

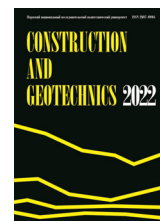


пермский
политех

CONSTRUCTION AND GEOTECHNICS

Т. 14, № 4, 2023

<http://vestnik.pstu.ru/arhit/about/inf/>



DOI: 10.15593/2224-9826/2023.4.02

УДК 691.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПЕНОСТЕКЛА РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ: ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ

С.В. Федосов¹, М.О. Баканов², И.С. Грушко³, В.А. Бычинский⁴

¹Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Российская Федерация

²Ивановская пожарно-спасательная академия Государственной противопожарной службы МЧС России, Иваново, Российская Федерация

³Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, Новочеркасск, Российская Федерация

⁴Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Российская Федерация

О СТАТЬЕ

Получена: 07 Июля 2023
Одобрена: 20 Сентября 2023
Принята к публикации:
10 ноября 2023

Ключевые слова:

пеностекло, физико-химическое моделирование, кристаллическая фаза, энергия Гиббса, рентгенофазовый анализ.

АННОТАЦИЯ

Для достижения эффективной теплоизоляции ограждающих конструкций необходимо повышение сопротивления теплопередаче путем применения передовых теплоизоляционных материалов. Перспективным теплоизоляционным материалом является пеностекло, которое обладает низким коэффициентом теплопроводности, высокой механической прочностью, морозоустойчивостью и низкой плотностью. Физические свойства пеностекла определяются строением его макро- и микроструктуры, которые зависят от температурного режима синтеза и компонентов состава. В работе осуществлен выбор оптимальных составов пеностекла для корректного сравнения, разработана физико-химическая модель, определен качественный и количественный фазовый состав образцов пеностекла с применением метода рентгенофазового анализа для верификации полученных результатов. На основании выполненных расчетов состава фаз и компонентов, которые образуются при синтезе различных модификаций пеностекла, проведено определение возможных фаз с использованием физико-химических моделей и методов минимизации термодинамических потенциалов. Эти методы позволяют определить равновесный состав гетерогенной системы и термодинамические параметры процессов. Достоверность модели подтверждена результатами рентгенофазового анализа, который показал наличие фаз, полученных путем расчета. Научная новизна исследования заключается в определении особенностей формирования кристаллических фаз при синтезе пеностекла с учетом температурно-временных условий и состава. Исследование показало, что на формирование минерального состава пеностекла в рассматриваемых модификациях существенное влияние оказывают $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и природный мел. Дополнительно микропримеси влияют на образование новых алюмосиликатных фаз и перераспределение основных химических элементов между минеральными компонентами пеностекла. Это также приводит к изменениям плотности и состава аморфных фаз. Разработана эффективная модель с использованием метода минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса, получены численные значения количества вероятных фаз и компонентов, образующихся в ходе синтеза пеностеклового материала.

© Федосов Сергей Викторович – доктор технических наук, академик Российской академии архитектуры и строительных наук, профессор, e-mail: fedosov-academic53@mail.ru.

Баканов Максим Олегович – доктор технических наук, советник Российской академии архитектуры и строительных наук, доцент, e-mail: mask-13@mail.ru.

Грушко Ирина Сергеевна – кандидат технических наук, e-mail: grushkois@gmail.com.

Бычинский Валерий Алексеевич – кандидат технических наук, доцент, e-mail: val@igc.irk.ru.

Sergey V. Fedosov – Doctor of Technical Sciences, Academician of the Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Professor, e-mail: academic53@mail.ru.

Maksim O. Bakanov – Doctor of Technical Sciences, Advisor to the Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Associate Professor, e-mail: mask-13@mail.ru.

Irina S. Grushko – Ph. D. in Technical Sciences, e-mail: grushkois@gmail.com.

Valery A. Bychinskii – Ph. D. in Technical Sciences, Associate Professor, e-mail: val@igc.irk.ru.



Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

MODELING OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES IN THE SYNTHESIS OF FOAM GLASS OF VARIOUS MODIFICATIONS: PHASE ANALYSIS AND PREDICTION OF PROPERTIES

S.V. Fedosov¹, M.O. Bakanov², I.S. Grushko³, V.A. Bychinskii⁴

¹National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russian Federation

²Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Ivanovo, Russian Federation

³Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russian Federation

⁴Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 07 July 2023
Approved: 20 September 2023
Accepted for publication:
10 November 2023

Keywords:

foam glass, physical and chemical modeling, crystalline phase, Gibbs energy, X-ray phase analysis.

ABSTRACT

To achieve effective thermal insulation of enclosing structures, it is necessary to increase the resistance to heat transfer through the use of advanced thermal insulation materials. A promising heat-insulating material is foam glass, which has a low thermal conductivity, high mechanical strength, frost resistance and low density. The physical properties of foam glass are determined by the structure of its macro- and microstructure, which depend on the temperature regime of synthesis and composition components. In the work, the choice of the optimal compositions of foam glass for correct comparison was carried out, a physicochemical model was developed, the qualitative and quantitative phase composition of foam glass samples was determined using the method of X-ray phase analysis to verify the results obtained. Based on the performed calculations of the composition of phases and components that are formed during the synthesis of various modifications of foam glass, the possible phases were determined using physicochemical models and methods for minimizing thermodynamic potentials. These methods make it possible to determine the equilibrium composition of a heterogeneous system and the thermodynamic parameters of processes. The reliability of the model is confirmed by the results of X-ray phase analysis, which showed the presence of phases obtained by calculation. The scientific novelty of the study lies in determining the features of the formation of crystalline phases during the synthesis of foam glass, taking into account the temperature-time conditions and composition. The study showed that the formation of the mineral composition of foam glass in the considered modifications is significantly affected by $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and natural chalk. Additionally, microimpurities affect the formation of new aluminosilicate phases and the redistribution of the main chemical elements between the mineral components of foam glass. This also leads to changes in the density and composition of amorphous phases. An efficient model has been developed using the Gibbs isobaric-isothermal potential minimization method, numerical values of the number of probable phases and components formed during the synthesis of foam glass material have been obtained.

Введение

В качестве основного элемента в решении проблемы теплопотерь в больших городах строительный комплекс играет существенную роль. Одним из основных векторов для достижения эффективной теплоизоляции ограждающих конструкций является повышение сопротивления теплопередаче путем применения передовых теплоизоляционных материалов [1, 2]. Теплоизоляционный материал, такой как пеностекло, обладает низким коэффициентом теплопроводности, высокой механической прочностью, морозоустойчивостью, низкой плотностью, экологической безопасностью [3–5].

