiency and solid waste management / Y.V. Vertakova, V.A. Plotnikov // *International Journal of Energy Economics and Policy*. – 2019. – Vol. 9. – №. 4. – P. 194 – 201.

152. Yatsenko E.A. Oil and gas well drilling waste disposal in the Russian Arctic Zone / E.A. Yatsenko, D.N. Izvarina, A.I. Izvarin, V.A. Smolij // *Eurasian Mining*. – 2025. – №. 2. – P. 74 – 77.

153. Daneshfar M.A. A new approach in the optimal site selection of landfills for drilling cuttings from petroleum and gas fields / M.A. Daneshfar, M. Ardjmand // *Chemosphere*. – 2021. – Vol. 270. – P. 129402.

154. Ball A.S. A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings // *Waste Management & Research*. – 2012. – Vol. 30. – №. 5. – P. 457 – 473.

155. Asim N. Wastes from the petroleum industries as sustainable resource materials in construction sectors: Opportunities, limitations, and directions / N. Asim, M. Badiei, M. Torkashvand, M. Mohammad, M.A. Alghoul, S.S. Gasaymeh, K. Sopian // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 284. – P. 125459.

156. Климова Л.В. Исследование температурно-временных режимов низкотемпературного синтеза вспененных геополимеров на основе отходов твердотопливной энергетики / Л.В. Климова, В.С. Романюк, Ю.А. Бостанов, Д.С. Католиченко, О.А. Старовойтова // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2025. – Т. 12. – №. 1. – С. 73 – 79.

157. Lee W.K.W. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates / W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – №. 21. – P. 8726 – 8734.

158. Chukanov N.V. *Infrared Spectra of Mineral Species* / N.V. Chukanov. – Netherlands: Extended Library, 2014. – 1726 p.

159. Zarzycki J. Glass structure / J. Zarzycki // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1982. – Vol. 52. – №. 1 – 3. – P. 31 – 43.

160. Fernández-Jiménez A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure / A. Fernández-Jiménez, A. Palomo // *Microporous and mesoporous materials*. – 2005. – Vol. 86. – №. 1 – 3. – P. 207 – 214.

161. Khan M. I. A short review of infra-red spectroscopic studies of geopolymers / M.I. Khan, K.A. Azizli, S. Sufian, Z. Man, A.S. Khan, H. Ullah, A.A. Siyal // *Advanced Materials Research*. – 2016. – Vol. 1133. – P. 231 – 235.

162. Rüscher C.H. Weakening of alkali-activated metakaolin during aging investigated by the molybdate method and infrared absorption spectroscopy / C.H. Rüscher, E. Mielcarek, W. Lutz, A. Ritzmann, W.M. Kriven // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 93. – №. 9. – P. 2585 – 2590.

163. Rees C.A. Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging / C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – №. 15. – P. 8170 – 8179.

164. Innocenzi P. Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview / P. Innocenzi // *Journal of non-crystalline solids*. – 2003. – Vol. 316. – №. 2 – 3. – P. 309 – 319.

165. Sweet J.R. Study of sodium silicate glasses and liquids by infrared reflectance spectroscopy / J.R. Sweet, W.B. White // *Physics and Chemistry of Glasses*. – 1969. – Vol. 10. – №. 6. – P. 246.

166. Roy B.N. Infrared spectroscopy of lead and alkaline-earth aluminosilicate glasses / B.N. Roy // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73. – №. 4. – P. 846 – 855.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор)
Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области»
(ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»)

Испытательный лабораторный центр

Адрес места нахождения: 344019, г. Ростов-на-Дону, 7-я линия, 67, телефон: (863) 251-04-92, факс: (863) 251-02-06
ИНН/КПП 6167080156/616701001, ОГРН 1056167011944, ОКПО 76921470, ОКВЭД 86.90.1, КС № 0321464300000015800,
ЕКС 40102810845370000050, БИК 016015102, УФК по Ростовской области (ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» л/с 20586U63640),
ОТДЕЛЕНИЕ РОСТОВ-НА-ДОНУ БАНКА РОССИИ/УФК по Ростовской области г. Ростов-на-Дону,
Адрес места осуществления деятельности: 344019, г. Ростов-на-Дону, ул. 7-я линия, 67, литер А

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
RA.RU.510114
Дата внесения в реестр сведений об
аккредитованном лице 09.09.2016 г.

УТВЕРЖДАЮ
И.о. заведующего отделом
лабораторного обеспечения,
Руководитель ИЛЦ
ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"


«18» августа 2022 г.

Ефимова А.В.



