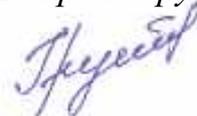


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА»

На правах рукописи



Грушко Ирина Сергеевна

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЕНОСТЕКЛА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

2.1.5. Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

Заслуженный деятель науки РФ,

Лауреат премии Правительства РФ

в области науки и техники, академик РААСН,

доктор технических наук, профессор

Федосов Сергей Викторович



Новочеркасск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПЕНОСТЕКЛА НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ.....	17
1.1 Технологические аспекты получения пеностекла на основе техногенного сырья.....	17
1.2 Сырьевые материалы для производства пеностекла на основе техногенного сырья.....	35
1.3 Особенности формирования и развития кристаллической фазы в аморфных материалах.....	50
1.4 Специфика процессов, протекающих при напряженно-деформируемом состоянии многофазных материалов в условиях термической обработки	71
1.5 Выводы по главе 1	74
1.6 Рабочая гипотеза, цель и задачи исследования.....	76
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ, МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ....	79
2.1 Использование вторичных сырьевых материалов.....	79
2.2 Методы математического моделирования	84
2.2.1 Физико-химическое моделирование	84
2.2.2 Моделирование температурно-временного режима с учетом напряженно-деформированного состояния.....	90
2.2.3 Анализ влияния компонентов на микро- и макроструктуру	93
2.2 Методика проведения экспериментальных исследований и применяемое оборудование	97
2.3 Выводы по главе 2.....	106
ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ.	

ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛА	108
3.1 Характеристика применяемых материалов	108
3.2 Термодинамический расчет и анализ золошлаковой смеси для получения пеностекла	124
3.2.1 Фазовые превращения и компоненты золошлаковой смеси в процессе плавления	124
3.2.2 Моделирование химических равновесий в изобарно-изотермических условиях с помощью «Селектор-С»	126
3.2.3 Разработка физико-химической модели золошлаковой смеси	128
3.2.4 Метод минимизации энергии Гиббса для анализа процессов плавления золошлаковой смеси	130
3.1.5 Термодинамические исследования и оптимизация процесса плавления золошлаков	133
3.3 Разработка и анализ температурно-временного режима и составов для синтеза пеностекла с использованием золошлаковой смеси	138
3.4 Закономерности протекания физических процессов и химических реакций при получении пеностекла	156
3.5 Исследование термических свойств шихтовых модификаций для синтеза пеностекла методом синхронного термического анализа	163
3.5 Выводы по главе 3	165
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЕНОСТЕКЛА	170
4.1. Определение качественного и количественного фазового состава пеностекла методом рентгенофазового анализа	170
4.2 Исследование пространственной макро- и микроструктуры пеностекла	178
4.2.1 Микротомографический анализ образцов пеностекла	179
4.2.2 Исследование микроструктуры с применением растровой электронной микроскопии энергодисперсионного микроанализа	183
4.3 Выводы по главе 4	199

ГЛАВА 5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕНОСТЕКЛА.....	202
5.1 Испытания свойств пеностекла	202
5.2 Исследование закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства.....	210
5.3 Оценка экономической эффективности применения пеностекла.....	231
5.4 Выводы по главе 5.....	254
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	259
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	263
ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное).....	290
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное)	295
ПРИЛОЖЕНИЕ В (справочное)	304
ПРИЛОЖЕНИЕ Г (справочное)	312
ПРИЛОЖЕНИЕ Д (справочное).....	362
ПРИЛОЖЕНИЕ Е (справочное)	368
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж (справочное).....	370

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Строительный комплекс является фактически главным звеном в проблеме энергосбережения больших городов. Основным направлением для решения проблемы тепловых потерь является увеличение сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций за счет применения эффективных теплоизоляционных материалов.

Возрастающей проблемой производства существующих теплоизоляционных материалов является истощение природных ресурсов, используемых в их составе.

Решение данной проблемы возможно путем использования вторичных ресурсов и несомненна актуальность использования отходов, угрожающих экологии. Среди отходов производства и распределения электроэнергии в Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года на первом месте выделены золошлаковые отходы, так как в настоящее время в Российской Федерации утилизируется из них лишь 6 – 7 %. В частности, в Ростовской области расположена электрическая станция НчГРЭС, где ежегодно в результате сжигания угля образуется более 1 млн. т золошлаковых отходов, а в отвалах электростанции в настоящее время расположено свыше 50 млн. т отходов. При этом золы и шлаки с объектов теплоэнергетики могут быть использованы в качестве основания дорожного полотна, при производстве теплоизоляционных материалов, в качестве наполнителя лаков и красок, сорбентов.

Перспективным с точки зрения практики утилизации золошлаковых отходов является строительный теплоизоляционный материал пеностекло, который обладает низкой теплопроводностью, морозостойкостью, низкой плотностью. Так же материал экологически безопасен, не воспламеняется и не горит, не подвержен поражению бактериями и грибами, не привлекает в качестве пищи грызунов ввиду полностью неорганического состава. Совокупность вышеуказанных свойств обеспечивает возможность его использования во многих отраслях народного хозяйства. При этом, современное пеностекло, при недостаточном вовлечении в

качестве сырья отходов, отличается высокой ценой в пересчете на 1 м³. Кроме того, данный материал не обеспечивает прочности, что ограничивает его применение в сравнении аналогичными материалами, способными нести и конструкционную нагрузку.

Подавляющее большинство исследователей ставят своей целью максимальное снижение себестоимости конечного материала за счет использования в качестве сырьевой базы отходов промышленного производства различной природы. В частности, использованию золошлаковых отходов при производстве пеностекла посвящено значительное количество исследований. Исследования, посвященные повышению прочности пеностекла, рассматривают в основном макроструктуру пеностекла. При этом, очевидно, что физические свойства пеностекла зависят не только от макро-, но и от микроструктуры. Исследования микроструктуры межпоровой перегородки пеностекла, в частности, упрочнения за счет повышения количества кристаллической фазы в ней, носят разрозненный характер. Кроме того, полученные результаты показывают неоднозначное влияние кристаллической фазы на синтез пеностекла: при вспенивании затормаживает рост ячеек, при стабилизации увеличивает структурно-механическую прочность образовавшейся пены в пиропластичном состоянии. В научных работах, посвященных пеностеклу, отсутствует информация о прямой зависимости между физико-химическими параметрами стекла и наличием в нем кристаллической фазы. Мало изучены вопросы кинетики процесса вспенивания пеностекольных материалов, шихтовые составы которых по-разному предрасположены к кристаллизации, а также вопросы создания пеностекольного материала с заданными свойствами в зависимости от условий его синтеза.

Актуальным является обобщение и дополнение результатов существующих исследований, формирование единой методологии управления физико-химическими процессами кристаллизации в межпоровой перегородке пеностекла на основе регулирования составов и режимов обработки сырья, а также разработка прикладных средств автоматизации проектирования новых структур и способов создания пеностекла с улучшенными свойствами.

Работа соответствует Перечню важнейших сквозных наукоемких технологий, утвержденному указом Президента Российской Федерации от 18.06.2024 №529, в части п. 23 «Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками». Актуальность работы также подтверждается финансовой поддержкой научных исследований со стороны ведущих научных фондов РФ – Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ, договор № 19-33-60077\19 от 23.08.2019 г. «Установление закономерностей влияния гетерогенной микроструктуры пеностеклового материала на его теплофизические и прочностные свойства с применением математического моделирования», договор № 31 16-33-60177\15 «Исследование процесса формирования структуры золошлакового пористого стекла на стадии отжига с использованием гомогенных и дискретных моделей») и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-2091.2018.1 «Исследование напряженно-деформированного состояния пористого стекла с учетом его микроструктуры в различных условиях деформации»).

Степень разработанности темы исследования. Исследования по разработке составов и технологии композиционных тепло- и звукоизоляционных материалов, в том числе пеностекла с использованием вторичных ресурсов, проводились И.И. Китайгородским, Б.К. Демидовичем, Ф. Шиллом, Т.М. Кешишяном, В.С. Лесовиком, Н.И. Минько, О.В. Пучкой, С.В. Федосовым, А.Т. Беккером, В.Д. Черкасовым, О.В. Казьминой, Д.Р. Дадминовой, Г.Л. Осиповым, Ю.П. Горловым, А.А. Кетовым, В.С. Бессмертным, Р.Г. Мелконяном, Е.А. Яценко, Д. С. Кузьминым, Д. В. Моничем, П. А. Гребневым, Л.К. Казанцевой, Б.М. Румянцевой, А.И. Шутовым, В.И. Заборовым, Н.И. Ивановым, М.О. Бакановым и др., в т.ч. следующие иностранные ученые внесли вклад в развитие данного направления, ориентируясь на задачу утилизации актуальных для их регионов отходов R. Taurino, L. Barbieri, S. Agathopoulos, F. Andreola, S. Smiljanić, С.Р. Ramesh.

Научная гипотеза. Управление формированием структуры твердой фазы пеностекла воздействием на кинетику кристаллизационных процессов,

активизирующихся при формировании структуры, позволяет прогнозировать пути и методы повышения долговечности конструктивных элементов из пеностекла для различных отраслей его применения, а также способы оптимизации производственных режимов для целей ресурсо- и энергосбережения.

Объект исследования: влияние компонентов исходного состава, структурных характеристик, а также макро- и микроструктурных параметров пеностекла, полученного из техногенных отходов, на его механические и эксплуатационные свойства.

Предмет исследования: характеристики и закономерности, связывающие сырьевые компоненты для синтеза пеностекла, а также отдельные аспекты физических процессов и химических реакций, протекающие при его получении, включая формирование кристаллической фазы и развитие микропористой структуры в аморфной матрице.

Цель диссертационного исследования: комплексное решение крупной научной проблемы по разработке методологии прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла на основе вторичных сырьевых материалов – продуктов сжигания угля.

Для достижения цели работы были поставлены и решены следующие задачи:

1. Изучение физико-химических закономерностей получения пеностекла для корректировки и прогнозирования процессов, активизирующихся при формировании их структуры с учетом использования техногенных сырьевых материалов, таких как золошлаковые отходы.

2. Определение оптимального состава сырьевой смеси и режимов термообработки для установления наиболее эффективных условий получения пеностекла с требуемыми эксплуатационными свойствами.

3. Изучение влияния химического состава и дисперсности компонентов сырьевой смеси для определения зависимостей их влияния на пористую структуру и процессы кристаллизации в пеностекле.

4. Разработка математической модели процесса получения пеностекла для прогнозирования его свойств на основе входных параметров процесса, включая состав сырьевой смеси и режимы термообработки.

5. Исследование механизма формирования кристаллической фазы в пеностекле и его влияния на физико-механические свойства готовой продукции.

6. Разработка технологии получения пеностекла при использовании техногенного сырья и одностадийного режима термообработки.

7. Разработка комплексной методологии исследования, включающей систему методов термодинамических расчетов, физико-химического моделирования и другие экспериментальные методы, для всестороннего исследования процессов структурообразования.

8. Исследование влияния технологических добавок на структуру и свойства пеностекла в условиях термической обработки.

9. Разработка научно обоснованных рекомендаций по оптимизации технологических параметров производства, которые обеспечат снижение энергозатрат и себестоимости производства.

Научная новизна:

1. Разработана методология прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла на основе золошлаковых отходов, отличающаяся от известных тем, что учитывает влияние исходного состава на микроструктуру, влияющую в свою очередь на эксплуатационные свойства, обеспечивая таким образом повышенную точность расчетов для заранее заданных температурно-временного режима обработки и диапазона содержания исходных компонентов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , BaO , SO_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , B_2O_3 , ZrO_2 .

2. Исследован комплекс физико-химических процессов, влияющих на динамику кристаллизации в гетерогенной структуре, и разработаны научно обоснованные способы управления структурообразованием пеностекла, отличающиеся использованием специализированных технологических добавок: оптимизация содержания MgO в комбинации с другими компонентами способствует увеличению фазы кварца и, как следствие, улучшению механических

характеристик материала; введение Cr_2O_3 приводит к формированию фаз эсколаита, улучшая структурную целостность, что в свою очередь повышает прочностные характеристики при изгибе и сосредоточенной нагрузке, одновременно, повышая теплопроводность и прочность при сжатии, что компенсируется повышением содержания CaO ; образование волластонита снижает теплопроводность, увеличивая прочность на сжатие.

3. Разработана методика моделирования многокомпонентной системы $\text{Al-C-Ca-Fe-K-Mg-Mn-Na-P-S-Si-Ti-V-Cr-F-N-H-O}$, представленной газовой фазой, расплавом и конденсированными фазами, основанная на методе минимизации изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), отличающаяся наличием двух сценариев имитации процессов охлаждения расплава, выбор между которыми осуществляется исходя из априорной информации об условиях существования систем, обеспечивающая возможность расчета высокотемпературных преобразований (окислительно-восстановительных процессов и образования расплава) в процессе плавления золошлаковой смеси.

4. Определены закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства, заключающиеся в установленных в виде системы регрессионных уравнений зависимостях между входными (оксидный состав), промежуточными (значения пористости, толщины межпоровых перегородок, качественные и количественные значения кристаллических фаз, химический состав и количество аморфной фазы) и выходными величинами (эксплуатационными параметрами: теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки), обеспечивающие возможность оптимизации эксплуатационных свойств пеностекла при сокращенном объеме экспериментальных исследований.

5. Разработаны составы для получения гетерогенного пеностекла, которые, отличаясь использованием золошлаковых отходов в качестве частичной замены стеклобоя, обеспечивают формирование однородной пористой структуры с улучшенными механическими и теплотехническими характеристиками,

способствуя тем самым повышению устойчивости материалов к внешним воздействиям и улучшению их эксплуатационных показателей.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенный комплексный подход к поставленной задаче, включающий использование теоретических методов расчета и практические методы исследования, которые наиболее информативны в области изучения образования и развития кристаллических фаз в аморфном материале, является базой для последующего теоретического анализа процессов направленной кристаллизации пористого стекла. Предложенный подход может быть положен в основу создания математических и численных моделей процессов кристаллизации аморфных несплошных сред. Полученные теоретические результаты вносят значимый вклад в развитие фундаментальных представлений о структурообразовании пористых стеклообразных материалов. Показана принципиальная возможность прогнозирования эксплуатационных параметров по данным химического состава и параметров микроструктуры, что позволяет разрабатывать алгоритмы решения обратных задач для проектирования материалов с заранее заданными свойствами. Практическая значимость состоит в создании алгоритмов и методик расчета составов пеностекла и условий его получения, основанных на знаниях процессов и условий зарождения кристалла и механизма его развития, что существенно сокращает практическую работу при разработке материалов с улучшенными показателями структуры и эксплуатационных свойств.

Методология и методы исследования. Методология базируется на принципах системного подхода, реализуемых через теоретическое обоснование и формулирование проблемной ситуации, рассмотрение и анализ способов решения проблемы, определение целей и задач исследования, выбор средств решения задач, определение критериев оценки их решения, определение допущений, математическое моделирование, планирование и выполнение экспериментов.

Определение основных элементов золошлакового отхода проводится методом рентгено-флуоресцентного анализа, фазово-минералогический анализ выполнен методом рентгеновской дифракции. Термические свойства

золошлакового отхода исследуются методом синхронного термического анализа в инертной атмосфере (Ar) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Для определения качественного и количественного фазового состава образцов использован метод рентгенофазового анализа. Исследование микроструктуры и элементного состава образцов выполнено с помощью растровой электронной микроскопии. Параметры микроструктуры (общая и закрытая пористость, гистограммы распределения объема пор по количеству, визуализация картины распределения вещества, наиболее плотных включений и пор в объеме) получены по результатам микротомографического сканирования.

Математическое моделирование процессов формирования микро- и макроструктуры пеностекла выполнено на основе методов математической физики. Параметрическая идентификация моделей проведена с использованием комплекса стандартных физико-химических методов термодинамического расчета. Экспериментальные исследования проводились с использованием общепринятых физико-химических методов оценки свойств твердых фаз, с применением стандартных методов и методик ГОСТ. Обработка экспериментальных данных осуществлялась методами статистической обработки и математической аппроксимации.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методологический подход получения пеностекла неорганической природы, учитывающий механизмы влияния особенностей микро- и макростроения материала на его эксплуатационные свойства и позволяющий прогнозировать результаты технологических процессов термической обработки и синтезировать пеностекло с заданным комплексом эксплуатационных свойств;

2. Теория повышения прочности пеностекла и соответствующий ей способ управления структурообразованием, основанные на регулировании процессов частичной кристаллизации стекла, вынужденно возникающих и самопроизвольно протекающих при заданном температурно-временном режиме, и совмещении в качестве основных компонентов – стеклобоя, золошлакового отхода, в качестве

технологических добавок – натрия тетраборнокислого 10-водного, антрацита, мела технического, в качестве активаторов кристаллизации – оксида хрома, оксида магния, диоксида циркония;

3. Математическая модель тепломассообменных процессов, предназначенная для термодинамического расчета образующихся аморфной и кристаллической фаз пеностекла и оптимизации физико-технических параметров на основании данных о его начальном составе и режиме синтеза;

4. Математические модели в форме регрессионных уравнений, отражающие зависимости между оксидным составом исходной шихты, параметрами микро- и макроструктуры (значения пористости, толщины межпоровых перегородок, качественные и количественные значения кристаллических фаз, химический состав и количество аморфной фазы) и эксплуатационными параметрами пеностекла (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки);

5. Составы и температурно-временной режим синтеза пеностекла, полученного с использованием отходов энергетической промышленности, в частности, золошлаковых отходов электрической станции НчГРЭС (Ростовская область);

6. Результаты теоретических и экспериментальных исследований физико-химических процессов образования аморфной и кристаллической фаз, распределения в аморфной матрице кристаллических включений, формирования пор и межпоровых перегородок в пеностекле, основных прочностных свойств, плотности и параметров тепло- и звукоизоляции пеностекла.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается комплексом современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментов, использованием адекватных методов математической обработки полученных результатов измерений и обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией в соответствующих журналах.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены на международных («Моделирование. Теория, методы и средства», г. Новочеркасск, 2016 г.; «Современные строительные материалы и технологии», г. Калининград, 2020 г.; «Информационные технологии в обследовании эксплуатируемых зданий и сооружений», г. Новочеркасск, 2020 г.; «Актуальные проблемы компьютерного моделирования конструкций и сооружений», г. Тамбов, 2023 г.; «Автоматизация, телекоммуникации, информационные технологии и программное обеспечение 2023 (ATITS 2023)», г. Ялта, 2023 г.; «Задачи и методы компьютерного моделирования конструкций и сооружений» («Золотовские чтения»), г. Москва, 2023 г.; SMARTBUILD-2023 «Стройка Политеха», г. Ярославль, 2023 г.; «Качество жизни: архитектура, строительство, транспорт, образование», г. Иваново, 2024 г.), всероссийских («Стекло: наука и практика – GLASSP», г. Санкт-Петербург, 2017, 2021 г.; «Строительное материаловедение: настоящее и будущее», г. Москва, 2023 г.;) конференциях.

Внедрение результатов исследований. Разработанные на базе предложенной методологии конкретные составы, полученные из них образцы, их эксплуатационные характеристики подтверждают возможность производства изделий с улучшенными свойствами без значимых инвестиций в реорганизацию технологического процесса и оборудования, что имеет существенное значение, снижая в конечном итоге стоимость и сроки строительства. Эффективность разработанных решений подтверждена актами внедрения ООО «НПП «Гран-91» и ООО УМС «Минераловодское» (суммарный экономический эффект соответственно 1,5 млн. руб и 2,8 млн. руб). ООО «ХолодБизнесГрупп» подтверждено повышение стойкости изделий и увеличение срока их безремонтной службы в 1,5 раза при сохранении рыночной стоимости изделий.

Основные положения диссертационного исследования нашли практическое применение в разработке ряда учебных курсов и образовательных программ: учебная дисциплина «Строительные материалы», направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Промышленное и гражданское строительство», ЮРГПУ(НПИ); учебная дисциплина «Строительное материаловедение»,

направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Производство строительных материалов», ФГБОУ ВО ДГТУ; учебная дисциплина «Информационные технологии в отрасли инновационных материалов», направление подготовки 08.04.01 «Строительство», направленность «Инновационные материалы в современном строительстве», ФГБОУ ВО ДГТУ; учебная дисциплина «Строительные материалы», направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций», ФГБОУ ВО «ТИУ»; учебная дисциплина «Современные строительные материалы и системы», направление подготовки 08.04.01 «Строительство», направленность «Производство и контроль строительных изделий и конструкций», ФГБОУ ВО «ТИУ»; учебная дисциплина «Строительные материалы», направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Промышленное, гражданское строительство», институт архитектуры и строительства ФГБОУ ВО ВолгГТУ; учебная дисциплина «Процессы и аппараты технологии строительных материалов», направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», институт архитектуры и строительства ФГБОУ ВО ВолгГТУ.

Личное участие автора. Представленная работа выполнена И.С. Грушко лично. Вся работа по сбору, обобщению и анализу теоретических и экспериментальных данных, отражающих процессы структурообразования, параметры макро- и микроструктуры, эксплуатационные свойства пеностекла, проводилась автором лично. Лично автору принадлежит постановка задач, разработка методики исследований, обработка и анализ результатов исследований.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационное исследование (предмет исследования, содержание задач и результаты решения) соответствует паспорту специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия, в том числе направлениям исследований:

«1. Разработка и развитие теоретических и методологических основ получения строительных материалов неорганической и органической природы с

заданным комплексом эксплуатационных свойств, в том числе специальных и экологически чистых»;

«3. Разработка научно обоснованных способов управления структурообразованием строительных материалов, основанных на регулировании процессов, вынужденно возникающих при совмещении отдельных компонентов, и самопроизвольно протекающих процессов самоорганизации, в том числе методами компьютерного проектирования»;

«9. Разработка составов и совершенствование технологий изготовления эффективных строительных материалов и изделий с использованием местного сырья и отходов промышленности, в том числе повторного использования материалов от разборки зданий и сооружений».

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 34 научных публикациях, в том числе 10 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, 7 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных SCOPUS и Web of Science. Получено 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений; изложена на 376 страницах машинописного текста, содержит 178 рисунков (из них 107 в приложениях), 153 таблицы (из них 9 в приложении), список литературы из 228 наименований и 7 приложений.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность за научные консультации, оказанные при проведении теоретических и экспериментальных исследований, а также при обсуждении результатов работы советнику РААСН, доктору технических наук, доценту Максиму Олеговичу Баканову.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПЕНОСТЕКЛА НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

1.1 Технологические аспекты получения пеностекла на основе техногенного сырья

С физической точки зрения пеностекло можно рассматривать как гетерогенную систему газообразной и твердой фаз, в которой количественно преобладает газообразная фаза (около 90 %). Материал представляет собой затвердевшую пену с замкнутыми ячейками, однородными по величине, форме и характеру распределения. Ячеистая структура пеностекла определяет такие его свойства, как низкое водопоглощение и высокие прочностные показатели при относительно невысоких значениях плотности. Твердая фаза пеностекла традиционно представлена стеклом, близким по химическому составу к листовому стеклу. Ячейки заполнены смесью газов CO, CO₂, N₂, H₂S.

Преимуществом пеностекла по сравнению с другими теплоизоляционными материалами является его неорганический состав. Поскольку твердая фаза представлена стеклом, пеностекло устойчиво к процессам гниения, действию микроорганизмов, насекомых, не воспламеняется и не горит, характеризуется постоянством объема, устойчиво к воздействию воды и химических реагентов, исключая плавиковую кислоту, горячие концентрированные растворы гидроокисей щелочных металлов.

Пеностекло часто используется в случаях, когда материал должен быть способен выдерживать высокие температуры, высокую относительную влажность, воздействие больших постоянных нагрузок [1].

Для расширения экономически эффективного производства пеностекла необходимо дешевое сырье, минимально возможные температуры и время процесса пенообразования, минимальный процент брака, автоматизация производства.

На предприятиях пеностекло производят порошковым способом следующим образом: смесь тонко измельченного стекла и пенообразователя нагревают в огнеупорных формах до спекания и вспенивания. Полученные блоки пеностекла медленно отжигают в формах в той же туннельной печи, в которой производилось пенообразование (однстадийный способ производства) или после извлечения из форм во второй туннельной печи при температуре около 600 °С (двухстадийный способ производства). Отожженные блоки обрабатывают резанием и шлифованием до нужных размеров.

Технология пеностекла состоит из следующих производственных этапов:

Варка и подготовка основного стекла.

Приготовление пенообразующей смеси.

Вспенивание и отжиг.

Обработка и упаковка.

На рисунке 1.1 представлены ключевые технологические параметры производства пеностекла.



Рисунок 1.1 – Технологические параметры производства пеностекла

Ключевые технологические параметры производства пеностекла имеют решающее значение для регулирования порообразования, что является одним из наиболее приоритетных процессов в данной технологии.

Для более глубокого анализа современного состояния технологий производства и используемых сырьевых материалов проведен обзор патентов на основе данных ФИПС, охватывающий период с 2013 по 2023 год. В результате

этого поиска выявлены ведущие ученые, занимающиеся разработкой составов для пеностекла, и результаты анализа представлены в таблице 1.1.

При этом, информация о методах получения пеностекла собрана в таблице 1.2, что позволяет оценить разнообразие подходов в данной области исследования.

Также отдельно рассмотрены составы сырьевых смесей и технологии получения гранулированного пеностекла, данные о которых представлены в таблице 1.3.

Основными компонентами шихты для производства пеностекла являются [2] различные виды стекла, перлит, гидроксид натрия, шлаки, отходы производства, а также добавки, такие как бура, глицерин и фторид натрия (таблица 1.1). В процессе производства применяются различные газообразователи, включая гидроксид натрия, многоосновный спирт и отходы водоподготовки тепловых электростанций. Выбор газообразователей зависит от конкретной рецептуры и целей использования материала. Температура вспенивания для различных рецептур варьируется от 700 до 1100 °С, что является важным параметром, определяющим как процесс вспенивания, так и конечные свойства получаемого материала.

Помимо этого, особое внимание уделяется использованию отходов производства и шлаков, а также оптимизации состава шихты с целью снижения стоимости и повышения эффективности процесса. Например, применение колеманита вместо более дорогих компонентов позволяет сократить энергетические затраты и уменьшить плотность пеностекла.