Уровень организации современных производств предполагает необходимость проведения детального анализа физических и физико-химических параметров технологического процесса с использованием методов математического моделирования [6]. Физические свойства пеностекла определяются его макро- и микроструктурами, которые могут быть регулированы путем изменения температурного режима синтеза и модификации состава путем добавления различных компонентов [7]. Включение технологических добавок в сырьевую смесь пеностекла будет определено и обосновано на основе результатов термодинамических исследований, учитывая требования, предъявляемые к строительным материалам данного рода.

Целью данного научного исследования является проведение расчета вероятных фаз и компонентов шихты с целью синтеза пеностекла. Для успешной реализации данной цели необходимо осуществить выбор оптимальных составов пеностекла для корректного сравнения, разработать физико-химическую модель, определить качественный и количественный фазовый состав образцов пеностекла с применением метода рентгенофазового анализа для верификации полученных результатов.

Для проведения анализа образования вероятных фаз в гетерогенной системе и определения условий процесса (P , T) применяется метод минимизации термодинамических потенциалов. С использованием данного метода становится возможным производить расчет кинетики и динамики процессов теплопереноса в строительных изделиях элементов конструкций. Такой подход позволяет получить информацию о равновесных составах и структурах системы путем анализа взаимодействия различных фаз, а также провести соответствующие оценки и прогнозы [8].

В данном исследовании проведен анализ различных шихтовых составов с целью определения последовательности формирования кристаллических фаз при синтезе пеностекла, учитывая температурно-временные условия и состав. Базовый состав, считаемый нулевым, содержит только основные компоненты и не включает инициаторы кристаллизации и модификаторы. В этом составе кристаллизация может происходить только на основе кристаллических фаз, присутствующих в исходном сырье. Количество дополнительных компонентов, таких как инициаторы кристаллизации и модификаторы, составляет четыре. Это позволяет определить, какие кристаллические фазы могут сформироваться исключительно на основе исходного сырья. Добавление инициаторов кристаллизации и модификаторов в другие составы позволяет изучить их влияние на процесс кристаллизации. Сравнение результатов с нулевым составом позволяет определить, как эти добавки влияют на образование кристаллической фазы в аморфной структуре материала. Для достижения данной цели использованы компьютерные методы физико-химического моделирования. Результаты анализа значительно расширили понимание механизмов формирования кристаллической структуры пеностекла. Полученные данные позволяют оптимизировать процессы синтеза пеностекла путем оптимизации состава и параметров технологического режима, что заметно повышает эффективность и качество производимого продукта.

Научная новизна данного исследования заключается в определении особенностей формирования кристаллических фаз при синтезе пеностекла с учетом температурно-временных условий и состава. Исследование включает в себя анализ фундаментальных физико-химических взаимодействий, которые описывают процессы синтеза пеностекла. Полученные результаты определяют новые научные и практические знания в понимании особенностей формирования кристаллических фаз при синтезе пеностекла с учетом температурно-временных условий и состава. В рамках исследования также осуществлено глубокое изучение физико-химических взаимодействий, которые играют решающую роль в процессе синтеза пеностекла. Результаты данного исследования дополняют и раскрывают фундаментальные аспекты физико-химических процессов, связанных с синтезом пеностекла, и открывают новые перспективы для оптимизации технологических параметров и состава сырья для достижения желаемых свойств продукта.

В настоящее время физико-химическое моделирование является широко применяемым методом для изучения химико-технологических и экологических ресурсосберегающих процессов [9–13]. Такой подход позволяет точно предсказать физико-химические процессы, происходящие в системе, анализировать структуру и свойства полученных материалов, а

также оптимизировать параметры процесса для достижения требуемых результатов. Анализ физических процессов и химических реакций, происходящих при синтезе пеностекла – теплоизоляционного строительного материала, выполнен с помощью физико-химического моделирования в программном комплексе «Селектор-С» [8]. В математической модели применен метод определения глобального минимума термодинамического потенциала (энергии Гиббса) системы с учетом массовых балансов и неотрицательности мольных количеств компонентов [14]. Данная компьютерная модель позволяет определить минеральный парагенезис в зависимости от химического состава системы и других факторов, определяющих термодинамическое равновесие.

Экспериментальная часть

Формирование физико-химической модели начинается с создания качественной химической модели процесса, которая включает в себя теоретическую базу по химии и физике, конкретные экспериментальные данные и область описания, включающую как весь процесс в целом, так и его отдельные явления. Пеностекло, согласно требованиям ГОСТ 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений. Технические условия», должно обладать низким коэффициентом теплопроводности, высокой механической прочностью, низкой плотностью. Обеспечение эксплуатационных параметров достигается регулированием состава и технологическим режимом. Минимальный состав компонентов сырья при производстве пеностекла включает стеклобой и газообразователи. Газообразователи обеспечивают формирование пор и снижение коэффициента теплопроводности. Для снижения стоимости зачастую используют дополнительные компоненты, способные частично заменить стеклобой. К таковым могут относиться, например, золошлаковые отходы тепловых электростанций (ТЭС). Золошлаковые отходы представляют собой многокомпонентные системы, содержащие значительное количество различных оксидов. Повышение прочности может быть обеспечено кристаллическими включениями, для чего в состав пеностекла вводят инициаторы кристаллизации для образования центров кристаллизации и их последующего роста [15]. Технология подразумевает нагрев на первых стадиях, когда происходят физико-химические превращения компонентов. Оценить поведение многокомпонентной системы, включающей в себя более 15 оксидов, а также спрогнозировать структуру конечного продукта при таких условиях затруднительно. Физико-химическое моделирование позволяет рассчитать в заданных точках, соответствующих температурам, образование кристаллических фаз и их устойчивость. Решение данной задачи возможно на основании законов термодинамики для гетерогенных мультисистем [16].

Знание фактических условий определяет постановку задачи моделирования и применимость теоретической модели, которая включает тип процесса (растворение, испарение, сублимация, перекристаллизация, плавление). Устанавливаются граничные условия, такие как общий химический состав, температура и давление, в виде интервалов, в которых производится расчет равновесия. Затем выбирается список фаз и компонентов, которые могут образоваться при данных условиях, и устанавливаются ограничения на кинетику и термодинамику процесса для более точного описания, выраженные в количестве вещества, вступившего в реакцию за единицу времени.