**ПРОТОКОЛ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**

№ 22-10005-В от 18.08.2022г.

1. Наименование, место нахождения (регистрации), ИНН, ОГРН/ОГРНИП заказчика:

2. Наименование юридического лица, индивидуального предпринимателя или физического лица, у которого отбирались пробы (образцы), место нахождения (регистрации):

3. Место отбора проб (образцов), его адрес:

образец отобран заказчиком по адресу, указанному в заявлении: Новочеркасская ГРЭС, РФ, РО, г. Новочеркасск

4. Наименование образца испытаний и его характеристики:

золотшлаковая смесь с повышенным содержанием шлака

вид упаковки предприятия-изготовителя, количество продукции в упаковке:	-
вид упаковки пробы (образца):	Пакет для проб
объем, масса пробы (образца):	2,0 кг
дата изготовления (розлива):	-
объем, номер партии:	-
срок годности:	-

5. Изготовитель продукции (наименование, адрес производства, включая страну):

6. Акт отбора проб (образцов) № -

Время и дата начала и окончания отбора проб (образцов): -

Фамилия, инициалы, должность (с указанием наименования организации) проводившего отбор проб (образцов):

Время и дата доставки проб (образцов) в ИЛЦ: 11 час. 00 мин. 11.08.2022г.

Условия транспортирования пробы (образцов): автотранспортом заказчика

Условия хранения пробы (образца) до отправки в ИЛЦ: -

7. Цель проведения испытаний: Личные цели, вх. № 13-04/3520 от 11.08.2022г.

8. Дополнительные сведения:

ответственность за соблюдение процедуры отбора и доставки образца (пробы) несет: заказчик

9. Документы, устанавливающие методику отбора проб:

-

10. Документ, в соответствии с которым произведена и может быть идентифицирована продукция:

-

11. Документы, устанавливающие требования к объекту испытаний:

Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества, СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)»

Код образца (пробы): 110822P10005-B.1

Общее количество страниц: 2 Страница: 1

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

12. Сведения об оборудовании (средства измерения, испытательное оборудование, вспомогательное оборудование), которое применялось при отборе проб и проведении исследований (испытаний):

Наименование, инвентарный номер, (заводской номер), год ввода в эксплуатацию	Сведения о государственной поверке/ аттестации	
	Номер	Срок поверки/ аттестации от...до
Шкаф сушильный SNOL 67/350, 447983 (07926), 2006 г.	02с.8710/21п	от 13.10.2021 г. до 13.10.2023 г.
Весы лабораторные электронные AJ-12КСЕ, ос-72397 (BL121245009), 2012 г.	С-ВР/22-07- 2022/172453116	от 22.07.2022 г. до 21.07.2023 г.
Установка спектрометрическая МКС-01А «МУЛЬТИРАД», 471791(0904-Ар-Б-Г), 2009 г.	С-ВР/25-04- 2022/151320768	от 25.04.2022 г. до 24.04.2023 г.

13. Результаты испытаний:

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения; доверительная вероятность (при наличии в НД на МВИ)	Величина допустимого уровня; единицы измерения	НД на метод исследования

РАДИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (ИСПЫТАНИЯ):


Код: 110822Р10005-В.1

№ протокола испытаний: 22-10005-В

Дата и время начала и окончания проведения исследований (испытаний):
«12» августа 2022 г. 13 час. 00 мин. – «16» августа 2022 г. 13 час. 30 мин.

1.	Эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40	(267 ± 26) Бк/кг, P=0.95	Не более 370 Бк/кг (I класс)	ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» МИ ЦМИИ ГНМЦ «ВНИИФТРИ» «Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «ПРОГРЕСС» от 22.12.2003 г.
----	---	------------------------------	-------------------------------------	---

Результаты лабораторных испытаний распространяются на представленный образец.

Ответственный за оформление данного протокола:  зав. отд., врач-лаборант Величко Н.Г.
(подпись)

Код образца (пробы): 110822Р10005-В.1

Общее количество страниц: 2 Страница: 2

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ
ЧЕЛОВЕКА

Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения "Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области"
(ФБУЗ "ЦГиЭ в РО")

Испытательный лабораторный центр Федерального бюджетного учреждения здравоохранения "Центр гигиены и
эпидемиологии в Ростовской области"