В настоящее время наблюдаются несколько ключевых тенденций в разработке пеностекла на основе техногенного сырья [3]. Во-первых, увеличивается использование отходов и вторичных ресурсов. Исследователи и разработчики в области строительных материалов все больше сосредоточены на применении отходов производства и шлаков, что не только уменьшает нагрузку на окружающую среду, но и делает процесс производства более экономически эффективным за счет снижения стоимости сырья.

Таблица 1.1 – Разработки в области составов для получения пеностекла по базе данных ФИПС

ФИО автора	Основные компоненты шихты, мас.%	Газообразователь	Темп.всп., °С	Технологические особенности
Щепочкина Ю.А.	Вулканическое стекло 55-80, вулканический пепел 10-40, гидрат окиси натрия 5-10 [4]	Гидроксид натрия	Не указана	Дополнительно включает вулканический пепел
Щепочкина Ю.А.	Гидрат окиси натрия 9,0-11,0; бой силикатного кирпича 5,0-9,0; перлит 82,0-84,0 [5]	Гидроксид натрия	Не указана	Дополнительно содержит бой силикатного кирпича
Щепочкина Ю.А.	Гидрат окиси натрия 10,5-11,5; бой силикатного кирпича 0,3-0,7; отходы производства газобетона – обрезки, горбушка 1,3-1,7; перлит – остальное. [6]	Гидроксид натрия	Не указана	Дополнительно содержит бой силикатного кирпича и отходы производства газобетона – обрезки, горбушку
Щепочкина Ю.А.	Стеклобой 55-82; шунгит 3-30; бура 5-15	Бура	Не указана	Дополнительно содержит буру, компоненты просеяны через сито 0056 [7]
Щепочкина Ю.А.	Гидрат окиси натрия 7,5-9,5; портландцемент 0,3-0,7; отходы производства газобетона – обрезки, горбушка 4,5-10,5; перлит – остальное [8]	Гидроксид натрия	Не указана	Дополнительно содержит портландцемент и отходы производства газобетона – обрезки, горбушку
Щепочкина Ю.А.	Перлит 15-20, Гидрат окиси натрия 5-10, Доменный шлак 70-80	Гидроксид натрия	Не указана	Дополнительно включает доменный шлак [9]
Щепочкина Ю.А.	Молотый стеклобой 84,0-90,0; газообразователь 1,0-5,0; костяная зола 5,0-15,0 [10]	-	Не указана	Дополнительно включает костяную золу
Щепочкина Ю.А.	Молотый перлит 5,0-10,0; гидрат окиси натрия 3,0-5,0; молотое силикатное стекло 87,0-90,0 [11]	Гидроксид натрия	Не указана	Дополнительно включает молотое силикатное стекло
Щепочкина Ю.А.	Молотый стеклобой 75,0-90,0; отходы алмазобогащения 10,0-25,0 (серпентин 70,0; кальцит 2,0; доломит 28,0) [12]	-	950-1100	Измельчение стеклобоя до остатка не более 10% на сите №008
Щепочкина Ю.А.	Гидрат окиси натрия 6,0- 8,5; углерод 0,005-0,01; листовое стекло и/или тарное стекло 40,0-50,0; перлит остальное; [13]	Гидроксид натрия	960-980	Дополнительно содержит листовое стекло и/или тарное стекло. Измельчение до остатка не более 10% на сите №008.

Продолжение таблицы 1.1

ФИО автора	Основные компоненты шихты, мас.%	Газообразователь	Темп.всп., °С	Технологические особенности
Щепочкина	Молотый стеклобой 75,0-90,0; отходы водоподготовки ТЭЦ 10,0-25,0 (гидроксид железа 5,0-10,0; гидроксиды кальция и магния 2,0-4,0; гипс 2,0-5,0; карбонат кальция – остальное)	Отходы водоподготовки ТЭЦ	950-1100	Использование отходов водоподготовки ТЭЦ как газообразователя. Измельчение до остатка не более 10% на сите №008. [14]
Щепочкина	Стеклокоролек, газообразователь 1-30%	-	Не указана	Газообразователь занимает 1-30% от объема стеклокоролька [15]
Щепочкина	Молотое стекло 10-90, шлам огранки хрусталя 10-90	Шлам огранки хрусталя	Не указана	Газообразователь занимает 10-90% от объема молотого стекла [16]
Яценко Е.А.	Золошлаковый отход ТЭС 20-48, бой стекла 70-33, жидкое стекло 5-7, глицерин 5-2, бура 0-6, фторид натрия 0-4 [17]	Бура	Не указана	Дополнительно содержит жидкое стекло и буру
Яценко Е.А.	Шлак ТЭС 45,5-54,6, стеклобой 27,3-36,4, глицерин 9, борная кислота 3,6, фторид натрия 5,5	-	850-870	Дополнительно содержит борную кислоту, фторид натрия, глицерин. Для теплоизоляционного ячеистого стекла [18]
Яценко Е.А.	Диатомит 68,0-76,5, гидроксид натрия 13,5-22,0, многоосновный спирт 3-6, тетраборат натрия 1-5,5, фторид натрия 0,5-2	Многоосновный спирт	730-790	В качестве порообразователя используют многоосновный спирт, а в качестве плавня – фторид натрия и тетраборат натрия. Для пористого теплоизоляционного силикатного материала [19]
Яценко Е.А.	Шлак ТЭС 60-70, борная кислота 10-20, мел 1-5, стеклобой 15-25	Мел	900-950	Введения в состав пеношлакостекла в качестве основного сырьевого компонента шлаковые отходы ТЭС. Для пеношлакостекла [20]
Яценко Е.А.	Шлак ТЭС 45,1-55,1, стеклобой 1-ЗС 16,1-21,1, стеклобой 1-БС 16,1-21,1, глицерин 3,6, борная кислота 3,6, фторид натрия 5,5	-	850-870	Дополнительно содержит борную кислоту, фторид натрия, глицерин. Для ячеистого стекла [21]
Яценко Е.А.	Шлак ТЭС 45,5- 54,6; стеклобой 27,3-36,4; глицерин 9; борная кислота 3,6; фторид натрия 5,5	-	850-870	Дополнительно содержит борную кислоту, фторид натрия, глицерин. Для теплоизоляционного ячеистого стекла [22]

Продолжение таблицы 1.1

ФИО автора	Основные компоненты шихты, мас. %	Газообразователь	Темп.всп., °С	Технологические особенности
Яценко Е.А.	Шлак ТЭС 55-70, борная кислота 10-20, антрацит 1-5, стеклобой 14-25	Антрацит	900-950	Дополнительно содержит борную кислоту. Для пеношлакостекла [23]
Пучка О.В.	Кремнеземсодержащее сырье 64-72, кальцинированная сода 8-10, доломит 8-10, сульфат 8-10, колеманит 4-6	-	Не указана	Разработанная шихта позволяет снизить количество дорогостоящих компонентов (доломит и сульфат) за счет использования колеманита, который имеет схожий химический состав. Сокращает количество вводимой кальцинированной соды, снижает энергетические затраты на получение стеклогранулята. [24]
Лотов В.А.	Аморфная кремнеземистая порода (трепел Зикеевского месторождения) 50-52, гидроксид натрия 14-16, прокаленная доломитовая мука 4-6, вода 26-28	Гидроксид натрия	750-780	Разработанная шихта позволяет снизить плотность пеностекла до 150-280 кг/м ³ и температуру вспенивания до 750-780°С. [25]
Лотов В.А.	Перлит вспученный 20, аморфная кремнеземистая порода 28, гидроксид натрия 12, вода 40 [26]	Гидроксид натрия	700	Использование аморфной кремнеземистой породы и вспученного перлита в исходном тонкодисперсном состоянии исключает необходимость помола основных компонентов шихты.
Лотов В.А.	Перлит вспученный 20, микрокремнезем конденсированный 28, гидроксид натрия 12, вода 40 [27]	Гидроксид натрия	780	Использование микрокремнезема конденсированного и вспученного перлита в исходном тонкодисперсном состоянии исключает необходимость помола основных компонентов шихты.

Во-вторых, оптимизация состава шихты продолжает оставаться актуальной. Работа над поиском способов улучшения свойств конечного продукта продолжается, и использование колеманита вместо дорогих компонентов может стать распространенной практикой, что позволит снизить стоимость производства и повысить конкурентоспособность продукции.

В-третьих, энергосберегающие технологии становятся важным направлением в развитии технологий производства строительных материалов. Сокращение энергетических затрат может включать разработку новых методов обработки и вспенивания, которые требуют меньше энергии, а также использование более эффективных источников тепла и света. В-четвертых, улучшение экологической безопасности остается важным аспектом в разработках строительных материалов. Это может включать создание новых рецептур, минимизирующих вредное воздействие на окружающую среду, а также использование более экологичных материалов и процессов.

Наконец, разработка добавок и активаторов продолжается, и будет осуществляться поиск новых и инновационных добавок и технологий, способствующих улучшению свойств строительных материалов, включая пеностекло (таблица 1.2). Это может включать использование новых газообразователей и добавок для повышения теплоизоляционных свойств и прочности материала. Следовательно, развитие технологий производства строительных материалов в будущем будет направлено на достижение баланса между экономической эффективностью, экологической безопасностью и техническими характеристиками конечных продуктов, что позволит создавать более устойчивые и конкурентоспособные решения в области строительства и архитектуры.

Таблица 1.2 – Разработки в области технологий и способов получения пеностекла по базе данных ФИПС

Способ получения	Основные компоненты, мас.%	Технический результат	Технологические особенности
<p>Использование шлама водоочистки в качестве газообразователя [28]</p> <p>Использование пропитанного газообразователя раствором азотнокислой соли [29]</p>	<p>порошок шлама водоочистки 1-10, силикатное стекло 90-99</p> <p>Стекло (тарное полубелое (бой), стекло листовое (обрезки), стекло медицинское (бой)) 95-98; пропитанный 3% водным раствором азотнокислой соли (кобальта, никеля, меди, марганца) карбонатсодержащий газообразователь 2-5</p>	<p>упрощение технологии изготовления пеностекла, утилизация шлама водоочистки</p> <p>Упрощение способа получения цветного пеностекла</p>	<p>Использование шлама водоочистки в качестве газообразователя. Температура вспенивания 940-955 °С</p> <p>Газообразователь пропитывают 3-5% водным раствором азотнокислой соли кобальта, или никеля, или меди, или марганца и высушивают его до постоянной массы, вспенивание при температуре 830- 970°С</p>
<p>Использование шлама водоочистки в качестве газообразователя [30]</p>	<p>Бой стекла (листового, тарного) 80-95, газообразователь 5-20</p>	<p>Получение пеностекла из техногенных отходов</p>	<p>В качестве газообразователя используют порошок шлама водоочистки, вспенивание при температуре 850-950°С</p>
<p>Использование шлака ТЭС</p>	<p>Шлак ТЭС – 55-70; борная кислота – 10-20; антрацит – 1-5; стеклобой – 14-25 [23].</p>	<p>Расширению сырьевой базы, снижении температуры вспенивания до 900-950°С, себестоимости, утилизации золошлаковых отходов ТЭС и упрощении технологии получения пеношлакостекла</p>	<p>Закрытые формы переносят в разогретую до 600°С печь; температура вспенивания 900-950°С, продолжительность – 30-40 мин.</p>
<p>Использование шлака ТЭС, глицерина, борной кислоты [18]</p>	<p>Шлак ТЭС 45,5-54,6; стеклобой 27,3-36,4; глицерин 9; борная кислота 3,6; фторид натрия 5,5</p>	<p>Снижение температуры вспенивания, увеличении количества шлака ТЭС</p>	<p>Переносят в разогретую до 600°С печь, температура вспенивания 850-870°С, продолжительность – 50 мин, отжиг при 600°С в течение 20 мин</p>
<p>Использование шлака ТЭС, борной кислоты, фторида натрия, глицерина [21]</p>	<p>Шлак ТЭС 45,1-55,1; стеклобой 1-3С 16,1-21,1; стеклобой 1-БС 16,1- 21,1; глицерин 3,6; борная кислота 3,6; фторид натрия 5,5</p>	<p>Снижение температуры вспенивания, увеличении количества шлака ТЭС</p>	<p>Переносят в разогретую до 600°С печь, температура вспенивания 850-870°С, продолжительность – 50 мин, отжиг при 600°С в течение 20 мин.</p>

Продолжение таблицы 1.2

Способ получения	Основные компоненты, мас.%	Технический результат	Технологические особенности
Использование шлака ТЭС, борной кислоты, фторида натрия, глицерина [22]	Шлак ТЭС 45,5- 54,6; стеклобой 27,3-36,4; глицерин 9; борная кислота 3,6; фторид натрия 5,5	Снижение температуры вспенивания, увеличении количества шлака ТЭС	Переносят в разогретую до 600°C печь, температура вспенивания 850-870°C, продолжительность – 50 мин, отжиг при 600°C в течение 20 мин
Дозирование компонентов, их усреднение, формование гранулированной шихты, ввод гранул шихты в питатель плазменной горелки электродугового плазмотрона, вспенивание гранул до конгломератов, их напыление на металлические формы потоком отходящего плазмообразующего газа [31]	Стеклоотходы 75-98, вспенивающаяся смесь 2-25 (натриевое жидкое стекло 0,5-5, активная сажа с удельной поверхностью 75-150 м ² /г 0,2-1,5, сульфата натрия 0,5-1,5, активный кремнезем 0,6-12,0, оксид бора 0,2-5,0) [32, 33]	Уменьшение расхода плазмообразующего газа, снижение энергозатрат	Гранулы размером 4-6 мм, перед вспениванием гранулы нагревают отходящими плазмообразующими газами, напыление осуществляют потоком отходящего плазмообразующего газа (мощность 9 кВт, расход плазмообразующего газа 0,5-0,8 м ³ /ч).
Активация шихты путем введения раствора сульфатов щелочных металлов [34] Использование стеклобоя или стеклогранулята тарного или листового стекла и пенообразователей (уголь, сажа, известняк, мел) [35]	Стекло состава SiO ₂ 61,0-73,0; Al ₂ O ₃ 0,5-3,0; RO 10,0-15,0; сажа 0,6-3,0 Стеклобой или стеклогранулят тарного или листового стекла 93,0-99,4 м.ч., пенообразователь 0,5-7,0 м.ч.	Активизация процессов порообразования и роста газовой фазы при вспенивании углеродсодержащих сырьевых смесей. Снижение пыления смеси, ускорение процесса смешивания и повышение интенсивности выделения газовой фазы в интервале температур 740-865°C Снижение плотности и повышение защитных характеристик материала	Введение раствора сульфатов щелочных металлов на стадии приготовления шихты для вспенивания. Введение сульфата щелочных металлов водным раствором на стадии смешивания Пенообразователь: уголь, сажа, известняк, мел. Вспенивание при температуре 700-900°C с выдержкой в течение 20-40 мин, затем резкое охлаждение до 600-700 °C в течение 5-25 мин, далее медленное

Продолжение таблицы 1.2

Способ получения	Основные компоненты, мас.%	Технический результат	Технологические особенности
Использование вспученного перлита; аморфного кремнезема, гидроксида натрия [26, 27]	Перлит вспученный 20; аморфный кремнезем 28; гидроксид натрия 12; вода 40	Снижение температуры и времени вспенивания шихты, плотности получаемого материала до 200-300 кг/м ³ с жесткой ячеистой структурой	<p>Технологические особенности</p> <p>охлаждение до температуры окружающей среды.</p> <p>нанесение защитного декоративного покрытия методом полива с последующей термической обработкой покрытия при температуре 100-120 °С в течение 2-4 ч и обжигом при температуре 500-600 °С в течение 5-15 мин.</p> <p>Смешение аморфную кремнеземистую породу, гидроксид натрия и горячую воду с температурой 80-90 °С в реакторе в течение 10-15 мин, затем со вспученным перлитом в течение 10 мин, вспенивание при 700°С в течение 0,5-1 ч, отжиг при температуре от 700 °С до 360 °С в течение 1 ч</p>
Использование отходов доломитового производства и МУНТ [36]	Отходы доломитового производства 0,5-1,0, поверхностно-активное вещество 10,0, многослойные углеродные нанотрубки 0,5-0,8, Стеклобой остальное	Расширение сырьевой базы, сокращение энергетических затрат на вспенивание	Образцы в печь при 500-550 °С, температура вспенивания (700-720 °С, время выдержки 5-20 мин.; отжига от 600 до 30 °С. Использование отходов и МУНТ для увеличения прочности и снижения стоимости.
Использование стеклобоя, золошлака и гидроксида натрия [37]	Стеклобой тарный 48,7-66,40, золошлак термически активированный 22,10-39,8, гидроксид натрия 7,08-8,90, жидкое стекло 2,60-4,42, вода 14,82-18,18	Повышение средней плотности, предела прочности при сжатии, коэффициента теплопроводности	Термообработка золошлака при 450-550°С в течение не более 1 ч, обжиг при 875 – 905°С, отжиг при 775-885°С, термическая активация золошлака для улучшения свойств пеностекла.
Использование цеолитовой породы и вулканического стекла [38]	Цеолитовая порода 35-65, перлит гидратированный 18-50, гидроксид натрия остальное	Улучшение прочностных характеристик и теплопроводности	Сушка и термообработка компонентов перед смешиванием, нагрев до температуры 600- 650°С, вспенивание при 765-835°С, отжиг при 665-685°С.

Продолжение таблицы 1.2

Способ получения	Основные компоненты, мас.%	Технический результат	Технологические особенности
Использование карбонатного газообразователя и оксида цинка [39]	Карбонатный газообразователь 0,5-5,0, оксид цинка 0,5-1,5, стеклобой остальное	Повышение открытой пористости свойств, повышение водонасыщения	Нагрев до 600-620°C, спекание при 620°C – 720°C, вспенивание при 720°C – 871°C в течение 25-40 мин, отжиг от 880°C до 30°C. Нагрев и спекание в определенных диапазонах температур.
Использование стеклобоя, цементной пыли и воды [40]	Цементная пыль: 8,4...16,31 SiO ₂ ; 2,75...5,7 Al ₂ O ₃ ; 46,72...59,8 CaO; 0,73...1,73 MgO; 7,12...27,5 K ₂ O; 1,28...4,03 Na ₂ O; 5,07...7,7 SO ₃ ; бой тарного стекла	Снижение температурного интервала вспенивания, уменьшение времени выдержки, снижение ресурсоемкости и энергозатрат	Вспенивание при 745...815°C, выдержка 0,25...1 ч. Мокрый помол стеклобоя и добавление цементной пыли для улучшения свойств.
Использование боя высокоглиноземистого огнеупора и жидкого стекла [41]	Тарное стекло ЗТ-1 95, смесь боя высокоглиноземистого огнеупора и жидкого стекла 5, соотношение боя высокоглиноземистого огнеупора и жидкого стекла 10:3	Получение пеностекла с высокой термостойкостью и низкой плотностью	Вспенивание при 780 °C, выдержка 30 мин, отжиг при 590 °C, охлаждение в течение 10 ч. Использование высокоглиноземистого огнеупора для улучшения свойств пеностекла
Использование стеклобоя и воды [42] Использование измельченного стеклобоя, раствора кальцинированной соды и глицерина [43]	Стеклобой 70, вода 30 Стеклобой, раствор кальцинированной соды, глицерин в соотношении 90-110 : 6-8 : 1	Получение пеностекла с низкой плотностью при сохранении прочностных характеристик Получение пеностекла с однородной пористой текстурой, высокой прочностью, низким водопоглощением и теплопроводностью	Вспенивание при 740...820°C, выдержка 0,25-1 ч Выдержка и сушка смеси, вспенивание при 745-760 °C, отжиг при 500-550 °C. Использование глицерина для улучшения вспениваемости и прочностных характеристик.

Анализ данных (таблица 1.2) показал, что разработка технологий и методов получения пеностекла включает множество подходов, среди которых особое внимание уделяется использованию вторичных материалов и специализированных добавок для улучшения свойств конечного продукта. В частности, в качестве значительных источников сырья для производства пеностекла выступают отходы, такие как шлам водоочистки, шлак тепловых электростанций, отходы доломитового производства и стеклобой. Применение этих материалов не только способствует их утилизации, но и значительно снижает затраты на сырье, что делает процесс более экономически выгодным.

Для повышения эксплуатационных характеристик пеностекла также применяются различные добавки, включая гидроксид натрия, глицерин, борную кислоту и фторид натрия. Активация шихты с помощью сульфатов щелочных металлов играет важную роль в улучшении свойств материала. Эти добавки влияют на процессы вспенивания, плотность, прочность и теплоизоляционные свойства пеностекла, что является критически важным для его применения в строительстве и промышленности.

Процесс вспенивания пеностекла происходит при температурах в диапазоне от 700 до 870 °С, и эти параметры зависят от состава шихты и используемых добавок. Температурные условия оказывают непосредственное влияние на структуру и свойства получаемого материала, обеспечивая ему легкость, устойчивость к деформациям и высокие теплоизоляционные характеристики.

В зависимости от выбранной технологии процесс производства может включать предварительное смешивание компонентов, формование, использование газообразователей, а также специальные этапы отжига и охлаждения для достижения заданных свойств. Эти технологические особенности позволяют адаптировать процесс под конкретные требования к свойствам и назначению пеностекла.

В современных разработках также используются новые или редко применяемые материалы, такие как цеолитовая порода, вулканическое стекло, карбонатный газообразователь и оксид цинка.

Таблица 1.3 – Способы получения гранулированного пеностекла

Способ получения	Основные компоненты, мас.%	Технологические процессы	Особенности
Использование шлака, борной кислоты, мела и стеклобоя [44]	Шлак ТЭС 55-70; борная кислота 10-20; мел 1-5; стеклобой 14-25	Перемешивание, гранулирование, сушка, вспенивание в печи	Расширению сырьевой базы, снижению себестоимости, утилизации золошлаковых отходов ТЭС, снижении температуры вспенивания до 850-870°C
Использование двух видов шлака [45]	Шлак ТЭС – 20-30; металлургический шлак – 10-20; бой стекла – 40- 60; бура – 3-7; антрацит – 3-7	Перемешивание, гранулирование, сушка, вспенивание в печи	Водопоглощение 0,24-12,44 %, плотность 0,254-1,646 кг/м ³ , прочность при сжатии 0,122-2,465 МПа
Использование шлака ТЭС, боя стекла, буры и антрацита [46]	Шлак ТЭС 50-60; бой стекла 30-40; бура 3-7; антрацит 3-7	Перемешивание, гранулирование, сушка, вспенивание в печи	Водопоглощение 0,25-10,54 %, плотность 0,236-1,466 кг/м ³ , прочность при сжатии 0,112-4,223 МПа; снижение температуры вспенивания до 800-850°C
Использование сульфата для эффективного вспенивания, циркона – для повышения химостойкости [47]	Диатомит – 51- 60, кальцинированная сода – 14-17, доломит – 13-15, сульфат – 0,5-1,5, циркон – 12-15,5	Смешение, компактирование, варка стеклогранулята	Повышение щелочестойкости стекла, снижении энергоемкости производства
Перемешивание шихты с водой для образования гидросиликата натрия [48]	Стеклобой 43-45, аморфная кремнеземистая порода 23-25, гидроксид натрия 11-13, алюмосиликатная порода 4-6, вода 13-17	Перемешивание, гранулирование, вспенивание в печи	Упрощение способа приготовления и состава шихты, снижение энергозатрат
Синтез первичного гидросиликата натрия с силикатным модулем 2,7-3,3 [49]	Гидроксид натрия 14-16, аморфная кремнеземистая порода 50-52, доломитовая мука 4-6, горячая вода 26-28	Смешивание, гранулирование, вспенивание в печи	Теплоизоляционные материалы с жесткой структурой, повышение водостойкости
Использование аморфного микрокремнезема, маршаллита, кальцинированной соды и доломита [50]	Аморфный микрокремнезем 25-61,9, маршаллит 0,1-37, кальцинированная сода 20, доломит 17, газообразователь 1	Компактирование, термическая обработка, вспенивание	Истинная плотность 200-268 кг/м ³ , насыпная плотность 150-200 кг/м ³ , водопоглощение 3,5-5,2 %; прочность при сжатии 2,0-3,5 МПа

Продолжение таблицы 1.3

Способ получения	Основные компоненты, мас.%	Технологические процессы	Особенности
Использование цеолитсодержащей породы и водного раствора NaOH [51, 52]	Цеолитсодержащая порода 75-80, NaOH 15-20	Смешивание, гранулирование, высушивание, вспенивание	Плотность пеностекла от 150 до 600 кг/м ³

В представленной таблице отражены разработки в области технологий и способов получения гранулированного пеностекла, охватывающие широкий спектр подходов. В частности, отмечается значительное использование отходов производства, таких как шлак ТЭС, металлургический шлак, бой стекла, что позволяет не только утилизировать отходы, но и существенно снизить стоимость сырья для производства пеностекла.

Для улучшения свойств гранулированного пеностекла используются различные добавки, включая гидроксид натрия, аморфный микрокремнезем, маршаллит, кальцинированная сода, доломит, что оказывает влияние на вспенивание, плотность, прочность и теплоизоляционные характеристики пеностекла, что является критическим фактором для применения этого материала в различных областях строительства и промышленности.

Процесс вспенивания происходит при различных температурах, от 700 до 870°C, что зависит от состава шихты и выбранных добавок. Такие температурные условия напрямую влияют на структуру и свойства получаемого гранулированного пеностекла, обеспечивая его устойчивость к деформациям и высокую теплоизоляционную эффективность. В зависимости от выбранного способа производства, процесс может включать предварительное смешивание компонентов, их гранулирование, сушка, вспенивание в печи, а также специальные этапы отжига и охлаждения для достижения необходимых свойств.

В ряде разработок используются новые или редко используемые материалы, например, цеолитсодержащая порода, что открывает новые возможности для модификации свойств гранулированного пеностекла.

Существующие разработки в области производства пеностекла в значительной степени ориентированы на снижение стоимости конечного продукта путем использования отходов или недорогих сырьевых материалов (рисунок 1.2). В этом контексте особое внимание уделяется задачам утилизации золошлаковых отходов тепловых электростанций. Минимальная температура плавления для таких материалов составляет 850-870 °C с учетом влияния корректирующих добавок.

Достижение максимального снижения температуры плавления возможно с дополнительным использованием более дорогих исходных компонентов.