Приведем отдельные выкладки, которые в дальнейшем будут использоваться при корректировке и оценке термодинамических свойств индивидуальных веществ, а также формулирования критериев подобия моделей термических процессов.

Мультисистема будет находиться в равновесии, когда ее функция свободной энергии принимает минимальное значение. В работе [8] для моделирования термических процессов предложено вместо суммарной свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) системы G использовать нормализованную (приведенную) величину $G(x)$, представляющую собой эмпирическую функцию, заменяющую неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала:

$$G(x) = \sum_{j \in L} c_j x_j + \sum_{j \in l_\alpha} x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} - \sum_{j \in S_w^o} x_j \ln \frac{x_{j_w}}{X_\alpha}, \quad \alpha \in \Phi. \quad (1)$$

В формуле (1) $G(x) = G / (RT)$, G – свободная энергия Гиббса системы (изобарно-изотермический потенциал), Дж; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(К·моль); T – температура, К; x – вектор числа молей зависимых компонентов в системе; x_j – число молей j -го зависимого компонента; l_α – подмножество зависимых компонентов с индексами j в фазе α ; $X_\alpha = \sum_{j \in l_\alpha} x_j$ – число молей зависимых компонентов в фазе α ; Φ – множе-

ство индексов α , обозначающих фазы; x_{j_w} – число молей растворителя (воды); S_w^o – подмножество индексов j , обозначающих зависимые компоненты в водной фазе без растворителя (воды); c_j – нормализованная эмпирическая функция свободной энергии j -го зависимого компонента с учетом коэффициента активности (фугитивности) и давления:

$$c_j = \begin{cases} \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j; & j \in L \setminus (S_g \cap S_w^o); \\ \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j + \ln P; & j \in S_g; \\ \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j + \ln 55,51; & j \in S_w^o; \end{cases} \quad (2)$$

здесь j – индекс для зависимого компонента; g_j – эмпирические функции, заменяющие неизвестные истинные значения изобарно-изотермических потенциалов зависимых компонентов мультисистемы в выбранном стандартном состоянии и системе отсчета, приведенной к одному уровню; γ_j – коэффициент активности или фугитивности зависимого компонента j в соответствии с принятой системой отсчета g_j ; L – множество индексов зависимых компонентов системы j ; S_g – подмножество индексов j , обозначающих зависимые компоненты симметричных растворов (газовые смеси, жидкие неэлектролиты, твердые растворы и расплавы); P – давление, бар; 55,51 – количество молей воды в 1000 г воды. Система (2) учитывает различные вклады концентраций компонентов в зависимости от их присутствия в газовой фазе и газовой фазе при стандартных условиях, а также учитывает влияние давления и коэффициент активности зависимого компонента j в соответствии с принятой системой отсчета g_j .

Система уравнений баланса масс мультисистемы:

$$\sum_j a_{ij} x_j = b_i, \quad j \in L, i = 1, 2, \dots, n, \quad (3)$$

где a_{ij} показывает число молей независимого компонента i в одном моле зависимого компонента j ; x_j – мольное количество зависимого компонента с индексом j ; b_i – общее число молей независимого компонента i в системе.

В изобарно-изотермических условиях равновесный состав системы находится минимизацией непрерывной скалярной функции (4) на множестве ограничений, задаваемых уравнениями баланса масс:

$$\hat{x} = \arg \min G(x). \quad (4)$$

Верхняя крышечка над \hat{x} обозначает оптимальное решение.

Необходимые и достаточные условия минимума свободной энергии Гиббса на множестве балансовых ограничений, а также алгоритмы минимизации подробно рассмотрены в [8].

Природные и технологические объекты существуют в соответствии с определенными термодинамическими условиями. Отделение независимых и зависимых параметров в этих объектах не является произвольным, а определяется природой процессов, возможных в гетерогенных системах. В 1957 г. Д.С. Коржинский [17] ввел термин «факторы равновесия» или «факторы состояния», для обозначения независимых параметров природных систем.

В большинстве высокотемпературных технологических процессов давление и температура играют решающую роль. Для определения равновесия в таких процессах удобно использовать минимум изобарно-изотермического потенциала, т.е. свободной энергии. Для моделирования равновесия в автоклавных процессах при высоких давлениях хорошо подходит изохорно-изоэнтروпический потенциал, или потенциал Гельмгольца. Наиболее удовлетворительным решением для данных требований является использование изобарно-изотермического потенциала. С помощью него условие перехода вещества B из фазового состояния α в фазовое состояние β может быть сформулировано следующим образом [18]:

$$G(B; \alpha; T_{\alpha \rightarrow \beta}) = G(B; \beta; T_{\alpha \rightarrow \beta}). \quad (5)$$

Остальные потенциалы целесообразно рассматривать как функции $G(T, P)$ и термодинамических параметров с учетом независимых факторов состояния [8]:

$$A(T, V) = G - PV; \quad (6)$$

$$-S(U, V) = G/T - PV/T - U/T; \quad (7)$$

$$-S(H, P) = G/T - H/T; \quad (8)$$

$$H(S, P) = G + TS; \quad (9)$$

$$U(S, V) = G - PV + TS. \quad (10)$$

Задача минимизации термодинамических потенциалов по формулам (5)–(10) сводится к решению конечного числа задач минимизации изобарно-изотермического потенциала.

Предлагаемый подход основывается на исследовании эволюции химического состава системы с использованием принципов частичного и локального равновесия. Для этого проводятся лабораторные эксперименты, в которых изменяются независимые факторы состояния системы, и осуществляется мониторинг изменений в химическом составе системы в соответствии с относительным или реальным временем. Этот подход позволяет более эффективно изучать и анализировать процессы, происходящие в системе. Он помогает выявить зависимости между изменениями независимых факторов состояния и эволюцией химического состава системы на основе принципов равновесия.

Предметом данного исследования являются процессы кристаллизации, которые происходят при термической обработке различных модификаций шихты. Для моделирования этих процессов проведена статистическая обработка и систематизация данных о химическом составе используемых сырьевых материалов.