Юридический адрес: 344019, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, 7-я линия ул, дом 67, тел.: (863) 251-04-92

e-mail: master@donses.ru

ОГРН 1056167011944 ИНН 6167080156

Адреса мест осуществления деятельности: 344019, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, 7-я линия ул, дом 67 а,
Цок.эт: 1,12,13,15,17-19,22-23а,28,35; 1эт: 1а,11-21,23-26,28,30,32-47а; 2эт: 9,11-14,16,17,19,20,22,23; 3эт: 7-20,22-25,27-
35,37-39; 4эт: 11-14,19,20,22-28,30-34; 5эт: 8-11,13-16,18,20-23,25-30,32,38,40,41, тел.: +7 (863) 251-04-92, e-mail:
master@donses.ru

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
RA.RU.510114

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий отделом - химик-эксперт,
Руководитель ИЛЦ



МП

А.В. Ефимова
А.В. Ефимова

28.11.2025



ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ 61-00/28502-25 от 28.11.2025

1. **Заказчик:** гр. Изварин Андрей Игоревич (ИНН 615022583630)
2. **Адрес регистрации:** Ростовская обл., г. Новочеркасск, пер. Воспитательный, д. 2
Адрес фактического проживания: Ростовская обл., г. Новочеркасск, пер. Воспитательный, д. 2
3. **Наименование образца испытаний, описание:** золошлаковые отходы Луганской ТЭС, количество отобранной пробы: 1,0 кг, упаковка: Одноразовый п/э пакет;
НД на продукцию: -
4. **Изготовитель:** -
Юридический адрес: -
Фактический адрес: -
Страна: -
5. **Место отбора:** гр. Изварин А.И., золоотвал ТЭС, Луганская Народная Респ., г. Счастье, ул. Гагарина, д.1-О
6. **Информация об отборе:**
Дата и время отбора: 25.11.2025 08:00
Ф.И.О., должность: гр. Изварин А. И.
Условия доставки: Автотранспорт
Дата и время доставки в ИЛЦ: 26.11.2025 15:00
Информация о плане и методе отбора: -
7. **Цель исследований, основание:** Проведение испытаний по программе Заказчика, Заявка №13-04/4941 от 25 ноября 2025 г.
8. **Дополнительные сведения:**
Образцы предоставлены Заказчиком. ИЛ (ИЛЦ) не осуществляет и не несет ответственности за стадию отбора данных образцов. Результаты относятся к предоставленному заказчиком образцу (пробе). ИЛ (ИЛЦ) не несет ответственности за информацию, предоставленную Заказчиком (пп.1-7 и п.9), за исключением даты и времени доставки в ИЛ (ИЛЦ).
9. **НД, устанавливающие требования к объекту испытаний:** СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009
10. **Код образца (пробы):** 61-00/28502-Р-25

Протокол испытаний № 61-00/28502-25 от 28.11.2025

Результаты относятся к образцам (пробам), прошедшим испытания

Настоящий протокол не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения ИЛ (ИЛЦ)

11. НД на методы исследований, подготовку проб: ГОСТ 30108-94 Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов; МВИ 40090.3Н700 Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением "Прогресс"

12. Оборудование (при необходимости):

№ п/п	Наименование, тип	Заводской номер
1	Сушильный шкаф, SNOL 67/350	07926
2	Весы лабораторные электронные, АЖ-СЕ/АЖН-СЕ	BL 121245009
3	Установки спектрометрические, МКС-01А "МУЛЬТИРАД"	0904-Ар-Б-Г

13. Условия проведения испытаний: Соответствуют нормативным требованиям

14. Результаты испытаний

№ п/п	Определяемые показатели	Единицы измерения	Результаты исследований; ± неопределенность, k=2	Величина допустимого уровня, (единицы измерения при необходимости)	НД на методы исследований
1	Удельная эффективная активность природных радионуклидов (Аэфф)	Бк/кг	301±30	Не более 370 (I класс)	МВИ 40090.3Н700, ГОСТ 30108-94
Дополнительная информация: Расширенная неопределенность для коэффициента охвата k=2 (P=0,95)					

Ответственный за оформление протокола:
программист отделения отбора, приема, регистрации,
кодирования и хранения образцов


(подпись) Н.В. Томаева

Конец протокола испытаний № 61-00/28502-25 от 28.11.2025

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ
ЧЕЛОВЕКА

Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения "Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области"
(ФБУЗ "ЦГиЭ в РО")

Испытательный лабораторный центр Федерального бюджетного учреждения здравоохранения "Центр гигиены и
эпидемиологии в Ростовской области"