В качестве газообразователя (вспучивающего агента) наряду с традиционными углеродсодержащими (такими как газовая сажа, карбид кремния и др.) и карбонатсодержащими материалами (например, известняк, мрамор и т.д.) все чаще применяется метод щелочной активации (рисунок 1.3). В частности, в этом процессе активно используется гидроксид натрия.



Рисунок 1.2 – Вариации использования отходов в качестве газообразователя

На рисунке 1.2 представлены различные отходы производств, которые могут быть использованы в качестве газообразователя при получении пеностекла. Химический состав и эффект этих отходов позволяют им частично или полностью заменять аналогичные компоненты природного происхождения, используемые в шихте. Это открывает возможности для разработки новых составов и совершенствования существующих технологий производства эффективных строительных материалов и изделий. Использование местного сырья и отходов промышленности не только снижает затраты на производство, но и способствует экологической устойчивости, что делает процесс более эффективным и экономически оправданным.



Рисунок 1.3 – Механизмы активации шихты при производстве пеностекла

В настоящее время на территории Российской Федерации функционирует несколько производителей пеностекла, характеристики деятельности которых представлены в таблице 1.4. Пеностекло, выпускаемое этими производителями, обладает широким спектром диапазона применения. Например, гранулированное пеностекло фракции 5-20 мм используется в качестве засыпной теплоизоляции при небольших нагрузках, таких как неэксплуатируемые плоские и скатные кровли, стены, полы, перекрытия и заглубленные стены фундамента.

Фракция 30-60 мм, в свою очередь, применяется для засыпной теплоизоляции при значительных нагрузках, включая эксплуатируемые кровли, фундаментные плиты, дорожное строительство, полы в промышленных зданиях, отмостки и автостоянки.

Блоки из пеностекла с пределом прочности на сжатие около 500 кПа предназначены для теплоизоляции плоских неэксплуатируемых кровель с различными основаниями, скатных кровель с любым покрытием, наружных стен, включая многослойные конструкции с воздушным зазором и без него, а также для стен подвалов и потолков при устройстве внутренней теплоизоляции.

Таблица 1.4 – Анализ характеристик производителей пеностекла в Российской Федерации

Название компании	Регион	Продукция	Характеристики
ООО «Гранулин» [54]	Московская обл.	Сухие смеси с пеностеклом, сухая засыпка, пеностекло гранулированное, пеностекольный щебень	-
Компания «ETIZ» [55]	Ярославская область	Паростекло	Плотность: 120 кг/м ³ и 180 кг/м ³
ООО «Объединенная промышленная инициатива» [56]	Московская обл.	Блоки из пеностекла FOAMGLAS, плиты FOAMGLAS WALL BOARD W+F, блоки FOAMGLAS TAPERED, блоки FOAMGLAS HLB, фасонные изделия FOAMGLAS, блоки FOAMGLAS PERINSUL	-
ООО НПО «Силикат» [57]	Ленинградская обл.	Гранулированное пеностекло	-
ООО «Сталькон-Д» [58]	Московская обл.	Гранулированное пеностекло различных фракций, гранулированное пеностекло белое, пеностекло щебень	Размеры фракций: 0-1,5 мм; 1,5-4,0 мм; 2,5-5,0 мм; 4,0-20 мм; 4,0-16,0 мм
ООО «Каммет» [59]	Санкт-Петербург	Блочное пеностекло	Размеры: 600x450x40, 50, ... 250 см
ООО «АйСиЭм Гласс Калуга» [59]	Калужская обл.	Пеностекольный щебень	Фракции: 5-20 мм (марка 100); 30-60 мм (марка 140)
ООО «Химфайер Инжинеринг» [61]	Красноярский край	Фасонные элементы из пеностекла, блок пеностекла с кашированным слоем, плита из пеностекла с кашированным слоем, блок пеностекла с кашированным слоем, плита из пеностекла с кашированным слоем с одной стороны, пеностекольный щебень, пеностекольный щебень (пенокрошка), плиты из пеностекла различными размерами	-
Завод теплоизоляционных материалов АМАКС [62]	Новосибирская область	Пеностекло: щебень пеностекольный, блоки из пеностекла, сегменты и фасонные изделия из пеностекла, пеностекольные плиты (длина 500 мм)	-
ООО "Пеноситал" [63]	Пермский край	Плитное пеностекло, щебень пеностекольный	Размеры плит: 600 x 500 x (50-150) мм; размеры щебня: 30 – 60 мм

Блоки пеностекла с пределами прочности на сжатие 800, 1000, 1200, 1400, 1600 и 2400 кПа предназначены для применения в промышленных объектах. Кроме того, фасонные изделия из пеностекла используются для изоляции трубопроводов. В целом, пеностекло представляет собой универсальный материал, который может быть использован в различных сферах строительства и промышленности.

В связи с этим, пеностекло, благодаря своим уникальным свойствам и разнообразным областям применения, представляет собой универсальный строительный материал. Однако для его производства необходимы качественные сырьевые компоненты, которые обеспечивают не только физические и механические характеристики, но и экономическую целесообразность. В связи с этим, важно обратить внимание на состав и характеристики этих сырьевых материалов. В следующем разделе будет рассмотрен ассортимент сырьевых материалов, используемых для производства пеностекла на основе техногенного сырья, а также их влияние на конечные свойства продукта. Это позволит глубже понять, как выбор сырья влияет на эффективность и качество конечного изделия.

1.2 Сырьевые материалы для производства пеностекла на основе техногенного сырья

В промышленном производстве пеностекла основным сырьевым материалом является стекло, которое может включать оконный, бутылочный и другие виды стеклобоя. Для корректировки состава пеностекла в шихту добавляются перлитовые и базальтовые породы, вспученный перлит, нефелиновый сиенит, щелочесодержащие породы, а также цеолитсодержащие туфы. Это позволяет исключить энергоемкую стадию стекловарения, что, в свою очередь, способствует снижению затрат на производство.

Кроме того, в состав шихты вводятся природный кварцевый песок и раствор щелочи. В качестве газообразователя используются карбонатные породы, уголь, а также смесь кальцинированной соды с глицерином и сам глицерин [63]. Однако одной из основных проблем является высокая стоимость стеклобоя, что приводит к удорожанию итогового продукта.

В связи с этим важным является тот факт, что на территории Российской Федерации имеются значительные объемы различных отходов, которые могут служить заменой традиционным сырьевым ресурсам при производстве пеностекла. К таким отходам относятся кремнийсодержащее силикатное сырье, представленное кварцевым песком, диатомитами, трепелами, гранулированными металлургическими и фосфорными шлаками, а также золой и шлаками тепловых электростанций, содержащими 60-90 % стеклофазы [64]. Эти отходы могут не только снизить стоимость производства, но и способствовать более эффективному использованию ресурсов.

При этом, Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» от 24 июня 1998 года устанавливает правовые основы обращения с отходами производства и потребления. Целью данного закона является предотвращение вредного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую среду, а также вовлечение таких отходов в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья. Следовательно, эффективное использование отходов не только решает проблемы утилизации, но и открывает новые возможности для устойчивого развития производства пеностекла.

Таблица 1.5 – Классификация источников образования отходов

Источник образования отходов	Примеры отходов
Склады хранения химического сырья	Химические вещества с просроченным сроком годности, без этикеток, списанные химикаты
Технологический процесс основного производства	Отходы исходных материалов, не соответствующих требованиям технологического процесса, зачистки резервуаров, наполнители ионообменных и других фильтров, отходы технической извести при обезвреживании сточных вод
Технологический процесс вспомогательного производства	Производство инструмента, оснастки, технологического оборудования, упаковки, тары, испытательное производство
Энергетическое, электротехническое и ремонтное хозяйство	Вышедшие из строя ртутьсодержащие приборы и ртутные лампы, шнитроны (ртутные выпрямители), конденсаторы и трансформаторы, содержащие масла с ПХБ и ПХТ
Очистные сооружения	Отходы общезаводских очистных сооружений сточных вод гальванического производства, илоуловителей и нефтесборников, гидрофильтров, жироловок, песколовок, газопылеулавливающих установок, отстойников ливневых и талых вод

Продолжение таблицы 1.5

Источник образования отходов	Примеры отходов
Транспортное хозяйство	Отработанные масла, щелочные и кислотные аккумуляторные батареи, электролит из аккумуляторов, замасленная ветошь, отработанные автопокрышки
Ремонтно-строительные участки	-
Отходы химических и других лабораторий	-
Объекты, связанные с жизнедеятельностью человека	Твердые бытовые отходы, пищевые отходы

В настоящее время в России наблюдается критическая ситуация с переработкой вторичных ресурсов, особенно в отношении не утилизируемых твердых отходов горного производства. Общая масса всех видов таких отходов составляет около 45 миллиардов тонн, при этом под складирование задействовано более 250 тысяч гектаров земель. Хотя резиносодержащие отходы, включая изношенные автомобильные шины, составляют лишь небольшую долю (1-2 %), их вовлечение в производственный цикл предоставляет возможность использовать ценные вещества. При этом получение этих веществ из природного сырья часто является дорогостоящим, трудоемким и экологически небезопасным.

Помимо этого, объективные предпосылки для использования резиносодержащих отходов включают необходимость сохранения природно-ресурсного потенциала, замену первичных ресурсов вторичными, а также значительный экономический потенциал, заключенный во вторичных ресурсах [65]. Эти факторы подчеркивают важность разработки эффективных технологий переработки и утилизации отходов, что может способствовать не только экономии ресурсов, но и улучшению экологической ситуации в стране (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Классификация промышленных отходов как потенциальных источников техногенного сырья

Группа промышленных отходов	Примеры отходов	Потенциальное использование в качестве вторичного сырья
Газообразные отходы производства	Пары органических растворителей, диоксид углерода, оксиды серы, оксиды азота, сероводород	-
Жидкие и пастообразные отходы производства	Кислые гудроны, отработанные минеральные масла, нефте- и маслошламы, отработанные смазочно-охлаждающие жидкости, отходы растворителей, отходы лакокрасочных материалов, отходы подготовки природных вод, осадки производственных сточных вод	Отработанные минеральные масла могут применяться для смазки грубых узлов трения, смазки пресс-форм на железобетонных заводах, в качестве компонентов котельных топлив или заменителей последних
Твердые отходы производства	Зола и шлаки тепловых электростанций, шлаки черной и цветной металлургии, строительные отходы, отходы производства резин и амортизированных шин, отходы производства пластмасс, отходы торфяной и лесной промышленности, зола и шлаки мусоросжигательных заводов	Шлаки и золы могут использоваться в качестве заполнителей в строительстве, в производстве керамической и стекольной промышленности, в качестве добавок в бетон и другие строительные материалы

Значимы результаты разработок в области освоения такой суб-группы твердых промышленных отходов, как шлаки черной и цветной металлургии. Наиболее ценными для черной металлургии являются железосодержащие отходы (пыль, шлам, окалина), в то время как шлаки в основном используются в других отраслях промышленности.

В таблице 1.7 представлены характеристики шлаков черной и цветной металлургии.

Таблица 1.7 – Классификация твердых промышленных отходов, включая шлаки черной и цветной металлургии

Тип шлаков	Примеры	Химический состав	Потенциальное использование
Железосодержащие отходы (пыль, шлам, окалина)	Пыль и шлам газоочисток мартеновских печей и конвертеров	Fe _{общ} – от 30 до 50 %; CaO – от 5,0 до 8,5 %; SiO ₂ – от 6,0 до 12 %; Al ₂ O ₃ – от 1,2 до 3,0 %; MgO – от 1,5 до 2,0 %; C _{общ} – от 2,5 до 30,0 %; Zn – от 0,05 до 5,3 %.	Использование в качестве добавки к агломерационной шихте после обесцинкования

Продолжение таблицы 1.7

Тип шлаков	Примеры	Химический состав	Потенциальное использование
Шламы агломерационных фабрик	-	-	Использование в качестве добавки к агломерационной шихте
Шламы доменного производства	Шламы газоочисток доменных печей, подбункерных помещений доменных печей	Fe _{общ} – от 33 до 35 %; SiO ₂ – от 7 до 11 %; Al ₂ O ₃ – от 1 до 3 %; CaO – от 8 до 28 %; MgO – от 1 до 3 %; MnO – от 0,1 до 1,5 %; C _{общ} – менее 15,0 %;	Использование в качестве добавки к агломерационной шихте
Шламы газоочисток мартеновских печей	-	Fe _{общ} – от 55-67%	Использование в качестве добавки к агломерационной шихте после обесцинкования
Шламы газоочисток конверторов	-	Fe _{общ} – от 55-67%	Использование в качестве добавки к агломерационной шихте после обесцинкования
Шламы газоочисток электросталеплавильных печей	-	Fe _{общ} – от 30 до 40%	Использование в качестве добавки к агломерационной шихте после обесцинкования
Шлаки черной металлургии	Зола и шлаки тепловых электростанций, шлаки черной металлургии	-	Использование в производстве цемента, вяжущих, бетона, щебня, шлаковой пемзы и т.д.
Шлаки цветной металлургии	Шлаки никелевых заводов, медные шлаки, оловянные и свинцовые шлаки	-	Переработка в строительные материалы и изделия, извлечение ценных компонентов

В целом проблема переработки и использования отходов металлургических производств решается положительно.

Значимый объем отходов тепловых электростанций и уже достигнутые в данном направлении результаты определяют перспективность задачи развития подходов использования золы и шлаков. Данный вид твердых промышленных отходов уже применяется в качестве вторичного сырья достаточно широко, но решение проблемы утилизации зол и шлаков тепловых электростанций с учетом

развития тепловой энергетики в стране приобретает все большее значение. Удаление зол и шлаков в отвалы и содержание последних требует затраты колоссальных средств. Достаточно сказать, что только за одни сутки работы на угле ТЭС мощностью 1 млн. кВт (по нынешним масштабам средняя электростанция) сжигает около 10 000 т угля и при этом образуется свыше 1000 т шлака и золы, под отвал которых (высотой 8 м) требуется площадь более одного гектара в год [66, 67].

Различные виды отходов производства возможно успешно применять при получении пеностекла, полностью или частично заменяя традиционно используемые компоненты шихты без потери качества готового продукта (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Основные принципы использования техногенного сырья в производстве пеностекла

На территории Российской Федерации расположено 85 тепловых электрических станций (ТЭС), использующих уголь в качестве основного вида топлива. Наибольшее количество ТЭС расположено в Сибирском Федеральном округе, Уральском Федеральном округе и на Дальнем Востоке (таблица 1.8).

В Сибирском Федеральном округе находятся шесть областей, два края, три республики, имеющие на своей территории 50 электрических станций с твердотопливными энергоблоками, что составляет 59 % от общего числа ТЭС с твердотопливными энергоблоками на территории РФ.

На территории Центрального Федерального округа размещены 4 ТЭС (5 % от общего числа ТЭС с твердотопливными энергоблоками). 25 % ТЭС (21 шт.) находятся на территории Дальневосточного Федерального округа. Уральский Федеральный округ – 4 электрические станции, что составляет 5 % от общего числа ТЭС с твердотопливными энергоблоками. Приволжский федеральный округ – 1

ТЭС (1 % от общего числа ТЭС с твердотопливными энергоблоками). Северо-западный федеральный округ 3 ТЭС 3 % от общего числа ТЭС с твердотопливными энергоблоками. Южный федеральный округ 2 ТЭС 2 % от общего числа ТЭС с твердотопливными энергоблоками. Наименьшее число электростанций располагается в Северо-Западном, Приволжском и Южном Федеральных округах.

Таблица 1.8 – Регионально-географическое распределение тепловых электростанций в Российской Федерации

Федеральный округ	Субъект РФ	Количество	Наименование
Сибирский Федеральный округ	Иркутская область	11	Иркутская ТЭЦ-10, Иркутская ТЭЦ-11, Иркутская ТЭЦ-12, Ново-Зиминская ТЭЦ, Ново-Иркутская ТЭЦ, Усть-Илимская ТЭЦ, Ангарская ТЭЦ-9, Ангарская ТЭЦ-10, Байкальская ТЭЦ, Братская ТЭЦ, Усольская ТЭЦ
	Кемеровская область	9	Беловская ГРЭС, Кузнецкая ТЭЦ-3, Ново-Кемеровская ТЭЦ, Томь-Усинская ГРЭС, Западно-Сибирская ТЭЦ, Южно-Кузбасская ГРЭС, Кемеровская ГРЭС, Кемеровская ТЭЦ, Центральная ТЭЦ
	Красноярский край	9	Березовская ГРЭС, Железнодорожная ТЭЦ, Канская ТЭЦ, Красноярская ТЭЦ-1, Красноярская ТЭЦ-2, Красноярская ТЭЦ-3, Минусинская ТЭЦ, Назаровская ГРЭС, Красноярская ГРЭС-2
	Читинская область	2	Читинская ТЭЦ-1, Читинская ТЭЦ-2
	Новосибирская область	6	Барабинская ТЭЦ, Новосибирская ТЭЦ-2, Новосибирская ТЭЦ-3, Новосибирская ТЭЦ-4, Новосибирская ТЭЦ-5, Новосибирская ТЭЦ-6
	Республика Бурятия	4	Гусиноозерская ГРЭС, Тимлюйская ТЭЦ, Улан-Удэнская ТЭЦ-1, Улан-Удэнская ТЭЦ-2
	Алтайский край	3	Барнаульская ТЭЦ-2, Барнаульская ТЭЦ-3, Бийская ТЭЦ
	Омская область	2	Омская ТЭЦ-4, Омская ТЭЦ-5
	Томская область	2	Томская ГРЭС-2, Северская ТЭЦ
	Республика Тыва	1	Кызыльская ТЭЦ
	Республика Хакасия	1	Абаканская ТЭЦ
Уральский Федеральный округ	Свердловская область	2	Красногорская ТЭЦ, Рефтинская ГРЭС
	Челябинская область	2	Аргаяшская ТЭЦ, Троицкая ГРЭС,

Продолжение таблицы 1.8

Федеральный округ	Субъект РФ	Количество	Наименование
Дальневосточный федеральный округ	Хабаровский край	4	Амурская ТЭЦ, Майская ГРЭС, Хабаровская ТЭЦ-3, Совгаванская ТЭЦ
	Забайкальский край	2	Приаргунская ТЭЦ, Шерловогорская ТЭЦ
	Приморский край	3	Артемовская ТЭЦ, Приморская ГРЭС, Партизанская ГРЭС
	Магаданская область	2	Аркаалинская ГРЭС, Магаданская ТЭЦ
	Амурская область	2	Благовещенская ТЭЦ, Райчихинская ГРЭС
	Сахалинская область	2	Сахалинская ГРЭС, Сахалинская ГРЭС-2
	Республика Саха (Якутия)	2	Нерюнгринская ГРЭС, Чульманская ТЭЦ
	Чукотский автономный округ	3	Анадырская ТЭЦ, Эгвекинотская ГРЭС, Чаунская ТЭЦ
	Еврейская автономная область	1	Биробиджанская ТЭЦ
Центральный федеральный округ	Тульская область	2	Черепетская ГРЭС, Харанорская ГРЭС
	Костромская область	1	Шарьинская ТЭЦ
	Смоленская область	1	Дорогобужская ТЭЦ
Приволжский федеральный округ	Пермский край	1	Чайковская ТЭЦ-18
Северо-западный федеральный округ	Республика Коми	1	Интинская ТЭЦ
	Мурманская область	1	Апатитская ТЭЦ
	Архангельская область	1	Северодвинская ТЭЦ-1
Южный федеральный округ	Ростовская область	2	Новочеркасская ГРЭС, Экспериментальная ТЭС

К отходам тепловых электростанций (ТЭС) относятся продукты, образующиеся в результате добычи, обогащения и сжигания твердого топлива, включая золы и шлаки. Химический и минерально-фазовый состав зол и шлаков ТЭС, а также их структура и свойства зависят от нескольких факторов: состава минеральной части топлива, режима сжигания, теплотворной способности, а также методов улавливания и удаления золы и шлака, включая место их отбора.

Например, содержание обожженной минеральной части топлива варьируется в зависимости от типа угля: в бурых углях – 10-15 %, в каменных углях – 3-40 %, в антраците – 2-30 %, в горючих сланцах – 50-80 %, в топливном торфе – 2-30 %, в дровах – 0,5-1,5 %, в мазуте – 0,15-0,2 %. Учитывая огромные объемы сжигаемого топлива для производства тепла и энергии, становится очевидной проблема утилизации золы и шлаков.

Дополнительно, на большинстве тепловых электростанций топливо сжигается в пылевидном состоянии при температуре в топочной камере от 1200 до 1600 °С. В результате этого процесса образуются конгломераты различных соединений в виде пылевидной массы. Мелкие и легкие частицы размером от 5 до 100 мкм, содержащиеся в золе в количестве до 80-85 %, уносятся из топок котлоагрегатов с дымовыми газами, образуя так называемую золу-унос. В то же время более крупные частицы оседают на дне топки, сплавляясь в кусковые шлаки или в стекловидную шлаковую массу, которая затем подвергается грануляции. Следует отметить, что количественное соотношение между шлаками и золой-уносом варьируется в зависимости от конструкции топки. В частности, в топках с твердым шлакоудалением в шлак обычно переходит от 10 до 20 % всей золы топлива, в топках с жидким шлакоудалением – от 20 до 40 %, а в циклонных топках – от 85 до 90 % всей золы топлива.

Согласно данным, приведенным в таблице 1.10, золы, образующиеся при сжигании каменных углей и антрацитов на ТЭС, в основном состоят из SiO_2 и Al_2O_3 . Соотношение основных оксидов в золах ТЭС в среднем составляет: SiO_2 – 40-58 %, Al_2O_3 – 21-27 %, CaO – 4-6 %, Fe_2O_3 – 4-17 %, Na_2O – 0,4-1,4 %, K_2O – 0,4-4,7 %, MgO – 0,6-2,4 %. Кроме того, в состав зол входят соединения титана, ванадия, германия, галлия, серы и урана, а также оксиды щелочных металлов – до 4 %. Потери при прокаливании, характеризующие содержание несгоревших углеродистых частиц в золе, составляют 0,5-30 %. Минералогический состав кислых зол, получаемых из каменных и бурых углей, антрацита и торфа, характерен для большинства месторождений в нашей стране. Он включает метакаолин, различные модификации свободной SiO_2 , глинозем, муллит и другие вещества. Основные золы, помимо упомянутых компонентов, содержат силикаты и алюминаты кальция, которые образуются, например, при сжигании горючих сланцев, а также Канско-Ачинских и ангренских углей [68].

Таблица 1.9 – Химический состав и плавкость минеральной части важнейших твердых топлив

Месторождение	Химический состав								Характеристики плавкости, °С *		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	T ₁	T ₂	T ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Донецкий АШ+АСШ	52,0	22,0	-	15,0	4,0	2,0	3,5	1,5	1100	1200	1250
Донецкий ТР	39,8	26,6	-	22,0	8,0	2,1	1,5	1,5	1060	1200	1250
Донецкий Д	52,0	24,0	0,8	14,0	2,7	1,5	4,0	0,7	1100	1250	1350
Донецкий Г	52,0	24,0	0,8	14,0	2,7	1,5	4,0	0,7	1180	1240	1280
Кузнецкий Т	55,0	25,0	0,8	12,0	3,5	1,0	2,8	2,8	1250	1300	1400
Кузнецкий Г	49,2	25,4	-	15,4	5,6	2,3	2,1	2,1	1100	1185	1260
Кузнецкий Д	53,4	23,8	-	8,1	7,6	3,6	3,5	3,5	1130	1200	1250
Экибастузский	64,7	27,7	0,7	4,7	1,7	0,2	0,7	0,3	1400	1500	-
Куучекинский	57,4	34,5	-	5,5	1,0	0,8	0,7	0,7	1500	-	-
Карагандинский	53,9	25,9	-	-	8,3	-	-	-	1400	1450	1470
Подмосковный	48,2	37,6	-	8,0	5,4	0,7	-	-	1350	1500	1500
Кизеловский	46,3	31,5	-	19,0	1,2	0,9	-	-	1200	1450	1500
Егоршинский	51,8	37,9	-	5,0	3,9	1,6	-	-	1500	-	-
Волчанский	47,9	39,5	1,0	5,4	4,4	1,3	1,0	0,3	1350	1500	-
Интинский	55,1	21,5	-	12,9	6,0	2,2	2,3	2,3	1050	1150	1170
Воркутинский	60,2	22,0	0,5	8,7	4,3	1,8	1,8	0,9	1140	1185	1225
Львовско-волынский	40,0	25,8	0,6	22,5	8,1	1,4	1,5	0,5	1100	1200	1230
Ткварчельский	55,7	30,9	1,2	5,1	4,1	0,4	0,8	1,4	1450	1500	-
Ангренский	32,5	21,5	-	14,9	24,3	3,6	3,6	3,6	1160	1300	1320
Назаровский	31,0	13,0	-	18,0	32,0	5,0	0,5	0,5	1200	1220	1240
Ирша-бородинский	47,0	13,0	-	8,0	26,0	5,0	0,5	0,5	1180	1210	1230
Черемховский	61,5	22,2	-	10,4	4,2	1,5	0,2	0,2	1130	1240	1275
Азейский	51,6	29,5	0,2	7,4	8,4	2,1	0,6	0,2	1100	1295	1310

Продолжение таблицы 1.9

Месторождение	Химический состав						Характеристики плавкости, °С *				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃		SiO ₂	Al ₂ O ₃		SiO ₂	Al ₂ O ₃		SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Гусино-озерский	51,5	23,8	0,8	12,1	5,1	2,9	2,8	0,9	1070	1220	1240
Холбольджинский	52,3	21,1	0,7	10,1	9,7	2,6	2,0	1,0	1060	1190	1200
Райчихинский	37,3	25,6	-	19,4	14,9	1,8	1,0	1,0	1100	1260	1290
Ургальский	66,1	24,0	0,8	3,9	1,6	0,7	2,3	0,7	1150	>1500	-
Сучанский	63,5	22,8	0,6	4,1	5,0	1,3	2,1	0,5	1120	1320	1340
Реттиховский	51,6	28,4	0,6	9,8	5,4	2,0	2,0	0,2	1300	1350	1375
Прибалтийские сланцы	20-33	5-13	До 0,6	4-8	43-55	3,7	1,5		-	-	-

* T₁ – температура начала деформации; T₂ – температура размягчения; T₃ – температура начала жидкоплавкого состояния

Зола-унос представляет собой тонкодисперсный материал с малым размером частиц, который может быть использован в различных целях без дополнительного помола. Важной особенностью золы является содержание около 5-6 % несгоревшего топлива, что делает ее потенциально ценным ресурсом для извлечения металлов. Например, зола углей содержит практически все металлы, включая значительные концентрации урана, достигающие 1 кг/т в золе бурых углей некоторых месторождений, а также ванадия, кобальта, меди, никеля, цинка, свинца и урана в золе торфа.