Материалы для разработки шихты включают стеклобой, золошлаковую смесь (ЗШС) и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. ЗШС используется для замены стеклобоя и снижения стоимости продукта, а также снижения воздействия на окружающую среду. Бура добавляется для уменьшения температуры плавления из-за высокого содержания Al_2O_3 в ЗШС. В процессе синтеза пеностекла используется антрацит в качестве газообразователя. Для кристаллизации применяются диоксид циркония ZrO_2 и оксид хрома Cr_2O_3 , а в качестве модификатора используется оксид магния MgO . Химические составы компонентов представлены далее. Химический состав золошлаковой смеси, мас. %: SiO_2 57,13; TiO_2 0,88; Al_2O_3 21,46; Fe_2O_3 10,55; MnO 0,12; MgO 1,73; CaO 2,90; Na_2O 1,11; K_2O 3,28; P_2O_5 0,13; BaO 0,14; SO_3 0,07; V_2O_5 0,03; Cr_2O_3 0,02; NiO 0,01; потери при прокаливании (ППП) 0,43. Химический состав антрацита, мас. %: C 94; SO_3 1,5; ППП 4,5. Химический состав натрия тетраборнокислого 10-водного $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, мас. %: Na_2O 16,3; B_2O_3 36,5; ППП 47,2; мел природный технический дисперсионный МТД-2, мас. %: CaO 54,6; MgO 0,6; ППП 44,8.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, золошлаковая смесь содержит три кристаллические фазы (кварц – SiO_2 , оксид железа (II, III) – Fe_3O_4 и оксид алюминия калия – $\text{Al}_9\text{KO}_{9,5}$) и аморфную фазу. Степень кристалличности золошлаковой смеси равна 59,6 %.

Для синтеза пеностекла выполнено проектирование составов шихт с разными компонентами. Все составы шихты включают в себя, г: золошлаковую смесь – 15, стеклобой – 35, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 5, антрацит – 3,5. Нулевой состав использован как базовый, без инициаторов кристаллизации. В составах «1» и «2» добавлены оксид хрома в разных количествах (0,4 и 0,5 г соответственно) для изучения его влияния. Для оценки влияния мела на материал в составы «3» – «8» он включен в количестве 1 и 2,5 г. В составах «3» и «4» добавлен диоксид циркония, в составах «5» и «6» – оксид магния, а в составах «7» и «8» – оксид хрома. Количество инициаторов кристаллизации оставалось постоянным (0,15 г), чтобы варьировать только содержание мела.

Термодинамическое моделирование взаимодействия компонентов исходной шихты проводилось для пяти температур, характерных для процесса спекания: 360, 400, 600, 800, 860 °С и девяти составов, которые описаны выше.

Модель содержит 25 независимых компонентов, включающих в том числе Al , C , Cl , Cu , Ca , F , Fe , H , K , Mg , Cr , Zr , N , Na , Zr , O , P , S , Si , Ti , Zn , а также 167 минеральных фаз и 27 газов [19–22]. Равновесие системы определяется по минимуму свободной энергии, который вычисляется на основе химических потенциалов независимых компонентов. Количество независимых компонентов определяется как наименьшее число стехиометрических единиц, из которых можно составить все компоненты и фазы системы путем их линейного комбинирования с положительными коэффициентами.

Результаты и обсуждение

Результаты физико-химического моделирования показали, что фазовые равновесия в процессе спекания сильно зависят от соотношения различных компонентов, таких как бура, стеклобой, золошлаковый отход, мел, оксид хрома, оксид магния и диоксид циркония, при заданных температурных условиях. Исходные данные о составе исследуемой смеси представлены в весовых граммах (более 50 г), именно эти весовые количества использованы для термодинамических расчетов. На графиках (рис. 1, 2) представлены соединения, количество которых хотя бы в одной расчетной точке составляет более 3 %.

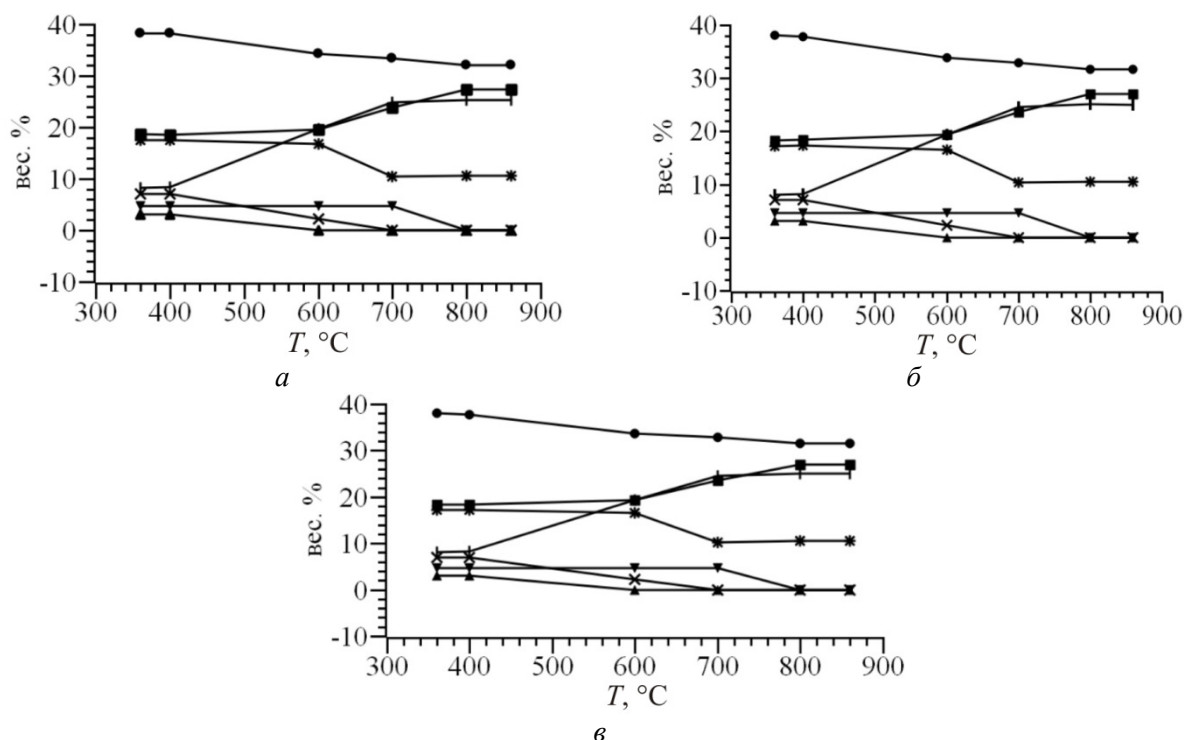


Рис. 1. Зависимость содержания кристаллических фаз составов пеностекла от температуры:
 а – нулевой состав; б – первый состав; в – второй состав. Обозначение маркеров на кривых:

● – $\text{SiO}_2(\text{cr})$; ■ – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ▲ – Fe_3O_4 ; ▼ – $\text{Na}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_3$; × – арагонит; N – нефелин; | – клинопероксен

Fig. 1. Dependence of the content of crystalline phases of foam glass compositions on temperature:

а – zero composition; б – first composition; в – second composition. Designation of markers on the curves:

● – $\text{SiO}_2(\text{cr})$; ■ – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ▲ – Fe_3O_4 ; ▼ – $\text{Na}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_3$; × – aragonite; N – nepheline; | – clinoperoxene

Нулевой состав

Основные компоненты газовой фазы в процессе спекания пеностекла – это H_3BO_3 и CO_2 , которые являются летучими и удаляются из системы. Смысл спекания заключается в удалении этих летучих компонентов и снижении температуры аморфизации. При спекании в условиях, частично открытых к атмосфере, в газовой фазе присутствует кислород, который сохраняется в пеностекле. Закрытая зона спекания может привести к образованию значительных количеств карбидов, углерода и сульфидов в пеностекле. Количество кислорода, необходимого для успешного завершения процесса, определяется количеством антрацита в исходной смеси, так как исходные компоненты шихты уже содержат окисленные материалы.

По результатам физико-химического моделирования фаза SiO_2 , включающая кварц и кристобалит, составляет более 30 % от общего количества материала. Однако в аналитических данных о составе шихты содержание SiO_2 указано более 60 %, что может объясняться присутствием аморфных (стеклянных) фаз. В процессе спекания образуется стеклофаза из дисиликата натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, которая увеличивается в количестве с увеличением температуры. Вначале происходит образование магнетита и, возможно, частичное сохранение его в составе золошлаковой смеси, затем железо переходит в клинопероксены. Основными фазами являются нефелин, клинопероксены и апатит, соединения бора $\text{Na}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_3$. В процессе спекания летучие компоненты, такие как бор и углерод, выводятся с газами, преимущественно в виде CO_2 (более 80 %). Присутствуют также малые содержания окислов серы и кислорода. Компоненты,

содержащие алюминий и кремний, имеют высокую тугоплавкость, поэтому их содержание меняется незначительно в заданном диапазоне температур спекания (360–860 °С).

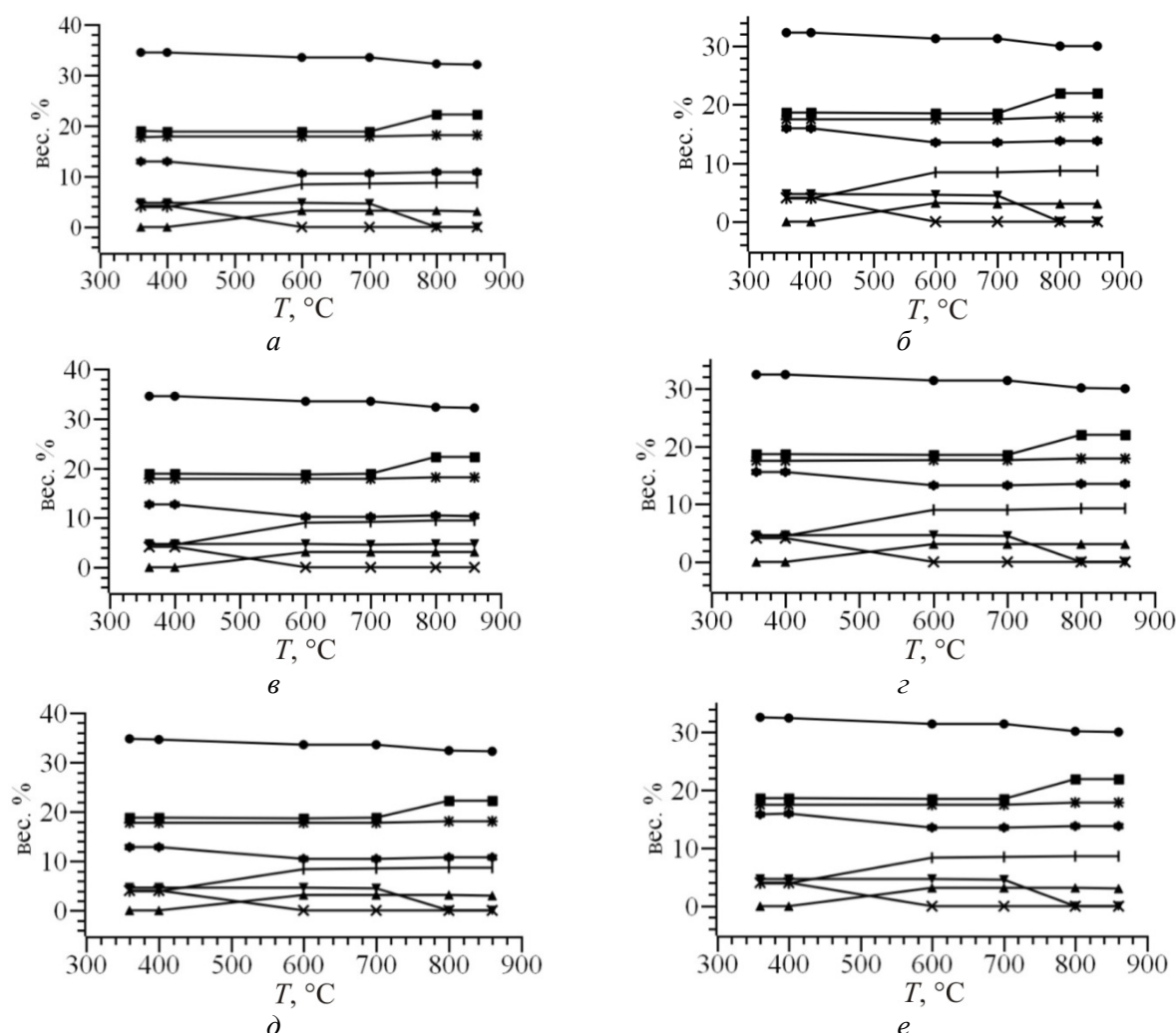


Рис. 2. Зависимость содержания кристаллических фаз составов пеностекла от температуры:
 а – третий состав; б – четвертый; в – пятый; г – шестой; д – седьмой; е – восьмой состав.
 Обозначение маркеров на кривых: ● – $\text{SiO}_2(\text{cr})$; ■ – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ▲ – Fe_3O_4 ; ▼ – $\text{Na}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_3$;
 × – MgFe_2O_4 ; N – нефелин; | – клинопероксен; ● – волластонит