Юридический адрес: 344019, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, 7-я линия ул, дом 67, тел.: (863) 251-04-92

e-mail: master@donses.ru

ОГРН 1056167011944 ИНН 6167080156

Адреса мест осуществления деятельности: 344019, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, 7-я линия ул, дом 67 а,
Цок.эт: 1,12,13,15,17-19,22-23а,28,35; 1эт: 1а,11-21,23-26,28,30,32-47а; 2эт: 9,11-14,16,17,19,20,22,23; 3эт: 7-20,22-25,27-
35,37-39; 4эт: 11-14,19,20,22-28,30-34; 5эт: 8-11,13-16,18,20-23,25-30,32,38,40,41, тел.: +7 (863) 251-04-92, e-mail:
master@donses.ru

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
RA.RU.510114

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий отделом - химик-эксперт,
Руководитель ИЛЦ



МП

А.В. Ефимова
А.В. Ефимова

28.11.2025



ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ 61-00/28500-25 от 28.11.2025

1. **Заказчик:** гр. Изварин Андрей Игоревич (ИНН 615022583630)
2. **Адрес регистрации:** Ростовская обл., г. Новочеркасск, пер. Воспитательный, д. 2
Адрес фактического проживания: Ростовская обл., г. Новочеркасск, пер. Воспитательный, д. 2
3. **Наименование образца испытаний, описание:** порода террикона шахты № 21 г. Краснодон количество отобранной пробы: 1,0 кг, упаковка: Одноразовый п/э пакет;
НД на продукцию: -
4. **Изготовитель:** -
Юридический адрес: -
Фактический адрес: -
Страна: -
5. **Место отбора:** гр. Изварин А.И. породы террикона шахты № 21 г. Краснодон, Луганская Народная Респ.,
6. **Информация об отборе:**
Дата и время отбора: 25.11.2025 10:00
Ф.И.О., должность: гр. Изварин А. И.
Условия доставки: Автотранспорт
Дата и время доставки в ИЛЦ: 26.11.2025 15:00
Информация о плане и методе отбора: -
7. **Цель исследований, основание:** Проведение испытаний по программе Заказчика, Заявка №13-04/4941 от 25 ноября 2025 г.
8. **Дополнительные сведения:**
Образцы предоставлены Заказчиком. ИЛ (ИЛЦ) не осуществляет и не несет ответственности за стадию отбора данных образцов. Результаты относятся к предоставленному заказчиком образцу (пробе). ИЛ (ИЛЦ) не несет ответственности за информацию, предоставленную Заказчиком (пп.1-7 и п.9), за исключением даты и времени доставки в ИЛ (ИЛЦ).
9. **НД, устанавливающие требования к объекту испытаний:** СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009

Протокол испытаний № 61-00/28500-25 от 28.11.2025

Результаты относятся к образцам (пробам), прошедшим испытания

Настоящий протокол не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения ИЛ (ИЛЦ)

10. Код образца (пробы): 61-00/28500-P-25

11. НД на методы исследований, подготовку проб: ГОСТ 30108-94 Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов; МВИ 40090.3Н700 Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением "Прогресс"

12. Оборудование (при необходимости):

№ п/п	Наименование, тип	Заводской номер
1	Сушильный шкаф, SNOL 67/350	07926
2	Весы лабораторные электронные, АЖ-СЕ/АЖ-СЕ	BL 121245009
3	Установки спектрометрические, МКС-01А "МУЛЬТИРАД"	0904-Ар-Б-Г

13. Условия проведения испытаний: Соответствуют нормативным требованиям

14. Результаты испытаний

<p>Место осуществления деятельности: 344019, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, 7-я линия ул, дом 67 а, Цок.эт:1,12,13,15,17-19,22-23а,28,35; 1эт:1а,11-21,23-26,28,30,32-47а; 2эт:9,11-14,16,17,19,20,22,23; 3эт:7-20,22-25,27-35,37-39; 4эт:11-14,19,20,22-28,30-34; 5эт:8-11,13-16,18,20-23,25-30,32,38,40,41 Лаборатория физических факторов неионизирующей и ионизирующей природы Образец поступил 26.11.2025 15:20 дата начала испытаний 26.11.2025 15:20, дата окончания испытаний 27.11.2025 11:06</p>					
№ п/п	Определяемые показатели	Единицы измерения	Результаты исследований; ± неопределенность, k=2	Величина допустимого уровня, (единицы измерения при необходимости)	НД на методы исследований
1	Удельная эффективная активность природных радионуклидов (Аэфф)	Бк/кг	240±24	Не более 370 (I класс)	МВИ 40090.3Н700, ГОСТ 30108-94
Дополнительная информация: Расширенная неопределенность для коэффициента охвата k=2 (P=0,95)					

Ответственный за оформление протокола:
программист отделения отбора, приема, регистрации,
кодирования и хранения образцов