Физические свойства зол и шлаков тепловых электростанций характеризуются высокой дисперсностью и насыпной плотностью. В частности, пылевидные золы современных электростанций обладают следующими характеристиками: от 30 до 50 % частиц имеют размер до 10 мкм, 70-80 % частиц – до 40 мкм, при этом содержание фракции более 85 мкм обычно не превышает 20 %. Около 50 % частиц золы имеют размеры 30-40 мкм. Дисперсность золы-уноса определяется удельной поверхностью, которая составляет 1000–4000 см²/г. При этом дисперсность также зависит от тонкости измельчения пылевидного топлива и режима сжигания. Наиболее дисперсная зола улавливается электрофильтрами, и гранулометрический состав золы может варьироваться в зависимости от типа коллектора. Средняя насыпная плотность золы составляет 600-1000 кг/м³, а истинная плотность – 1800-2400 кг/м³.

Также, золы подразделяются на высококальциевые ($\text{CaO} > 20\%$) и низкокальциевые ($\text{CaO} < 20\%$). В частности, высококальциевые золы содержат кристаллические фазы, в то время как низкокальциевые характеризуются стеклом и аморфизованным глинистым веществом. Более того, высококальциевые золы дополнительно делятся на низкосульфатные ($\text{SO}_3 < 5\%$), получаемые при сжигании угля и торфа, и сульфатные ($\text{SO}_3 > 5\%$), образующиеся при сжигании сланцев. Высокое содержание CaO в золе сланцев и торфа позволяет использовать ее для снижения кислотности почвы, что делает ее эффективным известкованием.

В связи с вышеизложенным, зола-унос находит широкое применение в строительстве и производстве. Она используется как добавка к цементу (10-15 %),

а также в качестве компонента цементной сырьевой смеси. Кроме того, зола-унос служит кремнеземистым компонентом при производстве автоклавного и безавтоклавного газобетона. Также она применяется для легких, плотных и пористых керамзитобетонов, в производстве силикатного кирпича и искусственных пористых заполнителей, таких как аглопоритовый зольный гравий и золокерамзит. Более того, зола-унос используется как выгорающая добавка при производстве глиняного кирпича и в минераловатных изделиях.

Дополнительно, зола-унос сухого улавливания может использоваться для укрепления грунтов при строительстве автомобильных дорог, в качестве медленно твердеющего связующего, а также в гидротехнических работах, таких как производство сборного железобетона и изготовление бетонных растворов для плотин и дамб.

Широкие возможности утилизации золы связаны с ее сорбционными свойствами. По составу зола близка к неорганическим катионообменникам – цеолитам, имеющим формулу $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot k\text{Al}_2\text{O}_3$. Несгоревшие частицы угля, присутствующие в золе, также являются активным адсорбентом по отношению к органическим малодиссоциирующим веществам. Благодаря этим свойствам золу можно применять для очистки слабо загрязненных сточных вод. В результате, зола-унос представляет собой многофункциональный материал, который может значительно улучшить эффективность использования ресурсов в строительной отрасли и в экологических технологиях.

Шлаки являются основным видом отходов, образующихся при кусковом сжигании топлива. При пылевидном сжигании шлаки составляют 10-25 % от массы образуемой золы. Они формируются в результате спекания отдельных частиц на колосниковой решетке при температурах свыше 1000 °С или при охлаждении расплавленной минеральной части топлива при температурах более 1300 °С. Топливные гранулированные шлаки представляют собой плотные темные гранулы черного и бурого цветов, размеры которых варьируются от 0,15 до 15-20 мм. Иногда они имеют форму пластинок и нитей светло- и темнозеленого цвета с максимальными размерами до 30-35 мм.

Химический состав шлаков зависит от состава минеральной части твердых топлив, что приводит к значительным вариациям. Важнейшие оксиды в шлаках различных твердых топлив обычно находятся в следующих пределах: SiO_2 – 35-65 %, Al_2O_3 – 10-25 %, CaO – 1-50 %. При этом, в шлаках содержится значительное количество оксидов железа, которые представлены главным образом в закисной форме. Отсутствие условий равновесной кристаллизации и резкое охлаждение шлаковых расплавов приводят к тому, что топливные шлаки имеют в основном стекловидную структуру. В стеклофазе могут преобладать полимерно-кристаллитные области муллитового (содержание CaO до 10 %) или меллитового, а также волостонитового (содержание CaO от 10 до 40 %) и иногда геленитового (содержание CaO от 40 до 50 %) составов. В зависимости от химического состава встречаются топливные шлаки, содержащие кристаллическую фазу в количестве от нескольких до 80 %. В кристаллической фазе могут быть обнаружены муллит, геленит, псевдоволластонит и иногда железный монтичеллит, а содержание $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в сланцевых шлаках достигает 60-70 %. Химический и фазовый состав определяют активность шлаков. В соответствии с химико-минералогическим составом топливные шлаки можно разделить на три группы: сверхкислые с модулем основности (M_o) $< 0,1$; кислые с $M_o = 0,6-0,9$; и основные с $M_o = 1,0-1,1$ (таблица 1.10). Следует отметить, что химические составы топливных шлаков несколько отличаются от состава минеральной части соответствующего твердого топлива, что объясняется перераспределением компонентов между шлаком и летучей золой. Промышленные шлаки с химически основными составами, в отличие от зол с близкими химическими характеристиками, не содержат $\text{CaO}_{\text{св}}$ и обычно не имеют потерь при прокаливании, то есть практически не содержат несгоревших частиц топлива. Более того, при расплавлении минеральной части твердого топлива в топках с жидким шлакоудалением основное количество щелочей и SO_3 улетучивается, что обеспечивает низкое содержание этих компонентов в шлаках [68].

В зависимости от содержания несгоревших углеродистых частиц золы и шлаки ТЭС делятся на шесть категорий: 1 – до 5 %; 2 – 6-10 %; 3 – 11-15 %; 4 – 16-

20 %; 5 – 21-25 %; 6 – более 25 %. Как золы, так и шлаки ТЭС, при правильном и эффективном использовании, представляют собой значительный ресурс для различных отраслей народного хозяйства, особенно в промышленности строительных материалов. Например, кусковой шлак используется как заполнитель бетона в дорожном строительстве, а топливный шлак – как теплоизолирующая засыпка и компонент для производства цемента и силикатного кирпича.

Помимо этого, жидкие топливные шлаки могут быть использованы в производстве отделочной керамической плитки, при этом содержание шлаков в смеси до 30 % обеспечивает отличные физико-механические свойства и привлекательный внешний вид плитки. В связи с этим, благодаря содержанию соединений фосфора, кальция, магния и различных микроэлементов, шлаки также могут быть применены для производства минеральных удобрений в виде муки.

Таблица 1.10 – Диапазоны вариаций химического и фазового составов исследованных гранулированных топливных шлаков

Показатели	Группы шлаков		
	сверхкислые	кислые	основные
Содержание оксидов, %: SiO ₂	47,4-60,4	33.3-45.8	25.1-37.3
Al ₂ O ₃	21,9-23,9	8.9-28.0	10.2-21.2
Fe ₂ O ₃	0,1-0,6	0.1-8.1	0.1-0.3
FeO	5,7-21,6	1.1-8.9	0.5-3.0
CaO	1,9-4,4	33.1-46.5	46.6-51.6
MgO	0,8-2,8	0.2-4.5	0.2-1.1
Содержание стекловидной фазы, %	95-98	85-98	15-85
Содержание кристаллической фазы, %	1-4	1-14	15-82

Несмотря на очевидные выгоды и перспективы широкого использования золы и шлаков тепловых электростанций, на практике возникают определенные трудности, связанные с необходимостью решения вопросов транспортировки золы и шлаков, создания золопогрузочных устройств и установок для отдельного отбора золы и шлаков непосредственно на ТЭС, а также разработки технических условий на их применение с учетом химического состава и неоднородности.

Исходя из этого, для эффективного использования золы и шлаков необходимо преодолеть существующие препятствия и разработать соответствующие технологии.

1.3 Особенности формирования и развития кристаллической фазы в аморфных материалах

Атомная структура аморфных материалов характеризуется наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка. Эти материалы изотропны, не обладают упругостью и не имеют четкой точки плавления. При повышении температуры аморфные тела постепенно размягчаются и переходят в жидкое состояние, что делает их свойства уникальными по сравнению с кристаллическими материалами. К аморфным материалам относится стекло.

Кристаллизация стекла может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние в зависимости от желаемого конечного продукта. Например, в процессе производства листового или тарного стекла кристаллизация считается дефектом, так как она может ухудшить его прозрачность и механические свойства. В то же время, при получении теплоизоляционного строительного пеностекла частичная кристаллизация аморфной матрицы может привести к улучшению технико-эксплуатационных характеристик готового продукта, если будут соблюдены определенные условия формирования [69-72].

Статистика публикаций научных организаций, представленная на рисунках 1.5–1.10, подчеркивает растущий интерес к данной области исследований и демонстрирует ее значимость в контексте современных разработок в строительном материаловедении. Эти данные могут служить основой для дальнейшего изучения и применения аморфных и стеклокристаллических материалов в различных отраслях.

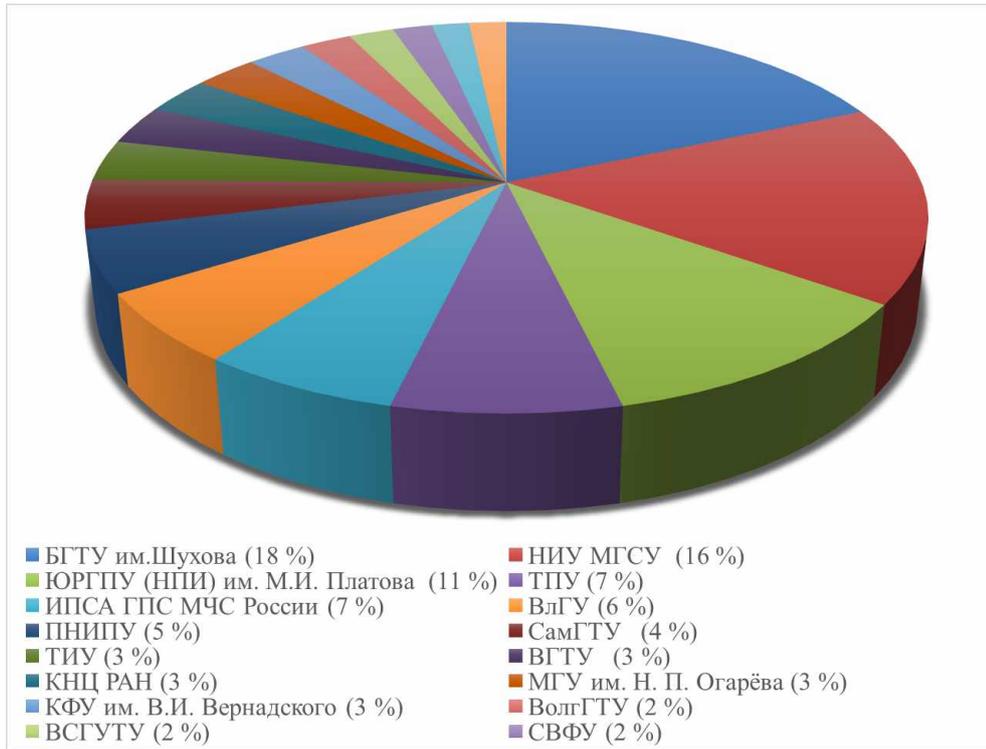


Рисунок 1.5 – Распределение публикаций по запросу «пеностекло» в зависимости от научных организаций

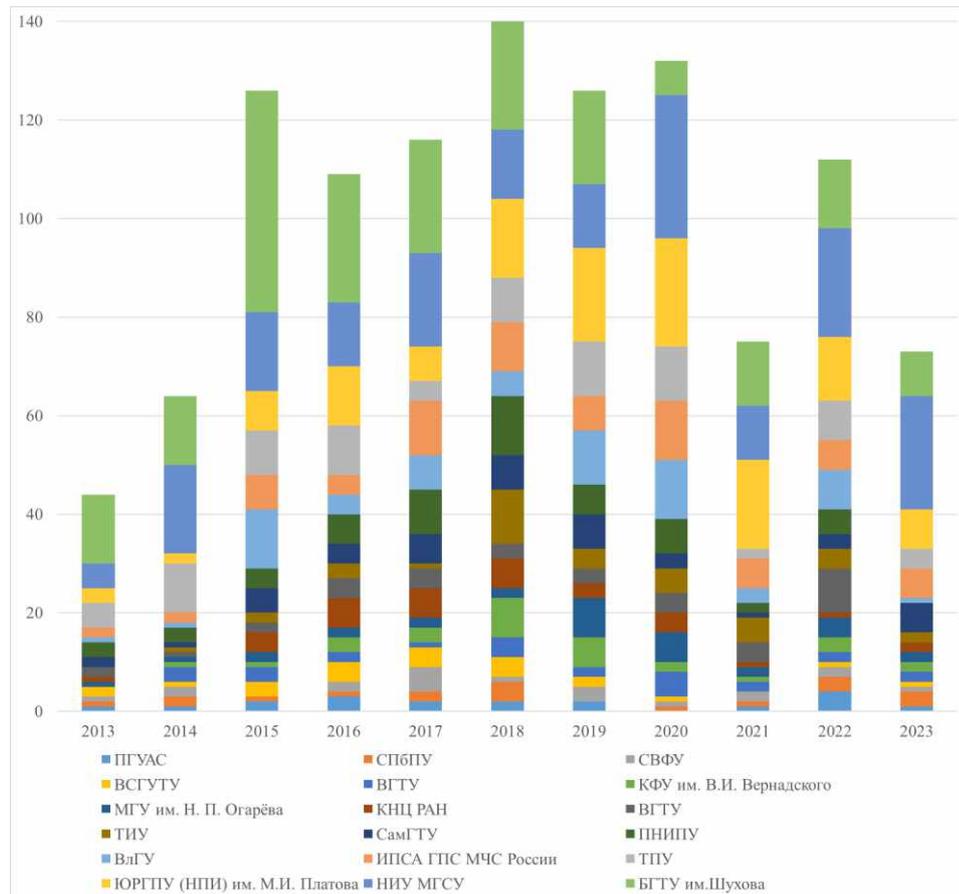


Рисунок 1.6 – Распределение публикационной активности научных организаций по годам по запросу «пеностекло»

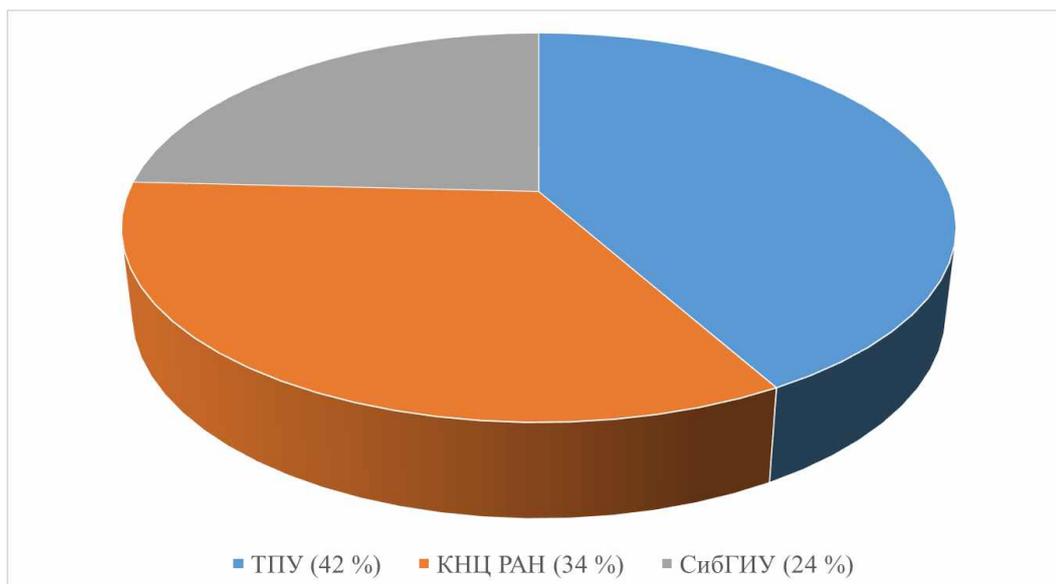


Рисунок 1.7 – Распределение публикаций по запросу «пеностеклокристаллические материалы» относительно научных организаций

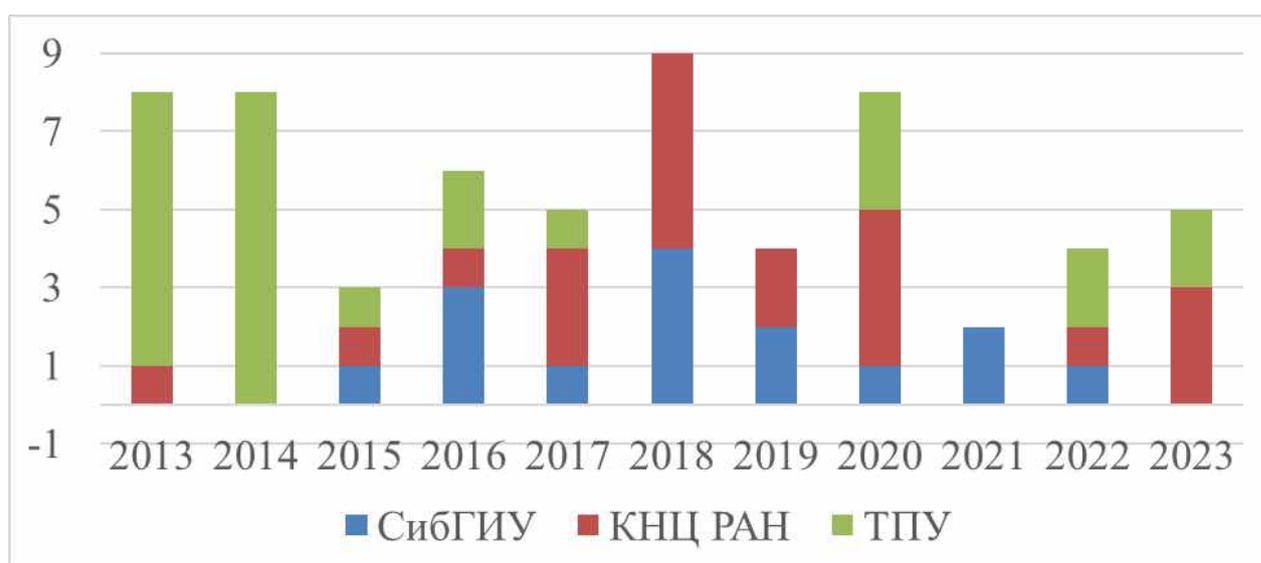


Рисунок 1.8 – Распределение публикационной активности научных организаций по годам по запросу «пеностеклокристаллические материалы»

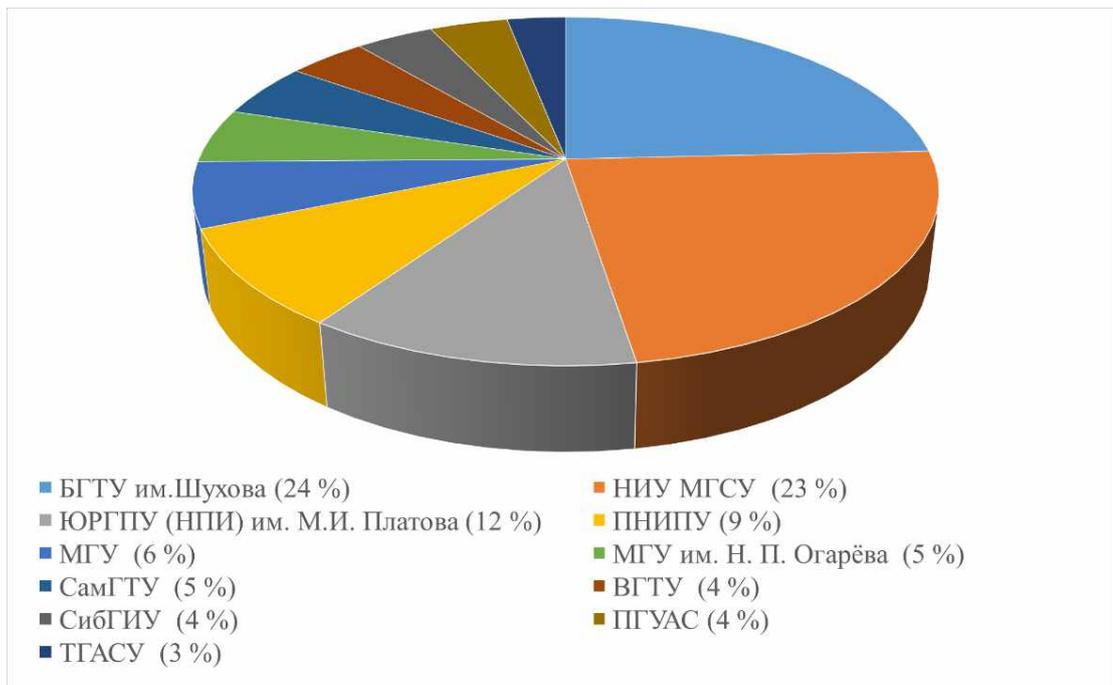


Рисунок 1.9 – Распределение публикаций по запросу «ячеистое стекло» относительно научных организаций

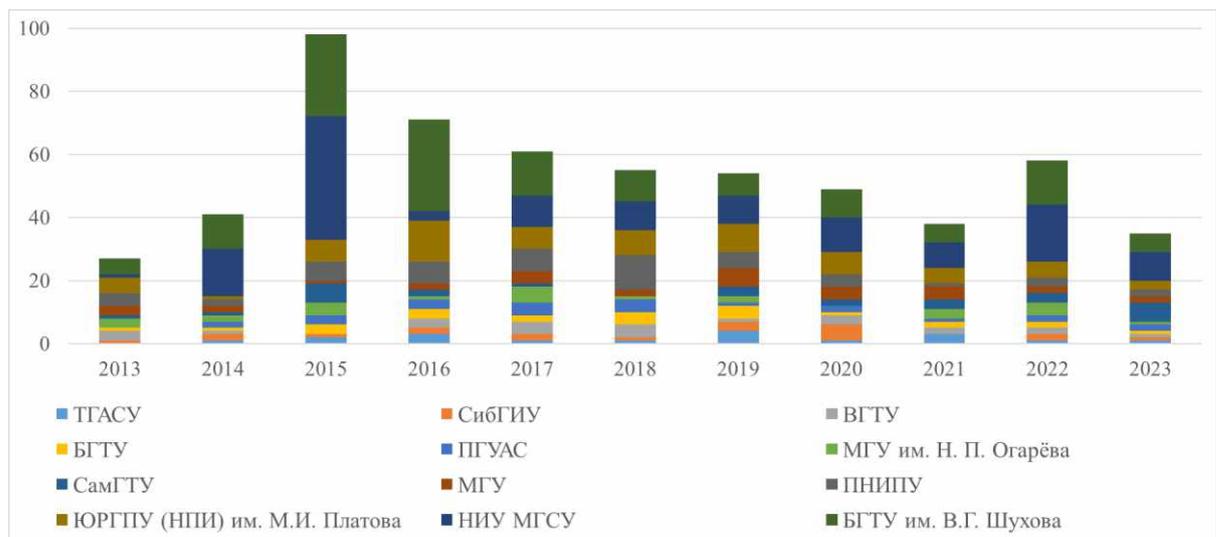


Рисунок 1.10 – Распределение публикационной активности научных организаций по годам по запросу «ячеистое стекло»

На диаграммах (рисунок 1.5–1.10) представлена информация о публикациях научных организаций, которые практически непрерывно публикуют статьи по указанным запросам. Этот факт свидетельствует о системной и постоянной работе научных организаций в данной области, что, в свою очередь, подчеркивает актуальность проводимых исследований и их значимость для научного сообщества.

В дополнение, для более глубокой оценки значимости исследований среди зарубежных ученых выполнен анализ публикаций на английском языке (рисунок 1.11–1.16). На рисунке 1.11 представлена динамика упоминания ключевых слов, таких как «Glass ceramics», «Slags» и «Funnel glass» (стеклокерамика, шлаки, свинецсодержащие стекла конусной части ЭЛТ-мониторов), с распределением по годам. Наблюдается устойчивый рост частоты употребления ключевых слов в статьях, таких как «Glass», «Glass ceramics» и «Crystallization kinetics», что свидетельствует о растущем интересе к этим темам в научной литературе.

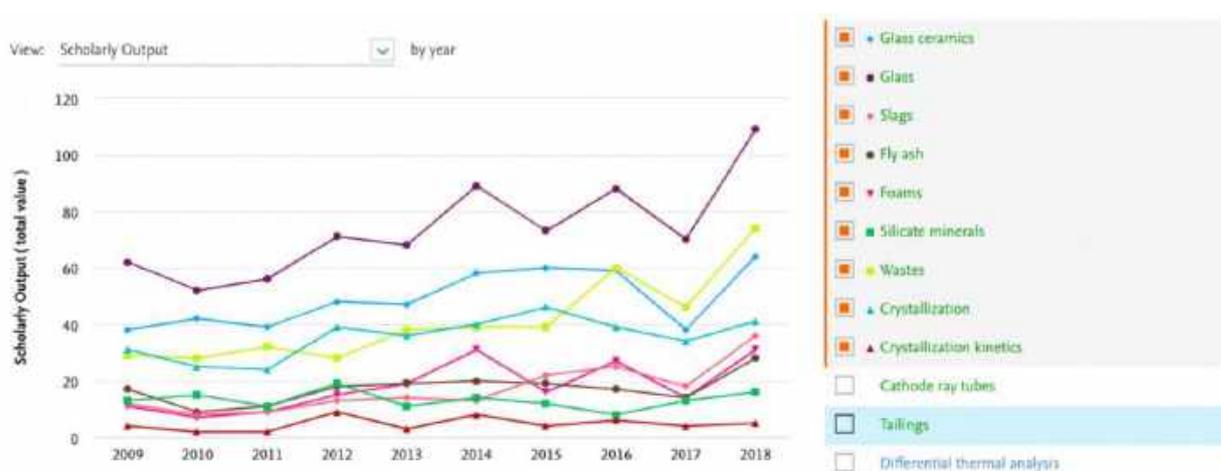


Рисунок 1.11 – Динамика упоминания ключевых слов в публикациях

В результате, представленные данные подчеркивают не только активность научного сообщества, но и важность дальнейших исследований в области стеклокерамических материалов и связанных с ними технологий.