Fig. 2. Dependence of the content of crystalline phases of foam glass compositions on temperature:
 а – third composition; б – fourth composition; в – fifth composition; г – sixth composition; д – seventh
 composition; е – eighth composition. Designation of markers on the curves: ● – $\text{SiO}_2(\text{cr})$;
 ■ – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$;
 ▲ – Fe_3O_4 ; ▼ – $\text{Na}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_3$; × – MgFe_2O_4 ; N – nepheline; | – clinoperoxene; ● – wollastonite

Составы 1–8

При повышении температуры количество газовой фазы увеличивается включая $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$, H_3BO_3 и CO_2 , которые являются основными летучими компонентами в процессе спекания. Важно удалять эти компоненты и контролировать температуру, чтобы ограничить образование новых фаз и сохранить аморфную структуру. Необходимо также учесть, что при проведении спекания в условиях открытой атмосферы и наличии свободного кислорода закрытие зоны спекания может привести к накоплению больших количеств карбидов и углерода в пеностекле.

В процессе спекания шихта, содержащая метасиликат натрия Na_2SiO_3 и дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, претерпевает изменения при повышении температуры. Однако благодаря высокому содержанию буры количество этих соединений в шихте изменяется незначительно. В результате образуются различные кристаллические фазы включая Fe_3O_4 , диопсид, K_2SiO_3 , эсколаит (Cr_2O_3), кварц-стекло SiO_2 , нефелин NaAlSiO_4 и клинопероксены. На ранней стадии процесса спекания может образоваться арагонит. В шихте также присутствуют соединения бария, сульфаты натрия и марганца в следовых количествах. Основными летучими компонентами являются бор и углерод, которые выносятся с газами в значительных количествах, особенно CO_2 . В незначительных количествах присутствуют оксиды серы и кислорода. Компоненты, содержащие алюминий и кремний, практически не изменяются при данном режиме спекания (в интервале температур 360–860 °C). Введение буры и оксида хрома в шихту приводит к снижению температуры плавления и образованию эсколаита Cr_2O_3 . С увеличением температуры количество кварца и нефелина уменьшается, а клинопероксена увеличивается.

Введение хромовой добавки в модель с составом «2» приводит к увеличению количества эсколаита при постоянном содержании остальных химических элементов. Возможно, это связано с изменением плотности продукта и снижением температуры образования аморфных фаз. Однако минеральный состав системы практически не изменяется включая количество нефелина и клинопероксена, которые остаются неизменными в пределах 10^{-3} %.

Результаты расчетов моделей с составами «3» и «4», в которых содержались одинаковые количества диоксида циркония, но различные количества мела, показали высокое содержание волластонита до 13 %. Количество клинопероксена и нефелина остается практически неизменным. Главное отличие заключается в образовании фазы ZrSiO_4 с содержанием более 0,5 %. Поскольку количество диоксида циркония в исходной смеси невелико, оно не оказывает существенного влияния на минеральный состав. Однако в модели с составом «4» добавляется больше мела, что приводит к образованию большего количества волластонита. Также стоит отметить присутствие значительного количества магнетита.

Включение спекающего агента магнезия в физико-химические модели приводит к изменениям в минеральном составе равновесных фаз. В модели с составом «5» при низких температурах образуется MgFe_2O_4 , а количество Fe_3O_4 остается неизменным. В физико-химической модели с составом «6» при неизменном общем химическом составе увеличивается количество мела, что приводит к увеличению количества выделяющихся газов, преимущественно CO_2 . Образование кварца снижается, но его содержание составляет не менее 30 %. Термодинамические расчеты подтверждают, что введение магнезия и дополнительного количества мела приводит к увеличению количества волластонита и уменьшению количества кварца.

Моделирование хромсодержащих систем привело к следующим результатам: в системе с составом «7» количество газов и стекловидных фаз не отличается от других исследованных систем. Количество газов определяется пропорциями добавленного антрацита и мела в шихте, а образование расплава зависит от соотношения стеклобоя, золошлака и буры, где натрий является определяющим фактором. Основной компонент стеклоподобного вещества – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Введение хрома в шихту приводит к образованию $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на начальных стадиях спекания, а затем его количество снижается. Хотя общее содержание хрома невелико, кальций, присутствующий в меле, оказывает основное влияние и определяет соотношение минеральных фаз – нефелина и клинопероксена. В модели с составом «8» в отличие от предыдущей модели количество мела увеличено. Это приводит к увеличению количества газов, преимущественно CO_2 , и сокращению стекловидных фаз, так как темпера-

тура плавления кальциевых соединений значительно выше температуры спекания. В ходе процесса сначала увеличивается содержание SiO₂, а затем оно уменьшается. Общая картина минерального состава пеностекла значительно не меняется при увеличении количества мела. Хром присутствует в двух минеральных фазах – K₂Cr₂O₇ при низких температурах и эсколаита при температурах выше 400 °С.

С целью верификации расчетов определен качественный и количественный фазовый состав образцов пеностекла методом рентгенофазового анализа (таблица).