(подпись) Н.В. Томаева

Конец протокола испытаний № 61-00/28500-25 от 28.11.2025

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор)
Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области»
(ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»)

Испытательный лабораторный центр

Адрес места нахождения: 344019, г. Ростов-на-Дону, 7-я линия, 67, телефон: (863) 251-04-92, факс: (863) 251-02-06
ИНН/КПП 6167080156/616701001, ОГРН 1056167011944, ОКПО 76921470, ОКВЭД 86.90.1, КС № 0321464300000015800,
ЕКС 40102810845370000050, БИК 016015102, УФК по Ростовской области (ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» л/с 20586U63640),
ОТДЕЛЕНИЕ РОСТОВ-НА-ДОНУ БАНКА РОССИИ/УФК по Ростовской области г. Ростов-на-Дону,
Адрес места осуществления деятельности: 344019, г. Ростов-на-Дону, ул. 7-я линия, 67, литер А

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
RA.RU.510114
Дата внесения в реестр сведений об
аккредитованном лице 09.09.2016 г.

УТВЕРЖДАЮ
И.о. заведующего отделом
лабораторного обеспечения,
Руководитель ИЛЦ
ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

Ефимова А.В.
«19» августа 2022 г.

Ефимова А.В.



ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

№ 22-10011-В от 19.08.2022г.

1. Наименование, место нахождения (регистрации), ИНН, ОГРН/ОГРНИП заказчика:
2. Наименование юридического лица, индивидуального предпринимателя или физического лица, у которого отбирались пробы (образцы), место нахождения (регистрации):
3. Место отбора проб (образцов), его адрес:
образец отобран заказчиком по адресу, указанному в заявлении: террикон № 1, РФ, Ростовская область, г. Новошахтинск
4. Наименование образца испытаний и его характеристики:
Обломочная порода
вид упаковки предприятия-изготовителя, количество продукции в упаковке: -
вид упаковки пробы (образца): Пакет для проб
объем, масса пробы (образца): 2,0 кг объем, номер партии: -
дата изготовления (розлива): - срок годности: -
5. Изготовитель продукции (наименование, адрес производства, включая страну):
6. Акт отбора проб (образцов) № -
Время и дата начала и окончания отбора проб (образцов): -
Фамилия, инициалы, должность (с указанием наименования организации) проводившего отбор проб (образцов): -
Время и дата доставки проб (образцов) в ИЛЦ: 11 час. 00 мин. 11.08.2022г.
Условия транспортирования пробы (образцов): автотранспортом заказчика
Условия хранения пробы (образца) до отправки в ИЛЦ: -
7. Цель проведения испытаний: Личные цели, вх. № 13-04/3521 от 11.08.2022г.
8. Дополнительные сведения:
ответственность за соблюдение процедуры отбора и доставки образца (пробы) несет: заказчик
9. Документы, устанавливающие методику отбора проб:
-
10. Документ, в соответствии с которым произведена и может быть идентифицирована продукция:
-
11. Документы, устанавливающие требования к объекту испытаний:
Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества, СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)"

Код образца (пробы): 110822P10011-В.1

Общее количество страниц: 2 Страница: 1

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

12. Сведения об оборудовании (средства измерения, испытательное оборудование, вспомогательное оборудование), которое применялось при отборе проб и проведении исследований (испытаний):

Наименование, инвентарный номер, (заводской номер), год ввода в эксплуатацию	Сведения о государственной поверке/ аттестации	
	Номер	Срок поверки/ аттестации от...до
Шкаф сушильный SNOL 67/350, 447983 (07926), 2006 г.	02с.8710/21п	от 13.10.2021 г. до 13.10.2023 г.
Весы лабораторные электронные АЛ-12КСЕ, ос-72397 (BL121245009), 2012 г.	С-ВР/22-07- 2022/172453116	от 22.07.2022 г. до 21.07.2023 г.
Установка спектрометрическая МКС-01А «МУЛЬТИРАД», 471791(0904-Ар-Б-Г), 2009 г.	С-ВР/25-04- 2022/151320768	от 25.04.2022 г. до 24.04.2023 г.

13. Результаты испытаний:

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения; доверительная вероятность (при наличии в НД на МВИ)	Величина допустимого уровня; единицы измерения	НД на метод исследования

РАДИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (ИСПЫТАНИЯ):

Код: 110822P10011-B.1

№ протокола испытаний: 22-10011-B

Дата и время начала и окончания проведения исследований (испытаний):
«12» августа 2022 г. 13 час. 00 мин. – «17» августа 2022 г. 13 час. 00 мин.