При анализе публикационной активности по ключевым словам, а также по странам и научным организациям, становится очевидным, что исследования в данной области активно проводятся в таких странах, как Китай, Россия, Италия, Турция и США. В частности, значительный вклад в изучение этой темы вносят научные группы, представляющие такие учреждения, как Пекинский университет науки и технологии, Уханьский технологический университет, Министерство образования Китая, Университет Падуи и Университет науки и техники Монголии (рисунок 1.12).

При этом, по количеству публикаций лидируют Китай с 390 статьями, Россия с 82 статьями, Италия с 79 статьями, Турция с 37 статьями и США с 33 статьями (рисунок 1.13). Эти данные подчеркивают активность научных исследований в области материаловедения и свидетельствуют о значительном вкладе различных стран в развитие данного научного направления.

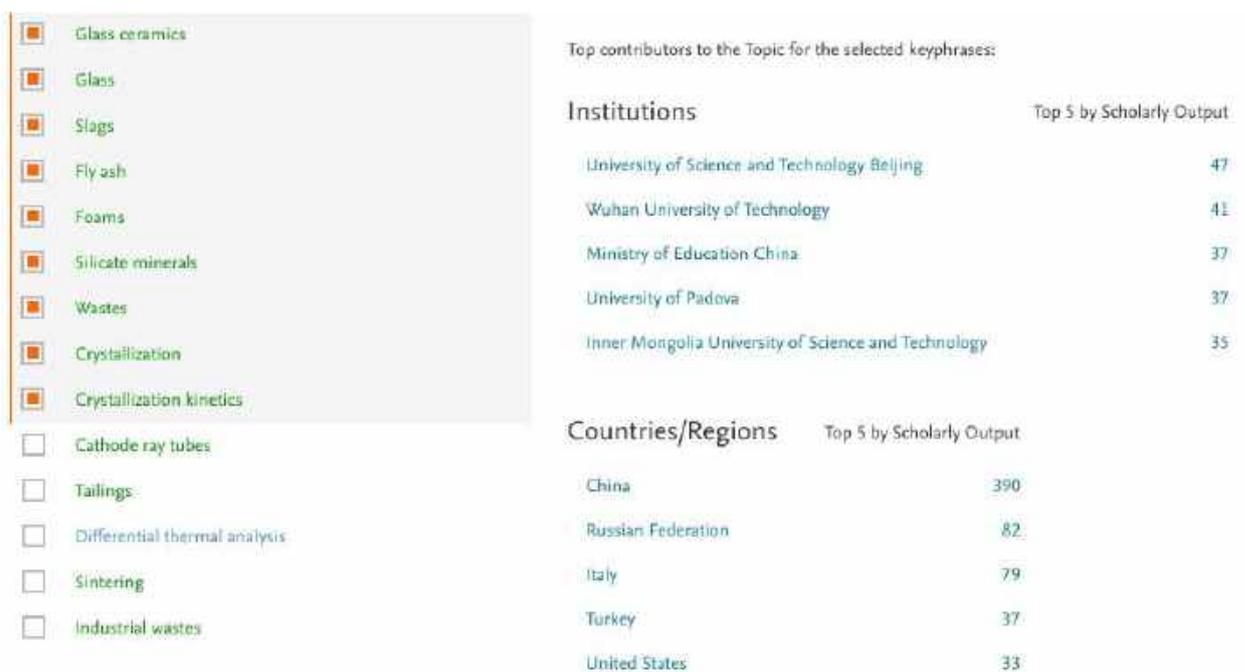


Рисунок 1.12 – Показатели публикационной активности по странам и университетам

<input type="checkbox"/>	Countries/Regions	Scholarly Output	Views Count	Field-Weighted Citation Impact	Citation Count
1.	<input type="checkbox"/> China	435	9,357	0.67	3,769
2.	<input type="checkbox"/> Russian Federation	94	1,935	0.58	261
3.	<input type="checkbox"/> Italy	80	5,681	1.04	1,448
4.	<input type="checkbox"/> Turkey	38	1,384	0.58	375
5.	<input type="checkbox"/> United States	36	1,423	0.71	434
6.	<input type="checkbox"/> Romania	35	749	0.54	131
7.	<input type="checkbox"/> Spain	35	1,360	0.71	320
8.	<input type="checkbox"/> South Korea	32	544	0.90	222
9.	<input type="checkbox"/> Bulgaria	31	1,286	0.66	210
10.	<input type="checkbox"/> Egypt	30	967	0.39	295
11.	<input type="checkbox"/> Brazil	29	813	0.78	202
12.	<input type="checkbox"/> Japan	29	938	0.98	434
13.	<input type="checkbox"/> Thailand	23	799	0.99	210
14.	<input type="checkbox"/> Germany	22	1,094	0.84	223
15.	<input type="checkbox"/> Malaysia	22	630	0.19	35

Рисунок 1.13 – Показатели публикационной активности

Журналы, которые наиболее активно публикуют научные статьи в данной области, включают Ceramics International, Advanced Materials Research, Glass and Ceramics (перевод на английский «Стекло и Керамика»), Journal of Non-Crystalline Solids, Advances in Applied Ceramics и Journal of Synthetic Crystals (рисунок 1.14–1.15).

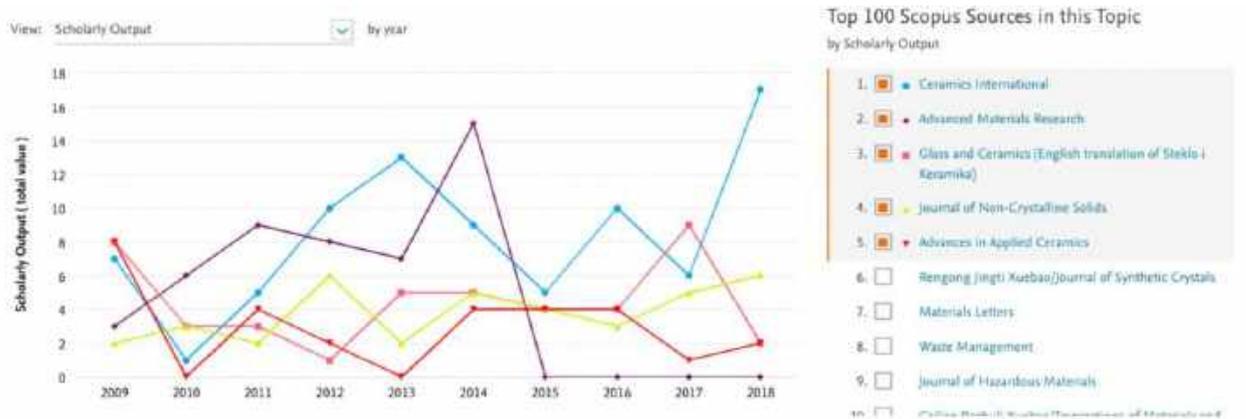


Рисунок 1.14 – Распределение упоминаний ключевых слов в журналах

Scopus Source	Scholarly Output	Views Count	Field-Weighted Citation Impact	Citation Count
1. Ceramics International	83	3,507	1.14	1,938
2. Advanced Materials Research	48	1,073	0.11	44
3. Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)	44	687	0.23	160
4. Journal of Non-Crystalline Solids	38	1,809	1.49	828
5. Advances in Applied Ceramics	29	1,404	0.68	269
6. Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals	27	236	0.17	51
7. Materials Letters	25	1,101	1.09	459
8. Waste Management	23	1,436	1.22	706
9. Journal of Hazardous Materials	22	968	1.04	576
10. Callao Rechui Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment	20	261	0.12	38
11. Key Engineering Materials	19	575	0.70	21
12. Materials Science Forum	17	309	0.97	17
13. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	15	458	0.66	19
14. Kwei Suan Jen Hsueh Pao/ Journal of the Chinese Ceramic Society	15	280	0.20	58

Рисунок 1.15 – Публикационные показатели журналов

На рисунке 1.16 представлена динамика публикаций авторов, распределенная по годам, а также информация о принадлежности к научным организациям, количестве статей, числе просмотров и взвешенном по области

знаний цитировании. Эти данные иллюстрируют активность исследований и позволяют оценить их влияние на развитие соответствующее научное направление.

<input type="checkbox"/>	Author	Affiliation	Scholarly Output	Views Count	Field-Weighted Citation Impact
1. <input type="checkbox"/>	Bernardo, Enrico	 University of Padova	37	3,086	1.16
2. <input type="checkbox"/>	Li, Baowei	 Inner Mongolia University of Science and Technology	25	342	0.49
3. <input type="checkbox"/>	Yatsenko, Elena Alfredovna	 Unknown institution	25	526	1.31
4. <input type="checkbox"/>	Barbieri, Luisa	 University of Modena and Reggio Emilia	20	1,428	1.04
5. <input type="checkbox"/>	Goltsman, Boris Mikhailovich	 Platov South-Russian State Polytechnic University	20	465	1.61
6. <input type="checkbox"/>	Kazmina, O. V.	 Tomsk Polytechnic University	20	565	0.26
7. <input type="checkbox"/>	Karamanov, Alexander	 Bulgarian Academy of Sciences	19	992	1.01
8. <input type="checkbox"/>	Lancellotti, Isabella	 University of Modena and Reggio Emilia	19	1,288	1.08
9. <input type="checkbox"/>	Zhang, Xiansheng	 Purdue University	19	309	0.57
10. <input type="checkbox"/>	Boccacini, Aldo R.	 Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg	16	1,057	1.09
11. <input type="checkbox"/>	Cang, Daqiang	 University of Science and Technology Beijing	16	233	0.54
12. <input type="checkbox"/>	Cheng, Jinsu	 Wuhan University of Technology	16	324	0.64

Рисунок 1.16 – Показатели публикационной активности авторов

Наиболее интересные работы рассмотрены подробнее и сгруппированы по направлениям, представленным в таблицах 1.11–1.14

Таблица 1.11 – Основные аспекты исследования кристаллизации в различных системах, включая стекла, полученные с использованием отходов и технологических добавок

Исследуемый процесс	Исследуемые системы	Основные результаты кристаллизации	Основные параметры кристаллизации	Результаты исследования
<p>Поверхностное зарождение кристаллов в стеклах из металлургических шлаков с добавлением SiO₂ [73]</p>	<p>SiO₂ 37.0-55.0; Al₂O₃ 9.0-14.0; MgO 5.0-10.5; CaO 19.0-36.0; TiO₂ 1.4-8.0; сумма примесных оксидов 1.8-5.5</p>	<p>Мелилит и диапсид</p>	<p>Кристаллизация начинается на поверхности образца, затем кристаллы растут внутрь, толщина увеличивается с увеличением времени изотермической выдержки</p>	<p>Определены зависимости логарифма скорости роста кристаллической корки от обратной температуры 1/T (К), значения энергии активации скорости роста кристаллов EU. Увеличение содержания SiO₂ и других стеклообразующих оксидов ухудшает кристаллизационную способность стекла. Возможно использовать для выбора режимов термообработки при получении стеклокерамики с помощью порошковой технологии</p>
<p>Гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов в стекле стехиометрического состава 33.5Li₂O·66.5SiO₂ с добавками серебра и диоксида церия [74]</p>	<p>Стекла стехиометрического состава 33.5Li₂O·66.5SiO₂ (мол.%) без добавок (стекло 1) и с добавками (масс.% сверх 100%) 0.03Ag (стекло 2), 0.05CeO₂ (стекло 3) и 0.03Ag+0.05 CeO₂ (стекло 4)</p>	<p>Фоточувствительные примеси, кристаллы Li₂O·2SiO₂</p>	<p>Церий в стекле становится донором электронов, образовавшийся электрон обеспечивает протекание реакций. Число центров кристаллизации определяется количеством введенной фоточувствительной примеси и дозой облучения</p>	<p>Стационарная скорость гетерогенного зарождения кристаллов для температуры 460 °С превышает скорость гомогенного зарождения при той же температуре в 450 раз. Увеличение времени термообработки приводит к уменьшению размера серебряного центра гетерогенной кристаллизации. За 3 ч выдержки (с 3 до 6 часов) при 460 °С число кристаллов Li₂O·2SiO₂, n*, зародившихся на серебре, возросло в 3 раза</p>
<p>Объемное зарождение кристаллов в стеклах, полученных плавлением доменных шлаков с</p>	<p>Доменные шлаки, SiO₂, полуторооксид хрома Cr₂O₃</p>	<p>Магнезиохромит и диопсид</p>	<p>Стационарная скорость зарождения, время нестационарного зарождения, скорость роста кристаллов</p>	<p>Разница между значениями скоростей двух процессов для магнезиохромита и диопсида приводит к образованию кристаллической фазы магнезиохромита и последующему образованию и роста на ней диопсида. Существуют области, в которых максимумы кривых образования и роста кристаллов для магнезиохромита и</p>

Продолжение таблицы 1.11

Исследуемый процесс	Исследуемые системы	Основные результаты кристаллизации	Основные параметры кристаллизации	Результаты исследования
добавкой SiO ₂ и полуторооксида хрома Cr ₂ O ₃ [75, 76]				диоксида перекрываются, что следует учитывать при выборе режима тепловой обработки стекол, чтобы избежать крупнозернистой кристаллизации. Если зарождение кристаллов происходит на частицах катализатора с радиусом, большим критического зародыша катализируемой фазы, происходит смещение температуры максимума скорости катализируемого зарождения по сравнению со спонтанным зарождением
Образование кристаллов в стеклах, полученных подшихтовкой диоксидом кремния металлургических шлаков [77,78]	Доменные шлаки системы CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (обладает широкой областью стеклования) составов: шлак № 1 (мол. %): SiO ₂ 29.29, Al ₂ O ₃ 16.14, MgO 11.13, CaO 31.10, TiO ₂ 8.04, Fe ₂ O ₃ 0.75, Na ₂ O 0.52, K ₂ O 0.41, MnO 0.69, SO ₃ 0.13, V ₂ O ₅ 1.78, Cr ₂ O ₃ 0.02; шлак № 2 (мол. %): SiO ₂ 35.69, Al ₂ O ₃ 12.99, MgO 7.42, CaO 36.98, TiO ₂ 2.17, Fe ₂ O ₃ 0.45, Na ₂ O 0.68, K ₂ O 0.54, MnO 0.56, SO ₃ 1.27, V ₂ O ₅ 1.24, Cr ₂ O ₃ 0.01	Перовскит, мелилит	Зависимость скорости зарождения кристаллов от времени и состава стекла	Использование добавки SiO ₂ привело к увеличению более чем вдвое энергии активации вязкого течения расплава. Химическая дифференциация стекол, полученных на основе шлаков, предшествует кристаллизации. Для стекла, дающего объемное зарождение кристаллов, механизм кристаллизации обусловлен процессами химической дифференциации стекла (приводит к неоднородной структуре стекла); гомогенного образования центров кристаллизации (формирование шпинелидной фазы перовскита, являющейся катализатором для образования мелилита); образование основной катализируемой кристаллической фазы мелилита

В данном обзоре отражены ключевые аспекты кристаллизации в различных системах, включая стекла, полученные с использованием отходов и технологических добавок. Таблица 1.11 предоставляет детальный анализ исследований, проведенных при различных условиях, и демонстрирует механизмы и факторы, влияющие на процесс кристаллизации в стеклах [79].

Одним из значимых исследований является изучение поверхностного зарождения кристаллов в стеклах, изготовленных из металлургических шлаков с добавлением SiO_2 . Результаты данного исследования показали, что кристаллизация начинается на поверхности образца, после чего кристаллы продолжают расти внутрь. В ходе исследования были установлены зависимости скорости роста кристаллической корки от обратной температуры и энергии активации. Также, было отмечено, что увеличение содержания SiO_2 и других стеклообразующих оксидов негативно сказывается на кристаллизационной способности стекла.

В другом исследовании рассматривалось гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов в стекле стехиометрического состава $33.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.5\text{SiO}_2$ с добавками серебра и диоксида церия. В этом контексте церий выступает в роли донора электронов, что существенно влияет на протекание реакций. Отмечено, что стационарная скорость гетерогенного зарождения кристаллов значительно превышает скорость гомогенного зарождения, что подчеркивает важность понимания этих процессов для оптимизации кристаллизации.

В дополнении к этому в таблице рассматривается объемное зарождение кристаллов в стеклах, полученных плавлением доменных шлаков с добавлением SiO_2 и полутороксида хрома (Cr_2O_3). В данном случае процесс кристаллизации зависит от скоростей двух процессов для магнезиохромита и диопсида, что подчеркивает необходимость учета этих данных при выборе режима тепловой обработки стекол.

С другой стороны, последнее исследование касается образования кристаллов в стеклах, полученных путем подшихтовки диоксида кремния металлургических шлаков. Использование добавки SiO_2 увеличивает энергию активации вязкого

течения расплава, а химическая дифференциация стекол, полученных на основе шлаков, предшествует кристаллизации.

Следовательно, эти исследования подчеркивают актуальность проблемы управления процессом кристаллизации для формирования свойств стекла, включая его структуру, механические характеристики и другие параметры. Они также указывают на возможность использования отходов и технологических добавок для создания новых типов стекла с улучшенными свойствами, что имеет большое значение для развития стекольной и керамической промышленности.

Можно также выделить несколько вопросов, требующих более тщательного исследования для формирования более полной картины в области кристаллизации стеклокерамических материалов. Во-первых, необходимо проанализировать, как различные пропорции оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и других) влияют на скорость и характер кристаллизации в стеклах с использованием шлаков. Для этого следует провести дополнительные исследования, направленные на определение оптимальных соотношений компонентов для достижения желаемых свойств. Во-вторых, важно установить влияние технологических добавок на порообразование и механические свойства пеностекла. В частности, необходимо рассмотреть, как различные типы добавок влияют на кристаллизацию и прочностные характеристики.

В-третьих, следует детализировать, как изменение температурного режима (например, температуры вспенивания и термообработки) влияет на образование кристаллических фаз и их размер. Также важно исследовать взаимодействие этих параметров и возможности их оптимизации для улучшения свойств материала. В дополнение, необходимо изучить механизмы кинетики кристаллизации в зависимости от состава шихты и условий синтеза, чтобы определить зависимость между временем термообработки, температурой и скоростью кристаллизации.

Вместе с тем следует рассмотреть кристаллизацию составов, имеющих кристаллическую фазу в сырьевых компонентах, а также кристаллизацию с добавлением активаторов кристаллизации

Приоритетно оценить, как использование различных катализаторов в форме оксидов влияет на механическую прочность и структуру частично закристаллизованного пеностекла, и определить оптимальные условия для его применения.

А также, следует изучить, как параметры кристаллических фаз в аморфном каркасе материала влияют на его эксплуатационные характеристики, чтобы понять, как различные кристаллические фазы воздействуют на прочность, пористость и другие физические свойства. Наконец, важно провести исследования для определения влияния времени выдержки при различных температурах на количество и размер кристаллов, образующихся в процессе кристаллизации, чтобы установить оптимальное время термообработки.

Таблица 1.12 – Исследование структуры пеностекла на микро- и мезоуровнях, а также особенности формирования нанокристаллов в стекловидной матрице

Объект исследования	Предмет исследования	Основные результаты
Пеностеклокристаллические материалы, полученные через промежуточный продукт (стеклогранулят) [80, 81]	Изучение структуры на микро- и мезоуровнях	Пеностекло обладает пористой структурой с нанокристаллами размером 50-100 нм. Химический состав: SiO ₂ 48.39 %, CaO 22.76 %, Na ₂ O 12.06 %, K ₂ O 4.40 %, Al ₂ O ₃ 4.20 %, MgO 4.04 %, FeO 3.97 %. Пористая структура образуется при вторичной термообработке стеклогранулята, что приводит к растворению остаточного кварца и увеличению прочностных характеристик материала с образованием структурных элементов типа кластеров
Золошлаковые отходы ТЭС [82-84]	Синтез пеностекла	Минеральный состав: кварц и кристаллический алюмосиликат кальция. Температура пиропластичного состояния стеклогранулята не превышает 705 °С. Составы исходных шихт с содержанием золошлаковых отходов до 55 масс.%. Получен стеклогранулят с содержанием остаточной кристаллической фазы 17-20 масс. %

Продолжение таблицы 1.12

Объект исследования	Предмет исследования	Основные результаты
Природный кремнеземсодержащий маршаллит [85]	Низкотемпературный синтез стеклогранулята	Аморфный материал содержит 10% кристаллической фазы кварца. Двухстадийная технология при температурах 850-950 °С. Полученные пеностекольные материалы отличаются высокой плотностью и прочностью за счет наличия частично растворенных кристаллов кварца
Модифицированное пеностекло с ZrO ₂ [86- 90]	Микро- и мезоструктура	Нанокристаллы ZrO ₂ (0,3%) в аморфной матрице улучшили химическую устойчивость и механические свойства материала. По результатам высоковольтной микроскопии размеры нанокристаллов составляют до 30 нм

Исследования пеностеклокристаллических материалов, полученных из промежуточного продукта (стеклогранулята), выявили пористую структуру, содержащую нанокристаллы размером 50–100 нм. Химический состав этих материалов включает SiO₂, CaO, Na₂O, K₂O, Al₂O₃, MgO и FeO. Формирование особенностей пористой структуры происходит в результате вторичной термообработки стеклогранулята, что приводит к растворению остаточного кварца и улучшению прочностных характеристик материала за счет образования структурных элементов типа кластеров.

В рамках исследований золошлаковых отходов тепловых электростанций было синтезировано пеностекло. Минеральный состав этого стекла включает кварц и кристаллический алюмосиликат кальция. Температура пиропластического состояния стеклогранулята не превышает 705 °С, при этом составы исходных шихт могут содержать до 55 масс.% золошлаковых отходов. Полученный стеклогранулят демонстрирует содержание остаточной кристаллической фазы в пределах 17–20 масс.%.

При изучении природного кремнезема, содержащего маршаллит, был осуществлен низкотемпературный синтез стеклогранулята. В этом случае

аморфный материал содержит 10% кристаллической фазы кварца. Двухстадийная технология при температурах 850–950 °С позволяет получать пеностекольные материалы с высокой плотностью и прочностью благодаря наличию частично растворенных кристаллов кварца.

При этом, в последних исследованиях модифицированного пеностекла с добавлением ZrO_2 была изучена его микро- и мезоструктура. Нанокристаллы ZrO_2 (0,3 %) в аморфной матрице улучшают химическую устойчивость и механические свойства материала. Размеры нанокристаллов, установленные методом высоковольтной микроскопии, составляют до 30 нм.

В итоге, результаты, представленные в таблице 1.12, подчеркивают важность изучения структуры пеностекла на микро- и мезоуровнях для понимания процессов формирования нанокристаллов в стекловидной матрице. Эти данные имеют значение для разработки новых пеностекольных материалов с улучшенными свойствами, что открывает перспективы для их применения в различных отраслях.

Таблица 1.13 – Аспекты синтеза и кристаллизации стеклокерамических материалов из нетрадиционных и отходов сырья источников

Метод синтеза	Объект синтеза / система стекол	Основные результаты
С использованием золы от сжигания рисовой шелухи и других природных сырьевых материалов [91]	$SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - Na_2O$	Термическая стабильность и механизм кристаллизации изучены с помощью ДСК и оптической дилатометрии. Зола содержит 9 % несгоревшего углерода, что требует предварительной прокали. Основной компонент золы – SiO_2 (91 %), другие оксиды менее 15 %. Кристаллизация зависит от размера шихты; более мелкие частицы показывают более низкую термостабильность. Образцы до 63 мкм демонстрируют преимущественно поверхностную кристаллизацию. Рентгенограмма показывает образование нефелина при 750 °С и форстерита при 800 °С. Максимальное содержание нефелина (45.5 %) при 750 °С, форстерита (11 %) при 800 °С

Продолжение таблицы 1.13

Метод синтеза	Объект синтеза / система стекол	Основные результаты
Из отходов боросиликатного стекла с органическими модификаторами [92, 93,94]	Вспененное стеклокристаллическое	<p>Химический анализ показал содержание SiO₂ (58.2 %), B₂O₃ (16.7 %), Na₂O (11 %), CaO (10.3 %). При 800 °С начальная стадия кристаллизации, при 850 °С преобладает кристобалит. При 900 °С уменьшение интенсивности пиков кварца и появление пиков волластонита. Образование аморфной фазы при 600 °С, органический порообразователь выгорает. При 900 °С структура с закрытыми порами и увеличенными размерами пор 20-40 мкм. Наличие объемной кристаллизации подтверждено равномерным распределением игольчатых кристаллов волластонита. Результаты микроструктурного анализа показали отсутствие дефектов в образцах, наличие кристаллов волластонита усиливает межпоровые перегородки</p>
Из донной золы муниципальных мусоросжигательных заводов [95]	Стеклокерамика	<p>Основные оксиды: SiO₂ (35.1 %), Al₂O₃ (13.6 %), Fe₂O₃ (11.5 %), CaO (26.1 %), MgO (3.7 %). Кристаллизация при 700-850 °С, кристаллические фазы определены рентгеноструктурным анализом. Поведение кристаллизации зависит от размера частиц; более крупные частицы показывают объемную и поверхностную кристаллизацию одновременно. При термической обработке в инертной среде интенсивность пиков кристаллизации выше и пики возникают при более низких температурах. Отсутствие окисления Fe²⁺ приводит к повышению вязкости и подавлению объемной кристаллизации</p>
Процессы спекания и кристаллизации пеностекла в двух атмосферах – инертной и воздушной [96]	<p>Состав (мол. %) SiO₂ 38.2, TiO₂ 1.4, Al₂O₃ 8.7, Fe₂O₃ 0.8, FeO 8.8, CaO 30.3, MgO 6.0, CuO 0.7, MnO 0.2, ZnO 0.4, PbO 0.1, Na₂O 2.5, K₂O 1.0, P₂O₃ 0.9 (размер фракции <2 мм)</p>	<p>Синтез из донного пепла муниципальных мусоросжигательных заводов. Одностадийная кристаллизация возможна при отсутствии необходимости введения модификаторов. Кристаллизация начинается почти сразу после окисления железа; FeO действует как модифицирующий оксид, Fe₂O₃ частично замещает SiO₂. При 950 °С образуются различные кристаллические структуры в поверхностном слое и во внутренних слоях крупных зерен. В атмосфере воздуха происходит образование пироксена/мелилита в соотношении 1.8. В инертной атмосфере достигается снижение температуры спекания и более тонкая кристаллическая структура</p>

Из представленного обзора можно выделить несколько ключевых выводов. Во-первых, взаимосвязь между выбранным сырьем и процессом кристаллизации стеклокерамических материалов является критически важной. Например, зола от сжигания рисовой шелухи обеспечивает высокую термическую стабильность, что позволяет глубже понять механизмы кристаллизации. В то же время отходы боросиликатного стекла с органическими модификаторами способствуют формированию вспененного стеклокристаллического материала с уникальными характеристиками кристаллизации.