Количественный фазовый анализ образцов (мас. %)
 по данным полнопрофильного анализа методом Ритвельда

Quantitative phase analysis of samples (wt. %) according
 to the full profile analysis by Rietveld method

Наименование фазы	Состав								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Кварц SiO ₂	10,8	7,7	7,6	8,9	6,1	9,7	5,3	6,2	6,0
Пироксен (диопсид) Ca(Mg,Fe)(Si ₂ O ₆)	72,4	69,9	67,9	66,6	49,1	67,5	53,8	66,3	44,8
Кристаллит SiO ₂	15,5	9,2	12,4	5,1	2,2	4,0	1,9	3,8	3,2
Нефелин Na ₃ K(AlSiO ₄) ₄	1,3	5,3	2,0	1,3	6,7	5,0	6,1	5,1	5,8
Эсколаит Cr ₂ O ₃	–	7,9	10,1	–	–	–	–	4,3	2,3
Волластонит Ca(SiO ₃)	–	–	–	18,0	36,0	13,8	32,9	13,9	37,7
*R _p , %	2,4	2,6	2,6	2,5	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6

Примечание: $*R_p = \frac{\sum |y_i^{\text{экс}} - y_i^{\text{расч}}|}{\sum y_i^{\text{экс}}}$ – фактор сходимости расчетного и экспериментального рентгеновских профилей, y_i – интенсивность в каждой экспериментальной точке рентгенограммы.

Выводы

Результаты моделирования позволили установить закономерности протекания физических процессов и химических реакций в процессе получения пеностекла.

Методами физико-химического моделирования рассмотрен процесс спекания тепловой обработки шихты, представленной золошлаковой смесью, стеклобоем, антрацитом, Na₂B₄O₇·10H₂O и природным мелом, MgO, ZrO₂, Cr₂O₃. В результате расчетов установлено, что на образование и состав пеностекла, кроме буры, существенное влияние оказывает мел. Воздействие микропримесей определяет образование новых алюмосиликатных фаз и перераспределение основных химических элементов между минеральными компонентами пеностекла и изменением плотности и состава аморфных фаз.

Бура играет определяющую роль в формировании минерального состава пеностекла. Натрий способен значительно снизить температуру плавления и влиять на состав стекла, особенно на аморфные фазы. Введение мела в шихту приводит к небольшому снижению количества стекловидных фаз и возможности образования волластонита, нефелина и эсколаита. Основной железосодержащей фазой является Fe₃O₄. Количество SiO₂ меняется незначительно в зависимости от состава шихты. Основной борсодержащей фазой является Na₂B₄O₇, ее количество остается практически неизменным, также как и содержание диопсида и нефелина.

Включение MgO, Cr₂O₃ и ZrO₂ в качестве исходных компонентов шихты приводит к образованию новых кремнийсодержащих фаз. Однако их небольшое содержание не оказы-

вает существенного влияния на перераспределение основных элементов шихты. Хром может незначительно влиять на образование аморфных фаз, таких как расплав.

Установлено, что в состоянии равновесия всегда присутствуют газовая фаза, расплав, кварц (кристобалит) и пироксен. Также в минимальных количествах присутствуют соединения бария, хрома и циркония. Важными следами являются $\text{BaO}(\text{SiO}_2)$, апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_2$ и гаусманит Mn_2O_3 , а также TiO_2 .

Эффективная модель разработана с использованием метода минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса, и получены численные значения количества вероятных фаз и компонентов, образующихся в ходе синтеза пеностекляного материала. Результаты указывают на достижимость оптимального решения данной задачи. Экспериментальные данные, полученные при рентгенофазовом анализе (см. таблицу), подтверждают адекватность модели и соответствие фаз, определенных математическими расчетами. Также в работе [14] на основе аналогичной термодинамической модели проведены расчеты на трех точках трехкомпонентной фазовой диаграммы, результаты которых согласуются с расчетными значениями.

Для более глубокого изучения процесса формирования летучих компонентов во время спекания шихты требуется разработать математическую модель, которая описывала бы массо- и влагоперенос. Это позволит точно определить влияние каждого компонента на формирование пористой структуры материала. Математическое моделирование позволит получить более точные и научно обоснованные представления о вкладе каждого компонента в структурные свойства пеностекла.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Все авторы сделали равный вклад в подготовку публикации.

Библиографический список

1. Жуков А.Д., Боброва Е.Ю., Карпова А.О. Строительные системы и повышение их эффективности // Кровельные и изоляционные материалы. – 2015. – № 5. – С. 37–41.
2. Сиянов А.И., Абдулманов Д.И. Исследование применения аэрогелей из кремнезема // Construction and Geotechnics. – 2021. – Т. 12, № 4. – С. 83–93. DOI: 10.15593/2224-9826/2021.4.06
3. Селетков Н.С., Вахрушев С.И. Сравнительный анализ пеностекла с традиционными видами утеплителей // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – 2020. – Т. 2. – С. 176–182.
4. Федосов С.В. Баканов М.О., Домнина К.Л. Математическое моделирование технологических процессов получения теплоизоляционных ячеистых композитов // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. – 2020. – № 3(55). – С. 207–213.
5. Никифорова Н.С., Коннов А.В. Применение пеностекла для защиты деградирующих грунтов криолитозоны // Construction and Geotechnics. – 2023. – Т. 14, № 1. – С. 99–110. DOI: 10.15593/2224-9826/2023.1.08
6. Fedosov S.V., Bakanov M.O. Modelling of temperature field distribution of the foam glass batch in terms of thermal treatment of foam glass // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. – 2017. – Vol. 13, no. 3. – P. 112–118.

7. Grushko I.S. Ways of formation and features of development of the crystal phase in amorphous material (A Review) // *Glass Physics and Chemistry*. – 2020. – Т. 46, № 6. – P. 549–561.
8. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. – 287 с.
9. Koroleva O.N., Shtenberg M.V. The structure of glasses $M_2O-B_2O_3$ (M – Li, Na, K): Estimation of thermodynamic characteristics of alkali borates and physicochemical modeling // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2023. – Vol. 601. – P. 122053.
10. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Osipov A.A. Structural features of K_2O-SiO_2 melts: modeling and high-temperature experiments // *Minerals*. – 2023. – No. 13(1). – P. 94.
11. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Bychinskii V.A. Melts and glasses of the K_2O-GeO_2 system: Physicochemical modelling with correction based on the results of Raman spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2022. – No. 594. – P. 121795/
12. Physicochemical modeling of the adsorption of pharmaceuticals on MIL-100-Fe and MIL-101-Fe MOFs / F.G. Quintero-Álvarez, C.K. Rojas-Mayorga, D.I. Mendoza-Castillo, I.A. Aguayo-Villarreal, A. Bonilla-Petriciolet // *Adsorption Science & Technology*. – 2022. – Vol. 2022. – P. 4482263. DOI: 10.1155/2022/4482263
13. Bychinsky V., Charykova M., Omara R. Geochemical modeling of soils and technogenic sediments interactions with natural waters using Selector software (Chaabet-el-Hamra mine, Algeria) // *Geochemistry*. – 2021. – Vol. 81, № 4. – P. 125799.
14. Grushko I.S., Bychinskii V.A., Chudnenko K.V. Physicochemical simulation of the melting process of silicon-containing waste from the energy complex // *JOM*. – 2021. – Vol. 73. – P. 3000–3009.
15. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. – Новосибирск: Наука, 1979. – 134 с.
16. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1981. – 247 с.
17. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1957. – 183 с.
18. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. – М.: Наука, 1973. – 288 с.
19. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *J. Nat. Chem. Lab. Indast.* – 1988. – Vol. 60. – P. 27–121.
20. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. – N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1977. – 592 p.
21. Helgeson H.C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures // *American Journal of Science*. – 1985. – Vol. 285, no. 9. – P. 845–855.
22. Berman R.G. Internally-Consistent thermodynamic data for minerals in the system $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$ // *Journal of Petrology*. – 1988. – Vol. 29. – P. 445–552.