1.	Эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40	(165 ± 18) Бк/кг, P=0.95	Не более 370 Бк/кг (I класс)	ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» МИ ЦМИИ ГНМЦ «ВНИИФТРИ» «Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «ПРОГРЕСС» от 22.12.2003 г.
----	---	--------------------------	-------------------------------------	---

Результаты лабораторных испытаний распространяются на представленный образец.

Ответственный за оформление данного протокола: _____ зав. отд., врач-лаборант Величко Н.Г.


(подпись)



Код образца (пробы): 110822P10011-B.1

Общее количество страниц: 2 Страница: 2

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области»
Аккредитованный испытательный лабораторный центр

Адрес места нахождения: ул. 7-я линия, 67, г. Ростов-на-Дону, 344019
ИНН/КПП 6167080156/616701001, ОКПО 76921470, ОКВЭД 85.14.5, р/сч №40501810260152000001 БИК 046015001 УФК по Ростовской области (ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» д/с 20586U63640) Отделение по Ростовской области Южного главного управления Центрального банка Российской Федерации (г. Ростов-на-Дону) Телефон: (863) 251-04-92, факс: (863) 251-02-06
Адрес места осуществления деятельности в области аккредитации: ул. 7-я линия, 67, литер. А, г. Ростов-на-Дону, 344019

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
RA.RU.510114
Дата внесения в реестр сведений об
аккредитованном лице
09.09.2016 г.



**ПРОТОКОЛ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**

№ 9508-В от 04.09.2020г.

1. Наименование, место нахождения (регистрации), ИНН, ОГРН/ОГРНИП заказчика:
2. Наименование юридического лица, индивидуального предпринимателя или физического лица, у которого отобраны пробы (образцы), место нахождения (регистрации):
3. Место отбора проб (образцов), его адрес:
образец отобран заказчиком по адресу, указанному в заявлении: Морозовское месторождение Краснодарского края
4. Объект испытаний и его характеристика:
Буровой шлам Морозовского месторождения
дата изготовления:
5. Изготовитель продукции (наименование, адрес производства, включая страну):
6. Акт отбора проб (образцов) № -
Время и дата отбора проб (образцов): -
Фамилия, инициалы, должность (с указанием наименования организации) проводившего отбор проб (образцов):
образец доставлен заказчиком
Время и дата доставки проб (образцов) в ИЛЦ: 12 час. 00 мин. 17.08.2020г.
Условия транспортирования пробы (образцов): автотранспортом
Условия хранения пробы (образца) до отправки в ИЛЦ: -
Отклонения от процедуры отбора проб: -
7. Цель проведения испытаний: Личные цели, заявление № 01-11/3311 от 17.08.2020г.
8. Дополнительные сведения: ответственность за соблюдение процедуры отбора и доставки несет заказчик
9. Документы, устанавливающие методику отбора проб:
10. Документ, в соответствии с которым произведена и может быть идентифицирована продукция:
11. Документы, устанавливающие требования к объекту испытаний:
Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II. Раздел 11. Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества. СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)"

Код образца (пробы): 17082019508-В.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 1

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»

12. Сведения об оборудовании, которое применялось при отборе проб и проведении испытаний:

Наименование, инвентарный номер, (заводской номер), год ввода в эксплуатацию	Сведения о государственной поверке/аттестации	
	Номер	Срок поверки/ аттестации от...до
Шкаф сушильный SNOL 67/350, 447983 (07926), 2006 г.	03р.6245/20п	от 14.01.2020 г. до 14.01.2022 г.
Весы лабораторные электронные AJ-12КСЕ, ос-72397 (BL121245009), 2012 г.	03.070834.20	от 28.07.2020 г. до 27.07.2021 г.
Установка спектрометрическая МКС-01А «МУЛЬТИРАД», 471791(0904-Ар-Б-Г), 2009 г.	08.022567.20	от 24.04.2020 г. до 23.04.2021 г.

Код образца (пробы): 170820P9508-B.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 2

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ» в РО»

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований; единицы измерения; доверительная вероятность (при наличии в ИД на МВИ)	Величина допустимого уровня; единицы измерения	ИД на метод исследования
-------	-------------------------	---	--	--------------------------

Радиологические исследования:


Образец поступил: 12 час. 00 мин. 17.08.2020г. Код: 170820P9508-B.1
 № протокола испытаний: 9508-B

Дата окончания проведения исследований: 31.08.2020 г.