Во-вторых, разнообразие сырьевых материалов и их обработка приводят к различиям в процессе кристаллизации. В некоторых случаях кристаллизация зависит от размера шихты и может проявляться преимущественно в виде поверхностной кристаллизации. В других случаях процесс кристаллизации сопровождается образованием аморфной фазы и изменениями в структуре материала при различных температурах.

Ключевыми параметрами, влияющими на процесс кристаллизации и конечные характеристики стеклокерамического материала, являются размер частиц, температура обработки, наличие или отсутствие окисления, а также использование инертной или воздушной атмосферы. Эти параметры играют решающую роль в определении качества и свойств конечного продукта.

Кроме того, исследования подчеркивают важность использования нетрадиционных и отходных сырьевых источников для синтеза и кристаллизации стеклокерамических материалов. Это открывает новые возможности для разработки экологически чистых и экономически эффективных технологий производства стеклокерамических продуктов.

Наконец, полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов синтеза и кристаллизации стеклокерамических материалов, а также для разработки новых видов стеклокерамических изделий с улучшенными свойствами. В целом, исследования, представленные в таблице 1.14, демонстрируют многообразие подходов к синтезу и кристаллизации стеклокерамических материалов из нетрадиционных и отходных сырьевых источников.

Таблица 1.14 – Исследование процессов кристаллизации железосодержащих стекол

Исследование	Исследуемое стекло	Основные результаты и выводы
Smiljanić S., Karamanova E., Grujić S., Rogan J., Stojanović J., Matijašević S., Karamanov A. [97]	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$	Исследованы особенности спекания тонкого кристаллического стекла толщиной менее 1 мкм. Установлены процессы вспенивания, интенсивной кристаллизации и перекристаллизации фазы $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. Показано, что добавление нуклеаторов стимулирует объемную кристаллизацию и улучшает термические, химические и механические свойства конечной стеклокерамики. Описаны изменения в структуре и морфологии в результате кристаллизации
Kamusheva A., Hamzawy E.M.A., Karamanov A. [98]	Стекло на основе шлака электродуговой печи	Исследовано стекло с составом, включающим SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и другие компоненты. Установлена высокая объемная кристаллизация (32 мас. %) с образованием фазы пироксена. Выявлены параметры кинетики кристаллизации, низкая энергия активации и высокий параметр Аврами. Показано, что кристаллизация приводит к формированию сферолитов и некоторой пористости в стеклокерамике
Avramova K., Karamanov A., Avramov I. [99]	Не указано	Анализ экспериментальных данных по кинетике кристаллизации в зависимости от изменения состава стекла. Температура (соответственно, и скорость изменения температуры), а также размер зерна и состав окружающей фазы (соответственно, изменение состава расплава при разделении фаз) являются одними из наиболее важных параметров, контролирующими общую кинетику фазового перехода. После кристаллизации результирующая решетка обогащается либо в формирователе решетки, либо в ее модификаторе
Karamanov A., Avramov I., Arrizza L., Pascova R., Gutzow I. [100]	Стекла с высоким содержанием железа	Демонстрируется изменение параметра Аврами в зависимости от размера частиц стекла и содержания Fe_2O_3 . Получены особенности кристаллизации в стеклах с высоким содержанием железа и добавками Cr_2O_3 , TiO_2 , CaF_2 и MgO . Обсуждаются термодинамические и кинетические аспекты процесса кристаллизации, включая влияние на структуру и свойства стеклокерамики. Присутствие оксидов MoO_3 , WO_3 и V_2O_5 уменьшает поверхностное натяжение, приводит к образованию мелкокристаллической стеклокерамики

Продолжение таблицы 1.14

Исследование	Исследуемое стекло	Основные результаты и выводы
Karamanov A., Paunović P., Ranguelov B., Ljatif E., Kamusheva A., Načevski G., Karamanova E., Grozdanov A. [101]	Отходы электродуговой печи, пылесборного фильтра и металлургические отходы	Изучены фазовые изменения и структура синтезированной стеклокерамики на основе отходов. Получено стекло состава SiO_2 55, Al_2O_3 1.5, Fe_2O_3 19.8, CaO 5.4, MgO 12.1, мас. %. Кристаллизация в крупнодисперсных образцах происходит при более низкой температуре и приводит к образованию большего количества кристаллической фазы по сравнению с мелкодисперсными образцами. Описаны изменения массы и начальное соотношение $\text{Fe}_{2+}/\text{Fe}_{3+}$ в процессе кристаллизации. Проиллюстрировано, что низкотемпературная термообработка (650–750 °C) способствует формированию мелкокристаллической структуры, включая образование пироксенов и шпинели

Анализ представленного материала позволяет сделать следующие выводы.

Процесс направленной кристаллизации стекла дает возможность получения частично кристаллизованного стекла с заранее заданными свойствами и структурой, которое может быть использовано в зависимости от назначения в различных отраслях промышленности. Предварительные теоретические расчеты составов стекол и условий их получения, включающие в себя условия зарождения кристалла и механизма его развития, существенно сокращает практическую работу по синтезу материала. Понимание эффективных методов контроля процесса кристаллизации оптимизирует процесс лабораторных испытаний новых материалов.

Установлено, что кинетику зарождения кристаллов в стеклах наиболее эффективно характеризуют такие параметры, как стационарная скорость зарождения, время нестационарного зарождения, скорость роста кристаллов. Температура (соответственно, и скорость изменения температуры), а также размер зерна и состав окружающей фазы (соответственно, изменение состава расплава при разделении фаз) являются одними из наиболее важных параметров, контролирующими общую кинетику фазового перехода (рисунок 1.17).



Рисунок 1.17 – Факторы процесса кристаллизации

Необходимо отметить, что максимум скорости зарождения кристаллов лежит в области температуры размягчения стекла (в большинстве случаев). При выдержке стекла вблизи температуры стеклования на поверхности стеклообразного материала начинается процесс зарождения кристаллов. Вместе с этим происходит слияние частиц между собой за счет действия сил поверхностного натяжения и снижения вязкости стекла.

Применение правила Оствальда дает возможность дополнительно теоретически предположить первично выпадающую фазу. Если образование кристаллических фаз происходит последовательно, максимальные значения стационарной скорости зарождения и скорости роста кристаллов совпадают для двух кристаллических фаз, возможно образование крупных кристаллов.

Определено, что размер шихты влияет на кристаллизацию. Чем меньше размер шихты, тем стекло проявляет более высокую склонность к кристаллизации, чем крупнее зерновой состав, тем выше стабильность стекла.

Для объемного зарождения кристаллов механизм кристаллизации характеризуется химической дифференциацией стекла (обуславливает неоднородность структуры), гомогенное образование центров кристаллизации, образование основной кристаллической фазы. Соотношение величин температуры стеклования к температуре плавления оказывает влияние на характер кристаллизации – поверхностная или объемная. При значении соотношения более 0.6 стекла показывают поверхностную кристаллизацию, при значении менее 0.6 – объемную.

Установлено, что только при комплексном использовании различных теоретических методов исследования есть возможность получить полное представление об протекающих процессах кристаллизации при синтезе стеклокристаллического материала.

Определение скорости зарождения кристалла производится методом Таммана. Кинетика общей изотермической кристаллизации обычно анализируется с использованием уравнения Колмогорова–Джонсона–Мея–Аврами (КджМА). Энергия активации кристаллизации оценивается классическим уравнением Киссинджера. Метод Гинзберга дает представление о роли, которую играют катионы в процессе кристаллизации, в то время как методы Рашина и Лебедева дают информацию о природе и последовательности кристаллизации.

Эффективные практические методы исследования, которые наиболее информативны в области изучения образования и развития кристаллических фаз в аморфном материале, включают в себе метод проявления, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА), бесконтактный метод оптической дилатометрии, метод рентгеноструктурного анализа, порошковая дифракция методом Ритвельда, методы сканирующей электронной микроскопии.

Метод проявления определяет скорость зарождения кристаллов. Механизм кристаллизации изучают с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Способность стекла при термическом воздействии к кристаллизации исследована бесконтактным методом оптической дилатометрии, позволяющим получение дилатометрических данных в области вязкоупругой температуры. Изменение фазового состава фиксируется методом рентгеноструктурного анализа. Порошковая дифракция методом Ритвельда показывает количественное значение кристаллических фаз. Сканирующий электронный микроскоп отображает микроструктуру материала. Кинетику неизотермической кристаллизации изучают методами ДТА/ДСК при различных скоростях нагрева.

1.4 Специфика процессов, протекающих при напряженно-деформируемом состоянии многофазных материалов в условиях термической обработки

Физические свойства пеностекла определяются как его макро-, так и микроструктурой, которые регулируются изменением температурного режима синтеза и модификацией состава путем введения добавок. Хотя формированию макроструктуры посвящено значительное количество исследований, таких как работы [102, 103], микроструктура межпоровой перегородки пеностекла остается недостаточно изученной. Основу этой микроструктуры составляет стеклофаза, которая может быть модифицирована различными кристаллическими добавками и переходить в стеклокристаллическую форму.

Известно, что кристаллическая фаза оказывает неоднозначное влияние на синтез пеностекла: во время вспенивания она может затормаживать рост ячеек, а при стабилизации способствует увеличению структурно-механической прочности образовавшейся пены в пиропластичном состоянии [104]. Однако в существующих исследованиях, включая более поздние работы, отсутствует информация о прямой зависимости между физико-химическими параметрами стекла и наличием в нем кристаллической фазы.

В результате, вопросы кинетики процесса вспенивания пеностекол, шихтовые составы которых по-разному предрасположены к кристаллизации, а также создание пеностекла с заданными свойствами в зависимости от условий его синтеза, остаются недостаточно изученными (таблица 1.15).

Таблица 1.15 – Обзор и анализ влияния кристаллической фазы в матрице пеностекла на его эксплуатационные свойства

Область исследования	Основной вывод №1	Основной вывод №2	Основной вывод №3
Роль кристаллизации в формировании структуры пеностекла [104, 105, 106, 107, 108]	Кристаллизация стекла может приводить к образованию крупных и неравномерных кристаллов, затрудняющих	Введение антикристаллизационных добавок или снижение температуры вспенивания способствует улучшению качества пеностекла	Кристаллические включения в матрице пеностекла способствуют увеличению его прочностных характеристик

Продолжение таблицы 1.15

Область исследования	Основной вывод №1	Основной вывод №2	Основной вывод №3
	вспенивание и ухудшающих эксплуатационные характеристики материала		
Получение пеностеклокристаллического материала через двухстадийную технологию [80, 109, 110, 111, 112]	Синтез пеностеклокристаллического материала через стеклогранулят позволяет получать материал с повышенной прочностью и специфической структурой	Термообработка шихты при низких температурах (850 – 950 °С) сохраняет кристаллическую фазу, что способствует усилению механических свойств пеностекла	Управление структурой материала и составом стеклогранулята позволяет достигать заданных характеристик пеностеклокристаллического материала
Влияние катализаторов кристаллизации на свойства пеностеклокристаллических материалов [85, 113]	Использование катализаторов кристаллизации (например, оксид кремния, титана и железа) способствует формированию мелкокристаллической структуры и повышению прочности материала	Кристаллизация в межпоровой перегородке материала увеличивает его механическую прочность до значений, превышающих свойства аналогичного пеностекла без кристаллизации	Низкощелочные составы стеклогранулятов показывают высокую кристаллизационную активность, что влияет на структуру и свойства пеностеклокристаллического материала
Влияние температуры вспенивания [114]	При увеличении температуры вспенивания эксплуатационные характеристики пеностекла ухудшаются, что связано с изменениями реологических свойств пенообразующей смеси в процессе вспенивания	Повышение температуры вспенивания на 50 С приводит к повышению плотности распределения кристаллов, однако, прочность образца снижается.	Повышение плотности кристаллов приводит к разрушению межпоровых перегородок и объединению пор в более крупные неравномерные с большим количеством дефектов

Продолжение таблицы 1.15

Область исследования	Основной вывод №1	Основной вывод №2	Основной вывод №3
Влияние кристаллизации на процесс получения пеностекла [115]	Во вспененных составах выделяется кристаллической фазы до 44 % (по массе), в не вспененных – более 53,78 %	Интенсивное выделение кристаллических фаз влечет за собой полную остановку процесса образования пористого материала.	Происходит изменение химического состава стеклофазы, что приводит к изменению ее реологических свойств
Модифицирующие добавки [116, 117]	Допустимая величиной инородных включений не превышает половины толщины межпоровой стенки в наиболее узком месте (35-50 нм)	Позволяют сохранить мелкопористую структуру на макроуровне (100 – 500 мкм)	Введение мелкодисперсных добавок на основе кристаллического кварцевого сырья позволяет реализовать армирование каркаса
Кристаллические фазы в аморфном каркасе материала [95, 118, 119, 120]	Присутствие триклинного волластонита при нагревании до 950 С, пористость материала составляет 56,6 %, прочность при сжатии 11,7 МПа	Использование нитрида алюминия и стеклянных промышленных отходов приводит к наличию в основном волластонита и SiO ₂	Использование графита приводит к наличию волластонита при температурах 750, 850, 1000 и 1050 С, возможно получение материала с плотностью до 0,86 г/см ³ и прочностью при сжатии до 12,4 МПа

Анализ представленных данных позволяет сформулировать ключевые промежуточные выводы, касающиеся влияния кристаллической фазы на характеристики пеностекла. Анализ показал разнообразие мнений относительно степени влияния кристаллической фазы на формирование и развитие структуры пеностекла и его свойства. Однако было установлено, что наличие крупных кристаллов в каркасе пеностекла отрицательно сказывается на процессе вспенивания, увеличивая поверхностное натяжение и вязкость. В то же время, возможность управления количеством, составом и размером кристаллической фазы открывает перспективы для оптимизации свойств материала, включая

механическую прочность, плотность, пористость и водопоглощение, что особенно актуально для различных технологических процессов и применений.

Для достижения необходимой прочности пеностекла критически важен аморфно-кристаллический каркас, составляющий до 20% массы всего материала. В этом каркасе кристаллические включения должны быть микро- и нанометрового размера, равномерно распределены и не вызывать концентрацию напряжений на границах раздела фаз. Такое распределение способствует улучшению прочностных характеристик и долговечности пеностекла, что является ключевым фактором для его использования в строительстве и производстве окон.

Процесс возникновения кристаллической фазы в каркасе пеностекла может быть инициирован различными видами включений. Этот процесс зависит от наличия кристаллов в исходной шихте и может быть регулирован путем внесения химических или физических соединений, способствующих кристаллизации. Вместе с тем отмечается, что снижение температуры стеклообразования, наличие остаточных кристаллических фаз в шихте и использование тонкодисперсного углеродсодержащего порообразователя способствуют формированию структур, укрепляющих каркас пеностекла.

1.5 Выводы по главе 1

Установлено, что применение золошлаковых отходов в качестве основного компонента шихты (65-70 %) для производства пеностекла снижает себестоимость на 25-30 % благодаря снижению затрат на сырье и эффективной утилизации отходов. Это обусловлено низкой стоимостью золошлаковых отходов, что позволяет сократить финансовые издержки. Использование данных отходов соответствует требованиям устойчивого развития, уменьшает экологический след и снижает нагрузку на полигоны с отходами.

Выявлено, что оптимальное соотношение аморфной и кристаллической фаз в пеностекле, равное 60:40, является наиболее эффективным для достижения требуемых эксплуатационных характеристик материала. Данное соотношение

обеспечивает высокие теплоизоляционные свойства с коэффициентом теплопроводности 0,06-0,08 Вт/м·К, что позволяет эффективно поддерживать температурный режим. Увеличенное содержание аморфной фазы способствует формированию однородной структуры, что в свою очередь повышает механическую прочность, достигающей 1,8-2,2 МПа.

Установлено, что введение 2-3 % наноразмерных добавок, таких как SiO_2 или Al_2O_3 , в шихту приводит к увеличению механической прочности на 15-20 % при минимальном воздействии на теплоизоляционные свойства. Данная закономерность обоснована эффектом тонкослойного покрытия наноразмерных частиц, что способствует улучшению адгезионной связи между кристаллическими включениями основного компонента. Наночастицы, обладая значительной энергией границы раздела и проявляя эффективные взаимодействия с матрицей, формируют дополнительные межфазные границы, что в свою очередь увеличивает прочностные характеристики и препятствует образованию дефектов. Сохранение теплоизоляционных свойств при введении наноразмерных добавок связано с отсутствием значительных изменений в микроструктуре, что позволяет сохранить низкие коэффициенты теплопроводности.

Установлено, что формирование кристаллической фазы в виде игольчатых кристаллов диоксида размером 5-10 мкм играет ключевую роль в повышении механической прочности пеностекла. Данные кристаллы обеспечивают высокую степень армирования межпоровых перегородок благодаря удлиненной форме и прочности. Их размеры оптимальны для эффективного заполнения пор, что усиливает сцепление между зернами и улучшает распределение нагрузки. Это приводит к увеличению прочности на 15-20 %, так как повышается жесткость материала и снижается вероятность трещинообразования под механическими воздействиями. Наличие игольчатых структур создает структурную связь, препятствуя смещению частиц и повышая устойчивость к внешним нагрузкам.

Выявлено, что оптимальный температурный режим вспенивания и кристаллизации, находящийся в диапазоне 850-900 °С с выдержкой 15-20 минут, обусловлен термодинамическими и кинетическими процессами, протекающими в

шихте. При данной температуре происходит интенсивное термическое разложение компонентов шихты, что способствует активации диффузии газов и образованию структурно изоморфной матрицы. В этом диапазоне температуры достигается высокая степень метастабильного состояния системы и однородное распределение компонентов в объеме формы, позволяющее формироваться пористой структуре с размерами пор 0,5-2,0 мм. Данные размеры обеспечивают оптимальное соотношение между механической прочностью и малой плотностью материала.

Установлено, что пеностекло, полученное из техногенного сырья, характеризуется высокой морозостойкостью (F100) и низким водопоглощением (не более 2 % по массе). Высокая морозостойкость является следствием его ячеистой структуры, что обеспечивает равномерное распределение механических напряжений и минимизирует риск формирования трещин в условиях циклического замораживания и оттаивания. Низкое водопоглощение достигается благодаря замкнутой пористой структуре, формируемой в процессе вспенивания. Данная структура препятствует проникновению влаги, что предотвращает ее расширение при замерзании внутри материала.

1.6 Рабочая гипотеза, цель и задачи исследования

На основании анализа современного состояния теории и практики в области структурообразования пеностекла с применением техногенного сырья выдвинута следующая рабочая гипотеза. Управление формированием структуры твердой фазы пеностекла воздействием на кинетику кристаллизационных процессов, активизирующихся при формировании структуры, позволяет прогнозировать пути и методы повышения долговечности конструктивных элементов из пеностекла для различных отраслей его применения, а также способы оптимизации производственных режимов для целей ресурсо- и энергосбережения.

Целью работы является комплексное решение крупной научной проблемы по разработке методологии прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла на основе вторичных сырьевых материалов – продуктов сжигания угля.

Для достижения цели работы поставлены следующие задачи:

Изучение физико-химических закономерностей получения пеностекла для корректировки и прогнозирования процессов, активизирующихся при формировании их структуры с учетом использования техногенных сырьевых материалов, таких как золошлаковые отходы.

Определение оптимального состава сырьевой смеси и режимов термообработки для установления наиболее эффективных условий получения пеностекла с требуемыми эксплуатационными свойствами.

Изучение влияния химического состава и дисперсности компонентов сырьевой смеси для определения зависимостей их влияния на пористую структуру и процессы кристаллизации в пеностекле.

Разработка математической модели процесса получения пеностекла для прогнозирования его свойств на основе входных параметров процесса, включая состав сырьевой смеси и режимы термообработки.

Исследование механизма формирования кристаллической фазы в пеностекле и его влияние на физико-механические свойства готовой продукции.

Разработка технологии получения пеностекла при использовании техногенного сырья и одностадийного режима термообработки.

Разработка комплексной методологии исследования, включающей систему методов термодинамических расчетов, физико-химического моделирования и другие экспериментальные методы, для всестороннего исследования процессов структурообразования.

Исследование влияния наноразмерных добавок на структуру и свойства пеностекла в условиях термической обработки.

Разработка научно обоснованных рекомендаций по оптимизации технологических параметров производства, которые обеспечат снижение энергозатрат и себестоимости производства.

Для решения поставленных задач, разработана структурно-методологическая схема исследований, отражающая логическую последовательность проведения работ (рисунок 1.18) [121].



Рисунок 1.18 – Структурно-методологическая схема исследований

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ, МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Использование вторичных сырьевых материалов

Для достижения цели работы, заключающейся в разработке методологии прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла на основе вторичных сырьевых материалов, необходимо определение оптимального состава сырьевой смеси и режимов термообработки для установления наиболее эффективных условий получения пеностекла с требуемыми эксплуатационными свойствами.

По результатам изучения физико-химических закономерностей получения пеностекла установлено, что для получения пеностекла в качестве компонентов шихты могут быть использованы стеклобой, газообразователи различного типа, а также технологические добавки.

Стеклобой различного вида выступает в качестве основного компонента в промышленном производстве пеностекла. Предпочтительно использование тарного стеклобоя, поскольку он, ввиду своего химического состава, имеет более протяженный температурный интервал возрастания вязкости, что дает возможность регулировать температурно-временной режим получения пеностекла [122, 123]. Высокая стоимость стеклобоя приводит к поиску его частичной замены менее дорогостоящими материалами. Различные виды кремнийсодержащих отходов, такие как диатомит, трепел, гранулированные металлургические и фосфорные шлаки, а также зола и шлаки тепловых электростанций, содержащие 60-90 % стеклофазы, потенциально пригодны для производства пеностекла.

В настоящей работе с целью частичной замены стеклобоя выбран золошлаковый отход ТЭС. Количество уже существующих отходов и их постоянное пополнение от работы электростанций на твердом топливе, позволяет потенциально использовать ЗШО для промышленного производства. Также ТЭС расположены в 30 субъектах РФ, что позволяет внедрять ЗШО в производство,

избегая повышенных транспортных расходов. Также установлено, что применение золошлаковых отходов в качестве стеклообразующего компонента шихты (65-70 %) для производства пеностекла снижает себестоимость на 25-30 % благодаря снижению затрат на сырье и эффективной утилизации отходов. Это обусловлено низкой стоимостью золошлаковых отходов, что позволяет сократить финансовые издержки. Использование данных отходов соответствует требованиям устойчивого развития, уменьшает экологический след и снижает нагрузку на полигоны с отходами.

В качестве газообразователя при получении пеностекла используются карбонатные (известняк, доломит, мраморная крошка и др.) и углеродсодержащие (уголь, антрацит, кокс, сажа) породы, а также смесь кальцинированной соды с глицерином и сам глицерин. В работе использован антрацит, поскольку углеродсодержащие газообразователи образуют замкнутые поры, способствующие высокому сопротивлению теплопередаче [124].

Технологические добавки необходимы для регулирования химического состава шихтовой смеси, обеспечения заданной структуры пеностекла, обеспечения особых свойств [125].

Поскольку используемая золошлаковая смесь содержит высокое количество тугоплавкого оксида алюминия, существует необходимость снижения температуры плавления смеси. Этого можно достичь введением в состав шихты плавней (оксиды щелочных металлов), которые снижают температуру плавления и варки стекла.

Натрий тетраборнокислый 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) вводится в качестве плавня для снижения температуры размягчения соединений, чтобы соединения могли образовывать вязкую жидкую фазу при нагревании, необходимую для вспенивания [126].

Введение инициаторов кристаллизации в состав шихты обусловлено целью создания гетерогенной структуры пеностекла, включающей аморфную и кристаллическую фазы [127]. Инициаторы кристаллизации используются в виде металлов (Ag, Au, Cu, Pt), оксидов (TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZrO_2), сульфидов тяжелых

металлов, фторидов щелочных металлов. Для разрабатываемых составов выбраны диоксид циркония ZrO_2 и оксид хрома Cr_2O_3 . Согласно исследованию [128] введение в шихту малых добавок наночастиц диоксида циркония, способствующих равномерному распределению пор, приводит к уменьшению коэффициента пропускания звука более чем в 1,3-2 раза в диапазоне частот от 250 до 8000 Гц. В диссертационном исследовании использован оксид хрома. С использованием оксида хрома возможно формирование однородной мелкокристаллической структуры в шлаковых стеклах [129, 130]. На производстве пеностекла возможно использование солей хрома ввиду их более низкой стоимости по сравнению с оксидом хрома: дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, хромат калия K_2CrO_4 , хромат натрия $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ [131].

В диссертационном исследовании использован мел и оксид магния. Оксиды щелочноземельных металлов (CaO , MgO) снижают температуру плавления и вязкость, улучшают механические и химические свойства стекла. Оксиды кальция и магния вводятся в состав стекла обычно углекислыми солями (карбонатами). К карбонатному сырью, используемому в стекольной промышленности относятся известняки, мел, доломит [132].

Зола и шлаки ТЭС, образованные в результате сжигания твердого топлива, представляют собой вторичное сырье, прошедшее высокотемпературную обработку, и обладающее повышенной химической активностью по сравнению с материалами, не подвергавшимися аналогичной обработке.