References

1. Zhukov A. D., Bobrova E. Yu., Karpova A. O. Stroitel'nye sistemy i povyshenie ikh effektivnosti [Building systems and improving their efficiency]. *Krovel'nye i izoliatsionnye materialy*, 2015, no. 5, pp. 37-41.

2. Siyanov A.I., Abdulmanov D.I. Research on the use of silica aerogels. *Construction and Geotechnics*, 2021, vol. 12, iss. 4, pp. 83-93. DOI 10.15593/2224-9826/2021.4.06.
3. Seletkov N.S., Vakhrushev S.I. Sravnitel'nyi analiz penostekla s traditsionnymi vidami uteplitelei [Comparative analysis of foam glass with traditional types of heaters]. *Sovremennye tekhnologii v stroitel'stve. Teoriia i praktika*, 2020, vol. 2, pp. 176-182.
4. Fedosov S.V., Bakanov M.O., Domnina K.L. Matematicheskoe modelirovanie technologicheskikh protsessov polucheniia teploizolatsionnykh iacheistykh kompozitov [Mathematical modeling of technological processes for obtaining heat-insulating cellular composites]. *Izvestiia Kyrgyzskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. I. Razzakova*, 2020, no. 3(55), pp. 207-213.
5. Nikiforova N.S., Konnov A.V. The use of foam glass to protect the degrading permafrost soils. *Construction and Geotechnics*, 2023, vol. 14, iss. 1, pp. 99-110. DOI 10.15593/2224-9826/2023.1.08.
6. Fedosov S. V., Bakanov M. O. Modelling of temperature field distribution of the foam glass batch in terms of thermal treatment of foam glass. *International Journal for Computational Civil and Structural Engineering*, 2017, vol. 13, no. 3, pp. 112-118. DOI: 10.22337/1524-5845-2017-13-3-112-118.
7. Grushko I.S. Ways of formation and features of development of the crystal phase in amorphous material (A Review). *Glass Physics and Chemistry*, 2020, vol. 46, no. 6, pp. 549-561. DOI: 10.1134/S1087659620060103.
8. Chudnenko K.V. Termodinamicheskoe modelirovanie v geokhimii: teoriia, algoritmy, programmnoe obespechenie, prilozheniia [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk, Geo, 2010, 287 p.
9. Koroleva O.N., Shtenberg M.V. The structure of glasses M₂O-B₂O₃ (M – Li, Na, K): Estimation of thermodynamic characteristics of alkali borates and physicochemical modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, no. 601: 122053. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122053.
10. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Osipov A.A. Structural features of K₂O-SiO₂ melts: modeling and high-temperature experiments. *Minerals*, 2023, no. 13(1), pp. 94. DOI: 10.3390/min13010094.
11. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Bychinskii V.A. Melts and glasses of the K₂O-GeO₂ system: Physicochemical modelling with correction based on the results of Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, no. 594: 121795. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121795.
12. Quintero-Álvarez F.G., Rojas-Mayorga C.K., Mendoza-Castillo D.I., Aguayo-Villarreal I.A., Bonilla-Petriciolet A. Physicochemical modeling of the adsorption of pharmaceuticals on MIL-100-Fe and MIL-101-Fe MOFs. *Adsorption Science & Technology*, 2022, vol. 2022 (1), p. 4482263. DOI: 10.1155/2022/4482263.
13. Bychinsky V., Charykova M., Omara R. Geochemical modeling of soils and technogenic sediments interactions with natural waters using Selector software (Chaabet-el-Hamra mine, Algeria). *Geochemistry*, 2021, vol. 81, no. 4, p. 125799. DOI: 10.1016/j.chemer.2021.125799.
14. Grushko I.S., Bychinskii V.A., Chudnenko K.V. Physicochemical Simulation of the Melting Process of Silicon-Containing Waste from the Energy Complex. *JOM*, 2021, no. 73 (5), pp. 3000–3009. DOI: 10.1007/s11837-021-04820-w.
15. Kidiarov B.I. Kinetika obrazovaniia kristallov iz zhidkoi fazy [Kinetics of crystal formation from the liquid phase]. Novosibirsk, Nauka, 1979, 134 p.

16. Karpov I.K. Fiziko-khimicheskoe modelirovanie na EVM v geokhimii [Physical and chemical modeling on a computer in geochemistry]. Novosibirsk, Nauka, 1981, 247 p.

17. Korzhinskii D.S. Fiziko-khimicheskie osnovy analiza paragenezisov mineralov [Physical and chemical bases of the analysis of paragenesis of minerals]. Moscow, Akademiia nauk SSSR, 1957, 183 p.

18. Korzhinskii D.S. Teoreticheskie osnovy analiza paragenezisov mineralov [Theoretical foundations for the analysis of mineral paragenesis]. Moscow, Nauka, 1973, 288 p.

19. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. *Journal of The National Chemical Laboratory For Industry*, 1988, no. 83, pp. 27-121.

20. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquides. New York, McGraw-Hill Book Company, 1977, 592 p.

21. Helgeson H.C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures. *American Journal of Science*, 1985, no. 285 (9), pp. 845-855.

22. Berman R.G. Internally-Consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. *Journal of Petrology*, 1988, no. 29, pp. 445-552.