1.	Эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40	(89 ± 14) Бк/кг, $P=0.95$	Не более 370 Бк/кг (I класс)	ГОСТ 30108-94 МИ ЦМИИ ГНМЦ «ВНИИФТРИ» от 22.12.2003 г.
----	--	-------------------------------	------------------------------	--

Результаты лабораторных испытаний распространяются на представленный образец.

Ответственный за оформление данного протокола:  Величко Н.Г.
(подпись)

Зав. Руководитель испытательного лабораторного центра:  Кутьев И.П.
(подпись) *Кутьева И.В.*

Код образца (пробы): 170820P9508-B.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 3

Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГЭ» в РО»

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ
ЧЕЛОВЕКА

Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения "Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области"
(ФБУЗ "ЦГиЭ в РО")

Испытательный лабораторный центр Федерального бюджетного учреждения здравоохранения "Центр гигиены и
эпидемиологии в Ростовской области"

Юридический адрес: 344019, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, 7-я линия ул, дом 67, тел.: (863) 251-04-92

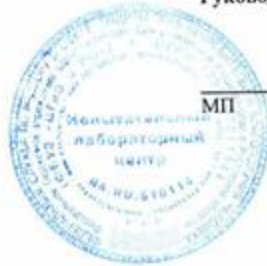
e-mail: master@donses.ru

ОГРН 1056167011944 ИНН 6167080156

Адреса мест осуществления деятельности: 344019, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, 7-я линия ул, дом 67 а,
Цок.эт:1,12,13,15,17-19,22-23а,28,35; 1эт:1а,11-21,23-26,28,30,32-47а; 2эт:9,11-14,16,17,19,20,22,23; 3эт:7-20,22-25,27-
35,37-39; 4эт:11-14,19,20,22-28,30-34; 5эт:8-11,13-16,18,20-23,25-30,32,38,40,41, тел.: +7 (863) 251-04-92, e-mail:
master@donses.ru

Уникальный номер записи об аккредитации
в реестре аккредитованных лиц
RA.RU.510114

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий отделом - химик-эксперт,
Руководитель ИЛЦ



М.П.

А.В. Ефимова
А.В. Ефимова
06.02.2025



ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ 61-00/01602-25 от 06.02.2025

1. Заказчик:

2. Адрес регистрации:

3. Наименование образца испытаний, описание: отходы бурения-буровой шлам, упаковка: Одноразовый п/з пакет;
НД на продукцию: -

4. Изготовитель:

5. Место отбора: скважина расположенная по адресу: Ямало-Ненецкий АО, Пуровский район, Комсомольское
месторождение

6. Информация об отборе:

Дата и время отбора: 15.12.2024 14:00 - 14:30

Условия доставки: Автотранспорт

Дата и время доставки в ИЛЦ: 03.02.2025 13:00

Информация о плане и методе отбора: -

7. Цель исследований, основание: Проведение испытаний по программе Заказчика, Заявка №13-04/262 от 28 января
2025 г.

8. Дополнительные сведения:

Образцы предоставлены Заказчиком. ИЛ (ИЛЦ) не осуществляет и не несет ответственности за стадию отбора
данных образцов. Результаты относятся к предоставленному заказчиком образцу (пробе). ИЛ (ИЛЦ) не несет
ответственности за информацию, предоставленную Заказчиком (пп.1-7 и п.9), за исключением даты и времени
доставки в ИЛ (ИЛЦ).

9. НД, устанавливающие требования к объекту испытаний: Решение Комиссии Таможенного союза от 28.05.2010 N
299 Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащей
санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)

10. Код образца (пробы): 61-00/01602-P-25

Протокол испытаний № 61-00/01602-25 от 06.02.2025

Результаты относятся к образцам (пробам), прошедшим испытания

Настоящий протокол не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения ИЛ (ИЛЦ)

11. НД на методы исследований, подготовку проб: ГОСТ 30108-94 Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов; МВИ 40090.3Н700 от 22.12.2003 Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением "Прогресс"


12. Оборудование (при необходимости):

№ п/п	Наименование, тип	Заводской номер
1	Весы лабораторные электронные, АЖ-СЕ/АЖН-СЕ	BL 121245009
2	Сушильный шкаф, SNOL 67/350	07926
3	Установки спектрометрические, МКС-01А "МУЛЬТИРАД"	0904-Ар-Б-Г