Для эффективного использования в качестве сырьевого материала золошлакового отхода ТЭС, о нем необходима полная информация. Поскольку отходы этого класса содержат, как правило, более десяти оксидов, а также так как фазовый состав может быть различным, необходимо понимание поведения материала при взаимодействии с другими компонентами шихты при термической обработке.

Необходимый набор инструментальных анализов ЗШО приведен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Инструментальный анализ ЗПО ТЭС

Для установления безопасности использования сырьевых материалов, применяемых для изготовления пеностекла, необходимо определение активности естественных радионуклидов [133]. Определение активности естественных радионуклидов золошлаковой смеси выполнено в аккредитованном испытательном лабораторном центре Федеральное бюджетное учреждение здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Ростовской области» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, г. Ростов-на-Дону. Санитарно-эпидемиологическая экспертиза проведена в соответствии с Едиными санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (Приложение А).

Для определения химического состава вещества, а именно идентификации и содержания элементов, должен быть выполнен качественный и количественный химический анализ. Элементный анализ может быть выполнен следующими методами: рентгено-флуоресцентный анализ, масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный спектральный анализ, атомно-абсорбционная спектрометрия и другие. Рентгено-флуоресцентный анализ имеет ряд преимуществ: относительная

простота выполнения, скорость, точность, отсутствие сложной пробоподготовки, и применяется для элементного анализа материалов в диапазоне от бериллия до урана [134-137]. Исследование золошлаковой смеси с помощью нейтронно-активационного анализа не проводилось, поскольку его результаты, а именно качественное и количественное определение элементов, получены с помощью других методов исследований, обеспечивающих большую адекватность и информативность.

Фазовый (фазово-минералогический) состав необходимо выполнить для установления наличия и количественного содержания соединений и кристаллических фаз в исследуемом материале. Для определения фазового состава могут быть использованы рентгенофазовый анализ, рентгеновская дифракция, дифференциальный термический анализ ДТА в сочетании с термогравитационным анализом ТГ, различные спектроскопические методы, оптическая микроскопия. Определение фазового состава выполняется с учетом данных химического вещества. Фазово-минералогический анализ выполнен методом рентгеновской дифракции [138]. Метод позволяет идентифицировать фазы и выполнить их количественную оценку.

Термические свойства материала, характеризующие состояние фазовых превращений различных систем в твердом и жидком состоянии по тепловым эффектам, определяют с помощью термических методов анализа. Они включают дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрию (ТГ), дилатометрию и др. Приведенные виды анализов могут применяться самостоятельно и совместно. В работе термические свойства определены методом синхронного термического анализа (СТА) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Термические эффекты, измеренные таким методом, легче интерпретировать и энтальпии превращений могут быть скорректированы с учетом измерения массы пробы. СТА устраняет неопределенности, возникающие при проведении отдельных ТГ и ДТА/ДСК измерений из-за неполной гомогенности образца, его геометрии или неточности температуры.

2.2 Методы математического моделирования

В работе использованы методы математического моделирования, представленные на рисунке 2.2.

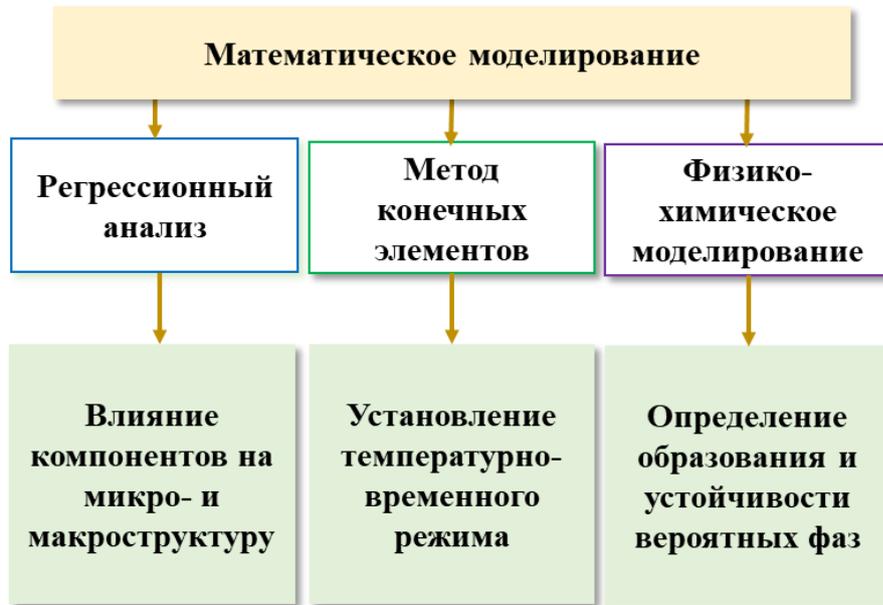


Рисунок 2.2 – Методы математического моделирования

2.2.1 Физико-химическое моделирование

Для применения золошлаковой смеси в качестве сырьевого компонента в технологическом процессе получения пеностекла, подразумевающим нагревание, необходимо понимание его поведения, в частности вероятные фазовые переходы и преобразования, определение вероятных фаз и компонентов, образующихся в процессе ее плавления. Для решения задач моделирования эволюционных физико-химических процессов, учитывающих термодинамические данные, традиционно используются методы расчета равновесия, включающие метод расчета стехиометрических уравнений реакций и констант равновесия и метод минимизации термодинамических потенциалов [138]. Последний доказал свою эффективность для при решении задач моделирования гетерофазных равновесий, например, геохимических и петрологических процессов, процессов горения углей

[139], однако, для моделирования процессов нагрева многокомпонентных стеклообразных соединений не применялся.

Знание истинных условий (результатов химических анализов, структуры объектов, минеральных составов и т.д.) определяет постановку задачи моделирования и пределы применимости теоретической модели. Под теоретическими представлениями, прежде всего, понимается тип процесса или явления: растворение, испарение, сублимация, перекристаллизация, плавление. Определив сущность рассматриваемого процесса, задают граничные условия его протекания, так называемые независимые параметры существования. Прежде всего, это общий химический состав, температура, давление. В том случае, когда их значения должны быть определены, они задаются в виде интервалов, в границах которых выполняется расчет равновесия. Если рассматриваются процессы, такие как горение, детонация, задаются объем, теплосодержание, энтропия и другие термодинамические параметры, т.е. выбирается термодинамический потенциал, на основе которого будет проводиться расчет равновесного состояния. Затем подбирается список фаз и компонентов их представляющих, образование которых возможно в заданных условиях. Затем вводятся необходимые для физико-химически точного описания процесса ограничения на кинетику и термодинамику процесса, выраженные обычно в количестве вещества, вступившего во взаимодействие за условную единицу времени [2].

Математическая модель количественно описывает соотношения физико-химической модели с помощью систем уравнений и ограничений (условия минимальности термодинамического потенциала, уравнения тепломассопереноса и др.) и включает в себя алгоритмы ее решения.

Численное моделирование позволяет количественно исследовать физико-химические процессы и адекватно отобразить реально наблюдаемые закономерности. Несоответствие результатов численного моделирования и экспериментальных данных заставляет корректировать либо физико-химическую модель, либо модель химического процесса [2].

Природные и технологические объекты подчинены определенным термодинамическим условиям существования. Поэтому выделение в них независимых и зависимых параметров не является произвольным, а диктуется характером тех процессов, которые допускаются условиями существования гетерогенных систем. Д. С. Коржинский [140] назвал независимые параметры природных систем факторами их равновесия или состояния. По набору факторов равновесия он выделил четыре типа систем, равновесие в которых определяется минимальными значениями четырех термодинамических потенциалов: $G(T, P)$ – изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса; $A(T, V)$ – изохорно-изотермический потенциал, или энергия Гельмгольца; $U(S, V)$ – изохорно-изоэнтروпический потенциал, или внутренняя энергия в изохорических условиях и $H(S, P)$ – изобарно-изоэнтропический потенциал, или энтальпия. К этим четырем потенциалам следует добавить: $-S(H, P)$ – энтропию со знаком минус в изобарных условиях и с фиксированной энтальпией и $-S(U, V)$ – энтропию со знаком минус в изохорических условиях и с фиксированной внутренней энергией. Знак минус указывает на то, что равновесие в данном случае определяется максимальным значением энтропии, но, поменяв знак потенциала, мы можем минимизировать его значения. В круглых скобках указаны независимые факторы состояния систем: T – температура, P – давление, V – объем, S – энтропия, H – энтальпия, U – внутренняя энергия. Кроме того, в качестве независимого параметра состояния системы выступает вектор (химический состав), компонентами которого являются мольные количества независимых компонентов системы [141].

Независимыми факторами состояния большинства высокотемпературных технологических процессов являются давление и температура, поэтому равновесие в них целесообразно определять с помощью минимума изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии). С помощью максимума энтропии системы в изобарно-изоэнтальпических условиях может быть описано смешение расплавов, их охлаждение или нагревание, а также процессы горения. Равновесия в автоклавных процессах при высоких давлениях можно моделировать с помощью изохорно-изоэнтропического потенциала (потенциала Гельмгольца).

Минимизация энтальпии в изобарно-изоэнтروпических условиях позволяет описать сжатие или расширение до заданного давления, например, истечение газов из сопла. Соответствующий алгоритм представлен на рисунке 2.3.

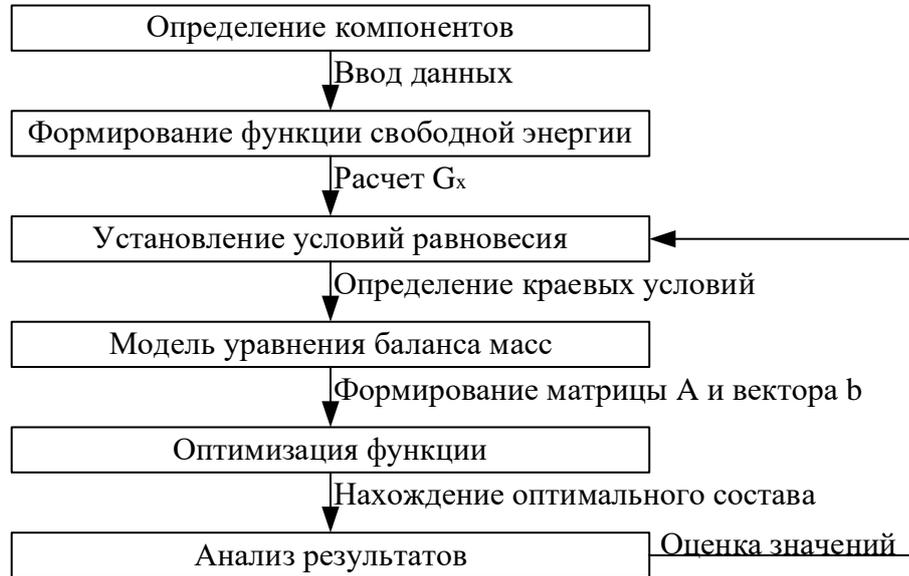


Рисунок 2.3 – Обобщенный алгоритм моделирования эволюционных физико-химических процессов

Наиболее полно этим требованиям удовлетворяет изобарно-изотермический потенциал, с помощью которого условие перехода вещества В из фазового состояния α в фазовое состояние β может быть записано в виде:

$$G(B; \alpha; T_{\alpha \rightarrow \beta}) = G(B; \beta; T_{\alpha \rightarrow \beta}). \quad (2.1)$$

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

$$A(T, V) = G - PV; \quad (2.2)$$

$$-S(U, V) = G/T - PV/T - U/T \quad (2.3)$$

$$-S(H, P) = G/T - H/T; \quad (2.4)$$

$$H(S, P) = G + TS; \quad (2.5)$$

$$U(S, V) = G - PV + TS \quad (2.6)$$

Задача минимизации термодинамических потенциалов по (2.2-2.6) сводится к решению конечного числа задач минимизации изобарно-изотермического потенциала.

Изобарно-изотермический потенциал представляет собой наиболее полное средство для удовлетворения требований по анализу переходов между фазовыми состояниями вещества. С его помощью можно точно записать условие перехода вещества B из фазового состояния α в фазовое состояние β через формулу $(G_{B;\alpha;T\alpha\rightarrow\beta} = G_{B;\beta;T\alpha\rightarrow\beta})$, что демонстрирует равенство глобальных термодинамических потенциалов этих состояний. Это позволяет глубоко понять механизмы и условия данных переходов.

Помимо изобарно-изотермического потенциала, существуют и другие термодинамические потенциалы, которые могут быть рассмотрены как функции глобального термодинамического потенциала G и других термодинамических параметров системы [2]. Такие потенциалы, как $A(T, V)$, $-S(U, V)$, $-S(H, P)$, $H(S, P)$, и $U(S, V)$, выражаются через G и другие параметры системы, включая температуру (T), объем (V), внутреннюю энергию (U), энтальпию (H), и энтропию (S). Эти формулы позволяют анализировать систему с учетом различных аспектов ее состояния и взаимодействия с окружающей средой.

Минимизация термодинамических потенциалов, как указано в формулах (2.2)-(2.6), приводит к решению задачи поиска состояния системы, при котором потенциал достигает своего минимального значения. Это соответствует принципу наименьшего действия, согласно которому система стремится находиться в состоянии с наименьшим потенциалом. Таким образом, анализ и минимизация термодинамических потенциалов являются ключевыми инструментами для исследования стабильности и динамики физических и химических систем на макроуровне.

Метод основан на определении глобального минимума термодинамического потенциала (энергии Гиббса) моделируемой системы на множестве ограничений, задаваемых системой уравнения баланса масс, неотрицательностью мольных количеств зависимых компонентов:

$$G(x) = G/RT, \quad (2.7)$$

где G – эмпирическая функция, заменяющая неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала; R – универсальная газовая постоянная.

Если принять, что $\Phi = \{(1, 2, \dots, n(\Phi))\}$ – множество индексов фаз мультисистемы, которые потенциально могут находиться в равновесии при фиксированных PT -условиях и данном химическом составе системы, а $L = \{(1, 2, \dots, n(L))\}$ – множество индексов зависимых компонентов и разбить L на $n(\Phi)$ подмножеств l_α , таких, что $\bigcup_{\alpha \in \Phi} l_\alpha = L$, то можно выделить величину $l_\alpha = \{(1, 2, \dots, n(l_\alpha))\}$ – подмножество индексов зависимых компонентов в фазе α . В таком случае для гетерогенной мультисистемы из $n(L)$ зависимых компонентов, которая одновременно может включать конденсированные однокомпонентные и многокомпонентные фазы, а также газовую смесь, изобарно-изотермический потенциал можно записать:

$$G(x) = \sum_{j \in L} c_j x_j + \sum_{j \in l_\alpha} x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} - \sum_{j \in S_w^\circ} x_j \ln \frac{x_{jw}}{X_\alpha}, \alpha \in \Phi, \quad (2.8)$$

где x_j – число молей зависимого компонента; $X_\alpha = \sum_{j \in l_\alpha} x_j$ – число молей зависимых компонентов в фазе α ; x_{jw} – число молей растворителя (воды); величина c_j определяется выражением:

$$c_j = \begin{cases} \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j; j \in L \setminus (S_g \cap S_w^\circ); \\ \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j + \ln P; j \in S_g; \\ \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j + \ln 5,51; j \in S_w^\circ, \end{cases} \quad (2.9)$$

где 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; S_g – множество индексов компонентов газовой смеси, жидких растворов, твердых растворов и расплавов; S_w – множество индексов, соответствующих фазе, стандартные состояния компонентов которой выбираются в асимметричной системе сравнения (водный раствор); $S_w^\circ = S_w \setminus j_w$ – подмножество индексов компонентов водного раствора, имеющих асимметричную систему отсчета, без компонентов самого растворителя (воды); здесь j_w – фиксированный индекс, относящийся к растворителю; γ_j – коэффициент активности или фугитивности зависимого компонента j в соответствии с принятой системой отсчета g_j .

Система уравнений баланса масс мультисистемы $\sum_j a_{ij} x_j = b_i; j \in L; i=1, 2, \dots, n$ или в векторной форме: $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$, где \mathbf{A} – матрица размерности $n(N) \times n(L)$,

элемент которой a_{ij} показывает число молей независимого компонента i в одной молекуле зависимого компонента j ; \mathbf{x} – вектор-столбец размерности $n(L)$, элемент которого x_j – мольное количество зависимого компонента с индексом j ; \mathbf{b} – $n(N)$ -мерный вектор-столбец, элемент которого b_i представляет собой общее число молей независимого компонента i в системе.

В изобарно-изотермических условиях равновесный состав системы находится, как оптимальное решение \hat{x} путем минимизации непрерывной скалярной функции (2.8) на множестве ограничений, задаваемых уравнениями баланса масс:

$$\hat{x} = \operatorname{argmin} G(x). \quad (2.10)$$

2.2.2 Моделирование температурно-временного режима с учетом напряженно-деформированного состояния

Отдельной задачей является установление температурно-временного режима получения пеностекла, где основное внимание уделено этапу отжига. Отжиг является основополагающей стадией производства пеностекла. По причине низкой теплопроводности пеностекла при снижении температуры среды в печи отжига образец постепенно меняет температуру во всем объеме и в материале возникает градиент температур между наружным и внутренним слоями. В процессе нагрева и охлаждения пеностекло изменяет свои габаритные размеры, слои пеностекла в зависимости от температуры будут стремиться к размерам, определяемым температурой, что повлечет за собой образование напряжений, способных разрушить образец. В случае образования кристаллической фазы в каркасной основе пеностекла возможно возникновение напряжений второго рода. Вследствие неправильного отжига возможно возникновение остаточных напряжений, которые способны разрушить готовый образец спустя длительное время. Для учета сложных взаимодействий между тепловыми, механическими и прочностными характеристиками материала в процессе отжига применено численное моделирование методом конечных элементов.

Алгоритм проведения анализа НДС образца пеностекла заключается в решении системы уравнений методом конечных элементов по методике, позволяющей учесть релаксацию свойств материала [142, 143]:

$$T_{fi} = T - \int_0^t \exp \left[- \int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau_i(t'')} \right] \frac{dT(t')}{dt'} dt', \quad (2.11)$$

$$T_{fi} = \sum_{i=1}^n g_{i\tau} T_{fi}, \text{ где } \sum_{i=1}^n g_{i\tau} = 1, \quad (2.12)$$

$$\lg \tau_i = \left(A + \frac{B}{T_{f\tau} - T_0} - \lg K_i \right) \frac{T_{f\tau}}{T} - \lg \tau_0 \left(\frac{T_{f\tau}}{T} - 1 \right), \quad (2.13)$$

$$T_{fP} = \sum_{i=1}^n g_{iP} T_{fi}, \text{ где } \sum_{i=1}^n g_{iP} = 1, \quad (2.14)$$

$$P = P_i(T_{fP}) + \int_{T_{fP}}^T \left(\frac{\partial P}{\partial T'} \right)_{T_{fP}} dT', \quad (2.15)$$

где T – температура, °С; T_f – структурная температура, °С; t – время, с; τ – время релаксации, с; g_i – весовые коэффициенты; n – число внутренних параметров, характеризующих структуру вещества; A , B и T_0 – постоянные в уравнении Фулчера-Таммана; P – свойство; P_i – свойство вещества в равновесном (жидком) состоянии; $K_i = \eta/\tau_i$, здесь η – вязкость, Па·с.

Математическое моделирование процесса теплопереноса в исследуемом объекте основано на численном решении начально-краевой задачи :

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \nabla^2 T, \quad (2.16)$$

где $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$ – выражение оператора Лапласа в декартовой системе координат; $T(\tau, x, y, z)$ – искомая функция распределения температуры, $a = \lambda/c\rho$ – коэффициент температуропроводности ($\text{м}^2/\text{с}$), ρ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$); c – удельная теплоемкость среды ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$).

Граничное условие первого рода задается в виде распределения температуры на границах расчетной области $T_{\text{п}} = f(x_{\text{п}}, y_{\text{п}}, z_{\text{п}}, t)$, условие задавалось на внешней поверхности в виде линейного снижения температуры от 600 °С до 25 °С в течение 12000 с. Граничное условие третьего рода соответствует теплообмену и определяется коэффициентом теплопередачи, задается только на твердых границах расчетной области, на поверхности образца и подложки, определяется через излучение, температуру окружающей среды и коэффициент излучения тела,

включает величину степени черноты каждого излучающего компонента, которая зависит от числа его молекул в газовой смеси и от его температуры T_g . Последнее определяется пропорционально парциальному давлению газовой смеси, а также так называемой толщине газового слоя. Толщина газового слоя определяется по формуле $l = 3,6 V/F$, где V – объем газового тела; F – площадь окружающей его твердой поверхности. Выделение газов во внутренних частях образца при снижении температуры постепенно прекращается, и он уже выходит из печи практически в состоянии выравнивания давления. В процессе отжига при дальнейшем охлаждении происходит необходимое снижение давления газов в отдельных ячейках, так что готовое пористое стекло характеризуется значительным разрежением в ячейках, составляющим 1/3 от атмосферы (33,8 кПа). Тогда требуемая степень черноты в диапазоне снижения температуры в среднем составит 0,01. Для оценки вклада радиационной составляющей в общее распределение температуры делается предположение, что степени черноты шихты и исходного стекла одинаковы ($\epsilon_{ст} = 0,94$). Излучение с поверхности стенда задается аналогичным образом со значениями его черноты. Граничное условие четвертого рода соответствует теплообмену соприкасающихся твердых тел, когда температура соприкасающихся тел одинакова. В сборке для передачи тепла от одного тела (образец) к другому (подставка) используются контактные регионы. Так как элементы изначально находятся в контакте, между ними происходит теплопередача.

В соответствии с особенностями технологического режима стадии отжига снижение температуры среды осуществляется линейно с низкой скоростью (2-3 °С/мин).

Нахождение напряжений осуществляется из системы уравнений следующего вида:

$$\sigma_{ik} = 2G \left(\epsilon_{ik} + \frac{\mu}{1+\mu} \frac{S}{2G} \delta_{ik} - \alpha T \delta_{ik} \right), \quad (2.17)$$

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_k}{\partial x_i} + \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right), \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (2.18)$$

$$\sum \partial \sigma_{ki} / \partial x_k = 0, \quad (2.19)$$

где σ_{ik} – напряжения (σ_{ii} – нормальные напряжения, σ_{ik} ($i \neq k$) – касательные напряжения), Па; ε_{ik} – деформации, м; U_i – перемещение, м; $S = \sum \sigma_{ii}$ – сумма нормальных напряжений, Па; T – температура среды, К; G – модуль сдвига, Па; $2G = \frac{E}{1+\mu}$, E – модуль Юнга, Па; μ – коэффициент Пуассона; α – коэффициент теплового расширения, 1/К; $\delta_{ik} = \begin{cases} 1, i = k, \\ 0, i \neq k; \end{cases}$ – символ Кронекера [144, 145].

2.2.3 Анализ влияния компонентов на микро- и макроструктуру

Для проведения анализа необходимо определить качественный и количественный фазовый состав образцов пеностекла для чего традиционно использован метод рентгенофазового анализа (рисунок 2.4).

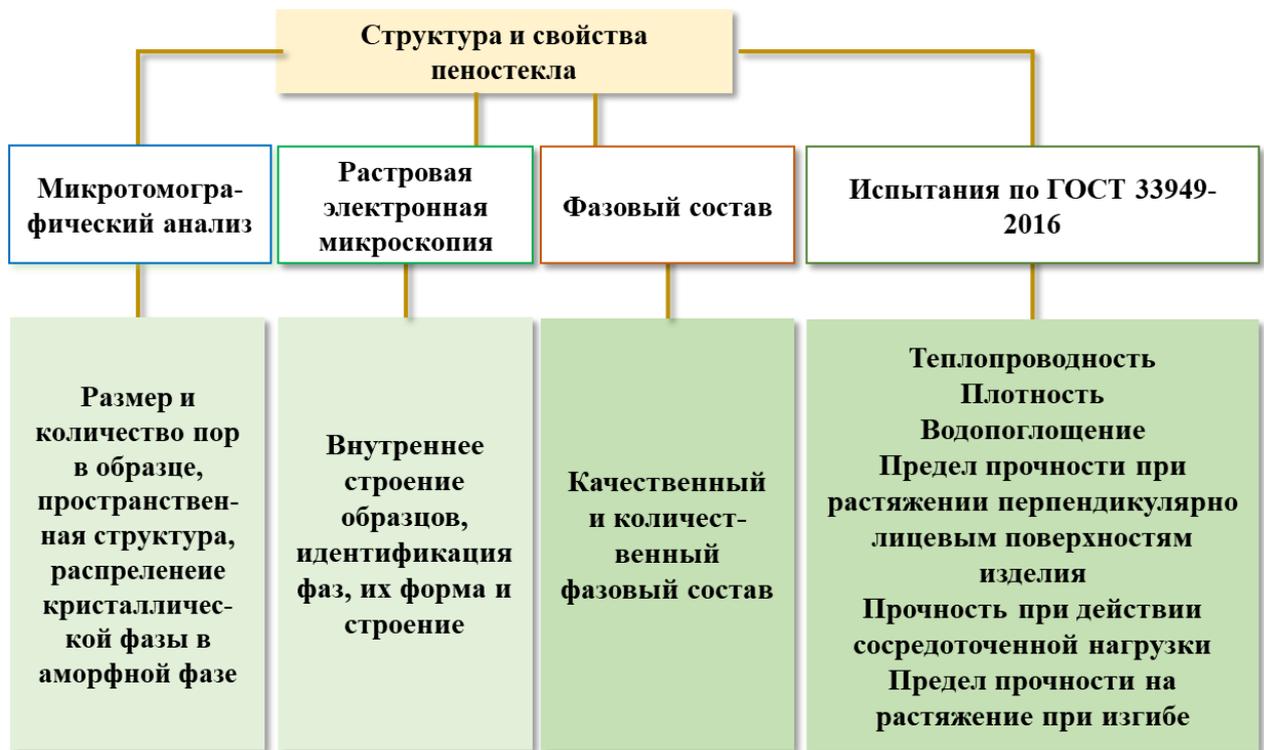


Рисунок 2.4 – Методы исследования образцов пеностекла

Исследование микроструктуры и элементного состава традиционно выполняют методами электронной микроскопии. Метод сканирующей (растровой) электронной микроскопии является универсальным в части значительной ширины

диапазона увеличений, а также совокупной характеристикой микроструктуры и элементного состава в самых малых объемах и кристаллоструктурными характеристиками для тех же объемов [146]. Исследование образцов выполнено с помощью растровой электронной микроскопии.