13. Условия проведения испытаний: Соответствуют нормативным требованиям

14. Результаты испытаний

Место осуществления деятельности: 344019, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, 7-я линия ул, дом 67 а, Цок.эт: 1,12,13,15,17-19,22-23а,28,35; 1эт: 1а,11-21,23-26,28,30,32-47а; 2эт: 9,11-14,16,17,19,20,22,23; 3эт: 7-20,22-25,27-35,37-39; 4эт: 11-14,19,20,22-28,30-34; 5эт: 8-11,13-16,18,20-23,25-30,32,38,40,41 Лаборатория физических факторов неионизирующей и ионизирующей природы Образец поступил 03.02.2025 13:20 дата начала испытаний 03.02.2025 13:20, дата окончания испытаний 05.02.2025 14:06					
№ п/п	Определяемые показатели	Единицы измерения	Результаты исследований; ± неопределенность, k=2	Величина допустимого уровня; единицы измерения при необходимости)	НД на методы исследований
1	Удельная эффективная активность природных радионуклидов (Аэфф) (I класс)	Бк/кг	191±27	Не более 370	МВИ 40090.3Н700 от 22.12.2003, ГОСТ 30108-94
Дополнительная информация: Расширенная неопределенность для коэффициента охвата k=2 (P=0,95)					

Ответственный за оформление протокола:
программист отделения отбора, приема,
регистрации, кодирования и хранения образцов  Л.П. Карпцова
(подпись)

Конец протокола испытаний № 61-00/01602-25 от 06.02.2025

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УТВЕРЖДАЮ
 Директор ООО «Тандем ВП»
 Волков В.Н.
 «10» 01 2026 г.



АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний вспененных геополимерных материалов,
 разработанных в рамках диссертационной работы
 Изварина Андрея Игоревича

Мы, нижеподписавшиеся, представители завода ООО «Тандем ВП» директор Волков Виктор Николаевич, директор по развитию Небежко Юрий Иванович., с одной стороны, и представители кафедры «Общая химия и технология силикатов» ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова» д.т.н., профессор, заф. кафедрой Яценко Е.А. и аспирант Изварин А.И., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что разработанные в ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова» в рамках кандидатской диссертации Изварина А.И. вспененные геополимерные материалы прошли промышленные испытания в условиях завода ООО «Тандем ВП».

Для получения блоков вспененного геополимерного материала были использованы разработанные Извариным А.И. параметры: 1) состав смеси, мас. %: золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС – 71,8; гидроксид натрия – 3; жидкое стекло – 23; 30 %-ый раствор пероксида водорода – 2,2; вода – 9 (сверх 100); 2) режим отверждения: выдержка при 70 °С в течение 8 часов.

Испытания проводились соответствии с требованиями следующих государственных стандартов:

– ГОСТ EN 1602-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения кажущейся плотности»;

– ГОСТ EN 826-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Методы определения характеристик сжатия» с использованием гидравлического пресса П-125;

– ГОСТ 7076-99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме» с использованием измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 «100».

Результаты испытаний показали, что полученная продукция обладает свойствами: плотность 278 кг/м³, предел прочности при сжатии 1,06 МПа, коэффициент теплопроводности 0,082 Вт/(м·К).

По результатам испытаний разработанные вспененные геополимерные материалы являются перспективными и технология их получения рекомендуется к внедрению на ООО «Тандем ВП».

Представители ООО «Тандем ВП»:

директор _____ Волков В.Н.

директор по развитию _____ Небежко Ю.И.

Представители кафедры «Общая химия и технология силикатов» ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова»:

д.т.н., профессор, заф. кафедрой _____ Яценко Е.А.

аспирант _____ Изварин А.И.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебно-методической
работе ЮРГПУ (НПИ)

Овчинников П.В.

2026 г.



АКТ

внедрения в учебный процесс результатов диссертационной работы Изварина Андрея Игоревича «Разработка ресурсосберегающей технологии вспененных геоплимерных материалов на основе отходов угольной энергетики Донбасса»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе заведующей кафедрой «Общая химия и технология силикатов», д.т.н., профессора Е.А. Яценко, профессора кафедры «Общая химия и технология силикатов», д.х.н., профессора В.М. Таланова, доцента кафедры «Общая химия и технология силикатов», к.т.н., доцента А.В. Рябовой, составила настоящий акт о том, что результаты исследований диссертационной работы Изварина А.И. на соискание ученой степени кандидата технических наук внедрены и успешно используются в учебном процессе при подготовке студентов специальности 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» в проведении лекционных, научно-исследовательских и лабораторных работ по дисциплине «Химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

Зав. кафедрой «Общая химия и
технология силикатов» д.т.н., профессор

Е.А. Яценко

Профессор кафедры «Общая химия и
технология силикатов» д.х.н., профессор

В.М. Таланов

Доцент кафедры «Общая химия и
технология силикатов» к.т.н., доцент

А.В. Рябова