Параметры микроструктуры пеностекла, такие как общая и закрытая пористость, гистограммы распределения объема пор по количеству, визуализация картины распределения вещества, наиболее плотных включений и пор в объеме, получены по результатам микротомографического сканирования. рентгеновская компьютерная микро и нанотомография является неразрушающим методом анализа, позволяющим реконструировать трехмерные модели микроструктуры по зафиксированным под различными углами теневым проекциям объекта.

Термические свойства пеностекла изучены методом синхронного термического анализа (СТА) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

ГОСТ 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений» нормирует технические характеристики изделий из пеностекла, в том числе таких как плотность, теплопроводность, прочность при сжатии, предел прочности на растяжение при изгибе, предел прочности при растяжении перпендикулярно к лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки, влажностные характеристики, удельная эффективная активность естественных радионуклидов, пожарно-технические характеристики, с указанием рекомендованных методик и ГОСТов. В связи с этими требованиями ГОСТ, проведен ряд испытаний образцов пеностекла (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки) в соответствии с ГОСТ 7076-99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме», ГОСТ EN 1602-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения кажущейся плотности», ГОСТ 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений (Приложение А)», ГОСТ 17177-94

«Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний», ГОСТ EN 1607-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения прочности при растяжении перпендикулярно к лицевым поверхностям», ГОСТ EN 12430-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения прочности при действии сосредоточенной нагрузки».

Исследования закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки) проведены с применением методов планирования эксперимента, регрессионного и корреляционного анализа (рисунок 2.3).

При планировании использован двухуровневый дробный факторный эксперимент, позволяющий минимизировать количество необходимых лабораторных опытов. Для корреляционного анализа использован критерий Пирсона. Для регрессионного анализа использована модель множественной линейной регрессии, где в качестве метрики качества на промежуточных этапах использована среднеквадратичная ошибка (MSE), а для минимизации ошибки – градиентный спуск. Для предварительной нормализации данных использован расчет среднего значения и стандартного отклонения. Для оценки результирующей ошибки модели оценивался квадратный корень из средней квадратичной разницы (RMSE). Учитывая нетривиальность задачи для разработки моделей предложено две гипотезы.

Первой гипотезой регрессионного исследования является разработка моделей по двум сценариям с последующей оценкой эффективности каждого (под обобщенным понятием эффективности в данном случае понимается комплекс величин воспроизводимости и RMSE). Сценарий №1 в рамках данной гипотезы предполагает получение уравнений регрессии, описывающих влияние B_{ij} компонентов химического состава X_j непосредственно на эксплуатационные свойства ξ_i :

$$\xi_i = B_{0,i} + \sum_j B_{ij}X_j; j \in K; i = E, \quad (2.20)$$

где K – множество индексов химических компонентов, E – множество индексов эксплуатационных свойств, B_0 – постоянное смещение относительно нуля.

Сценарий №2 состоял из получения уравнений регрессии, отражающих влияние B_{ij} компонентов химического состава X_j на микроструктуру образца M_k , и получения уравнений регрессии, отражающих влияние микроструктуры образца M_k на эксплуатационные свойства ξ_i . Предполагается, что в таком случае значение ошибки в расчетах будет существенно ниже, чем при оценке влияния химического состава на эксплуатационные свойства материала.

Второй гипотезой регрессионного исследования является выполнение расчета для оценки влияния не только отдельных факторов X_i , но их сочетаний в виде полиномиальных параметров второй степени ($X_j X_m$), исключая квадратичные зависимости (X_j^2). Ниже представленные уравнения (2.21)-(2.22) отражают в общем виде учет влияния факторов и их сочетаний для сценария №2.

$$M_k = B_{0,k} + \sum_j B_{kj} X_j + \sum_m \sum_j B_{kjm} X_j X_m ; j, m \in K, j \neq m; k \in \Pi, \quad (2.21)$$

$$\xi_i = B_{0,i} + \sum_k B_{ik} M_k + \sum_n \sum_k B_{ikn} M_k M_n ; k, n \in \Pi, k \neq n; i \in E, \quad (2.22)$$

где Π – множество индексов параметров микроструктуры.

Для расчета себестоимости одного блока образца будет использоваться метод калькулирования на основе бухгалтерских и финансовых отчетных документов выбранного предприятия. Калькулирование себестоимости – приоритетный процесс, определяющий степень потребления ресурсов, имеющих в наличии у организации. Под методом учета затрат на производство понимают систему приемов отражения производственных затрат для определения фактической себестоимости продукции, выполненных работ или оказанных услуг [147, 148].

Для проверки представленной методологии прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла на основе вторичных сырьевых материалов – продуктов сжигания угля разработана методика изготовления и экспериментальных исследований образцов, выбраны оборудование и программные средства.

2.2 Методика проведения экспериментальных исследований и применяемое оборудование

Определение основных элементов золошлаковой смеси методом рентгено-флуоресцентного анализа, а также фазово-минералогический анализ методом рентгеновской дифракции выполнено в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН на базе Института геологии и минералогии СО РАН (ИГМ СО РАН), г. Новосибирск.

Определение основных элементов золошлаковой смеси выполнено на базе силикатного анализа с применением рентгено-флуоресцентного спектрометра. Анализ выполнен из плавленных таблеток: анализируемая проба высушивалась при 105° С в течение 1,5 часов, затем прокаливалась при 960 °С в течение 2,5 часов и затем смешивалась с флюсом (66,67 % тетрабората лития; 32,83 % метабората лития и 0,5 % лития бромистого) в соотношении 1:9 (общий вес смеси составляет 5 г.). Смесь плавилась в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ох. Измерения выполнялись на рентгено-флуоресцентном спектрометре ARL-9900XP (Thermo Fisher Scientific Ltd).

Для определения возможностей дальнейшего использования золошлаковых отходов определены основные классификационные признаки: модуль основности, силикатный модуль и коэффициент качества, проведена оценка устойчивости золошлаковой смеси к силикатному распаду.

В зависимости от соотношения кислотных и основных оксидов золошлаковые отходы делятся на кислые и основные по модулю основности [149]. Для учета влияния щелочных компонентов в формулу включены оксиды натрия и калия.

$$M_o = \frac{CaO+MgO+K_2O+Na_2O}{SiO_2+Al_2O_3}. \quad (2.23)$$

Модуль основности (гидравлический модуль) представляет собой отношение содержащихся в нем основных оксидов. При $M_o \geq 1$ шлаки являются основными и обладают вяжущими свойствами, при $M_o < 1$ шлаки являются кислыми и могут использоваться в качестве гидравлической добавки [149].

Силикатный (кремнеземистый) модуль показывает отношение количества оксида кремния, вступающего в реакцию с другими оксидами, к суммарному содержанию оксидов алюминия и железа. Физический смысл силикатного модуля состоит в следующем. Силикатный модуль, являясь соотношением SiO_2 (необходимым для образования C_2S и C_3S) к $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (необходимых для образования C_3A и C_4AF), пропорционален, таким образом, отношению минералов (силикатов) к минералам (плавням) [149].

$$M_c = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.24)$$

Гидравлическая активность шлаков оценивается коэффициентом качества:

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2} \quad (2.25)$$

В числителе стоят оксиды, повышающие гидравлическую активность, в знаменателе – снижающие ее. Следовательно, чем выше коэффициент качества, тем выше гидравлическая активность шлака. Значения модулей и коэффициента качества колеблются в определенных пределах. Однако, чем больше значение модуля основности, тем выше вяжущие свойства материала, тем больше его прочность при затвердевании. При прочих равных условиях и при повышенном силикатном модуле материал схватывается и твердеет медленно, но прочность его через определенное время возрастает [149].

Оценка устойчивости золошлаковой смеси к силикатному распаду осуществлялась по формулам:

$$\text{SiO}_{2\min} = \frac{100 - \sum \text{RO}}{2.5}, \quad (2.26)$$

$$\text{CaO}_{\max} = \frac{100 - \sum \text{RO}}{1.8}, \quad (2.27)$$

где RO – оксиды, входящие в состав исследуемого материала, за исключением SiO_2 и CaO.

Материал считается склонным к силикатному распаду при условии содержания SiO_2 меньше, чем количество расчетного значения SiO_2 и содержание CaO больше, чем количество расчетного значения CaO. При противоположном результате материал считают стойким к силикатному распаду.

Склонность к силикатному распаду также проявляют шлаки с содержанием оксида кальция более 45 %. Силикатный распад происходит по причине наличия в шлаке двухкальциевого силиката, который при 67,5 °С из неустойчивой формы переходит в стабильное состояние, при этом вышеуказанный переход сопровождается увеличением первоначального объема материала на 10 %. Увеличение объема приводит к растрескиванию и разрушению застывшего шлака. Нарушение целостности кристаллической структуры шлака влечет за собой изменение его механических свойств. Этот важный факт необходимо учитывать при определении направления его использования.

Для проведения рентгенофазового анализа, образцы засыпались в специальный стеклянный держатель, распределялись ровным слоем и помещались в рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV (2008, Rigaku, Япония).

Исследование фазового состава проводилось методом рентгеновской дифракции в излучении Cu-K_α (длина волны $\lambda = 0.154178$ нм) с использованием щелей Соллера. Съемку дифракционного спектра для фазового анализа проводилась по схеме θ - 2θ сканирования с фокусировкой по Брегу-Брентано в интервале углов 15...70 град. 2θ . Съемка осуществлялась в поточечном режиме с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,02$ град, скоростью 2 град/мин, рабочее напряжение 40 кВ, ток 40 мА.

Для уточнения профиля экспериментальных рентгенограмм использовался программный пакет PDXL RIGAKU. Вычитание фона производилось методом Сонневельда – Виссера, сглаживание экспериментального профиля методом Савицкого – Голая, разделение компонент $k_{\alpha 1}$ и $k_{\alpha 2}$ методом Рачингера. Для описания дифракционных максимумов использовали суперпозицию функции Гаусса и функции Лоренца. Порошковые рентгеновские дифрактограммы уточняли методом Ритвельда, расчет массовой доли фаз проводили методом корундовых чисел, расчет размера кристаллитов (ОКР) методом Гальдера – Вагнера (Halder–Wagner methods).

Аппроксимация каждого из рефлексов на дифрактограммах исследуемых образцов функцией псевдо – Войгта позволяет точно определить положение

рефлексов с учетом смещения, вызванного перекрытием рефлексов, на половине максимума интенсивности (FWHM) и интенсивность. Фазовый состав покрытий определялся с помощью БД ICDD PDF-2 (2008г). Точность определения количественного фазового состава $\pm 5\%$ масс.

Исследование термических свойств золошлаковой смеси проведено в центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.

Термические свойства золошлаковой смеси изучены методом синхронного термического анализа (СТА) в инертной атмосфере (Ar) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Процесс проводился в Al-тигле до 600 °C ($m = 51.56$ мг) и корундовом (Al_2O_3) до 1200 °C ($m=20.96$ мг).

Золошлаковая смесь была подвергнута прокаливанию при температуре 850 °C в лабораторной камерной электропечи сопротивления СНОЛ 10/10. При последующем технологическом процессе, в котором будет применяться золошлаковая смесь в качестве исходного сырья 850 °C – это предполагаемая предельная температура нагрева в этом технологическом процессе. После прокаливания проведен анализ РФА с целью установления наличия кристаллических фаз в золошлаковой смеси. Рентгенофазовый анализ (XRD) образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA («Thermo Scientific», Швейцария) с монохроматизированным $CuK\alpha$ -излучением методом сканирования по точкам (шаг 0.02° , время накопления в точке 1 с) в интервале 2θ от 3° до 90° . Для расчета положения и полуширины (FWHM) рефлекса использовали профильную функцию Пирсон-VII в программном комплексе WinXRD.

Исследования проводились с использованием оборудования и программного обеспечения центра коллективного пользования «Нанотехнологии» ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова (г. Новочеркасск).

Выполнен количественный рентгенофазовый анализ, процент кристалличности определен по методу Руланда-Вонка [150].

Процент кристалличности определяется как отношение интенсивности от пиков кристалла к сумме интенсивностей кристаллов и аморфности. Процент кристалличности Cr (%) рассчитывали с использованием уравнения:

$$Cr(\%) = \frac{I_C}{I_C + I_A} \cdot 100, \quad (2.28)$$

где $Cr(\%)$ – процент кристалличности, %; I_C – интенсивность, соответствующая кристаллической фазе, отн. ед.; I_A – интенсивность, соответствующая аморфной фазе, отн. ед.

Предварительная подготовка золошлаковой смеси, боя тарного стекла включала следующие стадии:

1. Грубое измельчение с использованием щековой дробилки ЩД-6 (рисунок 2.5 а).

2. Измельчение с помощью загрузки золошлаковой смеси в фарфоровый барабан объемом 5 л с мелющими телами и его размещением на вращающиеся валки (рисунок 2.5 б).

3. Отсев с использованием автоматической установки.



а) щековая дробилка ЩД-6



б) фарфоровый барабан с мелющими телами

Рисунок 2.5 – Приборы для измельчения материалов

Размер сита (0,08) в соответствии с ГОСТ 6613-86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия (с Изменением N 1) в части применяемости, а именно разделение по размеру зерен дробленых материалов, выбрана точность (высокая). Размер зерен для производства пеностекла выбран в

том числе ориентируясь на заводы-производители и их технологические регламенты производства и имеющееся оборудование (на заводах для производства строительных материалов нормируется размер зерна, прошедший через сито 0,08; более мелкий размер сырьевых материалов не применяется для данной группы товаров). Оксид хрома и оксид магния не требовал предварительной подготовки. Диоксид циркония измельчен и отсеян (сито 0,08).

Образцы подготовлены следующим образом. Все сырьевые компоненты в соответствии с заданным составом отвешены на электронных весах, смешаны до однородной массы, увлажнены в количестве 5 % от общей массы. Шихта упакована в герметичные пакеты и выдержана в течение 2 ч для более равномерного увлажнения по массе. Формовка осуществлена в форме цилиндра ЛО257 с помощью гидравлического пресса, приложенная нагрузка составила 70 кгс (рисунок 2.6). Обжиг осуществлялся на металлической подставке без форм в атмосфере печи.



Рисунок 2.6 – Образцы пеностекла серии 1, подготовленные к тепловой обработке

При температурном обжиге использована муфельная печь «ЭКПС-50В» (РФ, 2012 г.) со следующими метрологическими характеристиками: диапазон температур 200-1300 °С; относительная погрешность измерений ± 4 °С; дискретность 1 °С (рисунок 2.7).

Определение качественного и количественного фазового состава образцов пеностекла выполнено методом рентгенофазового анализа.



Рисунок 2.7 – Муфельная печь «ЭКПС-50В»

Исследования образцов проводилось с использованием автоматического порошкового дифрактометра Bruker D2 Phaser: излучение рентгеновской трубки – $\text{CuK}\alpha_{1+2}$, длины волн $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1.54443 \text{ \AA}$, режим работы трубки 30 кВ / 10 мА, позиционно-чувствительный детектор, геометрия на отражение, схема фокусировки Брегг-Брентано, скорость вращения образца 20 оборотов в минуту, интервал углов дифракции $2\theta = 6-80^\circ$, шаг сканирования 0.02° , экспозиция в точке 1 секунда, атмосфера – воздух.

Образец готовили сухим прессованием исследуемого порошка в низкофоновую кювету из монокристаллического кремния (глубина 0.5 мм, диаметр исследуемой площади 20 мм).

Идентификация фаз проводилась с использованием программного комплекса PDXL2 (Rigaku) и базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2020). Количественный фазовый анализ проведен с использованием программного комплекса TOPAS методом полнопрофильного

анализа (метод Ритвельда) с использованием структурных данных для каждой из фаз из базы Inorganic Crystal Structure Database (ICSD 2021/1).

Синтезированные образцы пеностекла в количестве 9 шт., отобранные для дальнейшего исследования и сравнительной оценки, изучены с использованием микротомографического анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа.

Для микротомографического анализа предоставлено 9 образцов пеностекла кубической формы с размерами по ребру около 1 см.

Сканирование осуществлялось при помощи микротомографа “Skyscan – 1172” со следующими параметрами: напряжение 100 кВ; сила тока 100 мкА; разрешение 6,64 мкм/ пиксель; фильтр Al; угол вращения 0,4 °; вращение 180 °; усреднение по 5 кадрам; время сканирования около 2 часов.

Расчет и анализ микротомографической пористости проводился при помощи прикладного ПО СТАп (Bruker), визуализация результатов сканирование при помощи прикладного ПО DataViewer и CTVOx (Bruker).

На основании полученных результатов микротомографического сканирования, для исследуемых образцов была рассчитана общая и закрытая пористость, гистограммы распределения объема пор по количеству, визуализированы картины распределения вещества, наиболее плотных включений и пор в объеме. При анализе микротомографических данных есть ограничение, связанное с техническими возможностями прибора: поры и объекты размерами менее величины пространственного разрешения (в данном случае 6,64 мкм) не учитываются. Микротомографическое сканирование подразумевает анализ распределения рентгеновской плотности в объеме образца, при этом все значения плотности кодируются в диапазоне 0 – 255 (оттенки серого) от наименьшего значения плотности до максимального.

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift (ADD)).

Изображения получены с использованием детектора ВЕ. Детектор ВЕ (отраженных или обратнорассеянных электронов) обеспечивает получение информации о фазовой и химической неоднородности материала (фазы и участки, имеющие более высокий средний атомный вес окрашены в более светлые оттенки).

Локальность микроанализа исключает получение количественных данных о составе некоторых микрофаз (в область генерации сигнала попадают частицы стеклофазы). Легкие элементы не определяются данным методом (это касается в том числе В, N и других элементов легче Na). Поверхность аналитической пробы напылена углеродом.

Термические свойства девяти отобранных для анализа шихтовых модификаций для синтеза пеностекла изучены методом синхронного термического анализа (СТА) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Анализ выполнен с использованием прибора синхронного термического анализа STA Jupiter 449 F5 (Netzsch, Германия, 2020). Условия съемки: динамический нагрев от 50 до 800 °С со скоростью 20 °С/мин в инертной атмосфере (газ гелий, расход 70 мл/мин). Данная часть исследования выполнена с использованием оборудования ЦКП "Нанотехнологии" ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

Микроструктура образцов пеностеклового материала девяти составов исследована с применением оптической микроскопии на цифровом микроскопе KEYENCE VHX-1000.

Дальнейшие исследования закономерности влияния микроструктуры пеностеклового материала на его свойства проведены с применением регрессионного и корреляционного анализов в среде Jupyter Notebook на языке программирования Python с использованием дополнительных библиотек для обработки таблиц (Pandas) и статистического анализа (SciKit-Learn).

Химические составы пеностекол оптимальной модификации определены посредством теоретического расчета шихты по методу уравнений, элементные составы образцов выполнены на растровом электронном микроскопе VEGA II

LMU (фирмы Tescan) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift (ADD)).

2.3 Выводы по главе 2

Для достижения цели разработки методологии прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла на основе вторичных сырьевых материалов – продуктов сжигания угля и решены следующие задачи:

Определена последовательность действий для решения задачи прогнозирования прочностных свойств пеностекла при использовании продуктов сжигания угля: оценка активности естественных радионуклидов, определение химического и фазового составов, термических свойств золошлаковых отходов; выбор дополнительных компонентов – газообразователя, плавней, инициаторов кристаллизации и планирование составов образцов в соответствии с методикой дробного факторного эксперимента; установление температурно-временного режима с применением методов совместного моделирования температуры и напряженно-деформированного состояния; определение образования и устойчивости фаз методом минимизации энергии Гиббса; изготовление образцов пеностекла, оценка размера и количества пор методом микротомографического анализа, внутреннего строения методом растровой электронной микроскопии, фазового состава, испытания эксплуатационных свойств по ГОСТ 33949-2016; разработка регрессионных моделей взаимосвязи компонентного состава, параметров микро- и макроструктуры и эксплуатационных параметров, оценка погрешностей.

На основании выводов Главы 1 определен и обоснован выбор основных компонентов для сырьевой смеси, а также технологических добавок. Обосновано введение золошлаковых отходов в качестве частичной замены стеклобоя.

Разработана детализированная методика, включающая выбор приборной базы и оборудования, условий проведения опытов и программных средств реализации математических моделей.

Для проверки работоспособности предложенной гипотезы управления прочностными свойствами пеностекла с использованием продуктов сжигания угля путем создания гетерогенной структуры, включающей кристаллические фазы определенных параметров, будут разработаны составы пеностекла.

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ. ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛА

3.1 Характеристика применяемых материалов

Для синтеза пеностекла необходимы следующие основные компоненты: стеклобой, золошлаковая смесь (ЗШС), бура, антрацит, мел технический.

В качестве одного из компонентов шихты используется золошлаковая смесь Новочеркасской ГРЭС. Новочеркасская ГРЭС расположена в Ростовской области в 53 км на юго-восток от г. Ростов-на-Дону, Россия. Установленная мощность станции 2258 МВт, установленная тепловая мощность 60 Гкал/ч. В качестве основных видов топлива на электростанции используются уголь марки АШ Донецкого угольного бассейна (ш. Садкинская, ш.Шерловская-Наклонная, ш.Обуховская-Западная), кузнецкий уголь и природный газ. В настоящее время накоплено более 40 млн тонн отходов [151].

В процессе сгорания топлива происходят сложные химические и фазовые превращения минерального вещества. В результате превращений минеральной части топлива образуются вещества с новыми свойствами – зола и шлак. В условиях топочного режима котлов большая часть минерального вещества топлива переходит в золу и меньшая – в шлак. Как правило, зола на 98-99 % состоит из свободных и связанных в химические соединения оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана, серы и проч. Наиболее легкие и тонкодисперсные частицы (зола-унос), поднимаются в верхнюю часть топки, откуда с дымовыми газами подаются в систему очистки воздуха. В ходе фильтрации, имеющей одну или более ступеней улавливания, зола-уноса осаждается в системе газоочистки. Далее она отправляется в багерную насосную станцию для дальнейшего гидрозолоудаления (мокрый отбор) или может быть отобрана в сухом виде и помещена в силос для дальнейшего сухого хранения

(сухой отбор). В нижней части топки образуется более крупнодисперсный топливный шлак. Он агрегируется за счет слипания перегретых частиц золы и образует гранулы пористой или плотной структуры. Удаление шлака происходит с нижней части котлоагрегата, откуда он в перегретом состоянии стекает в ванну с холодной водой (жидкое шлакоудаление) или, остывая на охлаждаемых поверхностях донной части котла, подается в систему гидрозолоудаления (твердое шлакоудаление). Зачастую на ТЭС топливный шлак и зола-уноса удаляются со станции совместно по системе гидрозолоудаления. Смешиваясь в процессе движения по пульпопроводу, они образуют полидисперсную золошлаковую смесь (ЗШС). ЗШС осаждается на золоотвале, где впоследствии и хранится [152]. В составе золы (шлака) условно можно выделить три группы веществ – кристаллические, стекловидные, органические. Количественные соотношения этих фаз зависят от вида сжигаемого топлива, режима его сжигания и удаления очаговых остатков. Кристаллическое вещество представлено как первичными минералами минерального вещества топлива, так и новообразованиями, полученными в топочном процессе. Некоторые из новообразованных минералов определяют способность ЗШС к самопроизвольному твердению в условиях хранения на золошлакоотвалах [153]

Выполнено определение исходных данных золошлаковой смеси ТЭС. Проведено определение активности естественных радионуклидов золошлаковой смеси. В соответствии с протоколом испытаний 2088-В в качестве определяемого показателя выступала эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40, величина составила 174 ± 21 Бк/кг (доверительная вероятность $P=0.95$). Величина допустимого уровня (1 класс) составляет не более 370 Бк/кг. В соответствии с экспертным заключением к протоколу лабораторных испытаний № 09.09-35/932.2-ЭЗ от 04.03.2020 г. предоставленный образец золошлаковой смеси соответствует п. 12 Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований 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, с п. 5.3.4 СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)», по назначению эффективной удельной активности природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40 и относится к I-му классу строительных материалов, может быть использован для всех видов строительства, в том числе в жилых и общественных зданиях (Приложение А).

Определение основных элементов золошлаковой смеси методом рентгенофлуоресцентного анализа показало наличие преимущественно оксидов кремния, алюминия, железа, калия, кальция (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Химический состав золошлаковой смеси

оксид	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
значение	57,13	0,88	21,46	10,55	0,12	1,73	2,90	1,11	3,28
оксид	P ₂ O ₅	BaO	SO ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	NiO	LOI	SUM	
значение	0,13	0,14	0,07	0,03	0,02	0,01	0,43	99,99	

Для определения возможностей дальнейшего использования золошлаковых отходов определили основные классификационные признаки: модуль основности, силикатный модуль и коэффициент качества, произведена оценка устойчивости золошлаковой смеси к силикатному распаду.

Получены расчетные значения для золошлаковой смеси: $M_o=0,11$; $M_c=1,78$; $K=0,45$. Таким образом, золошлаковая смесь относится к низкокальциевой и сверхкислой.

По классификации золошлаковых материалов твердого топлива тепловых электрических станций по Т.Е. Сергеевой [149], основанной на значениях показателей качества материала ($M_o=0,11$; $M_c=1,78$; $K=0,45$) и содержании оксида кальция (в свободной, общей и сульфидной форме), искомая золошлаковая смесь относится к группе инертных материалов. Смесь характеризуется высоким содержанием оксидов кремния и алюминия и низким содержанием оксидов кальция и магния. В связи с низким значением содержания оксида кальция, который отвечает за гидравлическую активность (способность к самостоятельному твердению или твердению, требующему интенсификации), золошлаковая смесь

является инертной и рекомендована к использованию в дорожном строительстве, производстве кирпича, зольного гравия и всех строительных материалов, не обладающих вяжущими свойствами.

Полученные расчетные значения $\text{SiO}_{2\text{min}}$ CaO_{max} , составившие 24,19 и 33,59 соответственно, при сравнении с значениями SiO_2 и CaO в химическом составе, найденные методом рентгенофлуоресцентного анализа, указывает на стойкость к силикатному распаду. Стойкость к силикатному распаду свидетельствует о готовности золошлаковой смеси к использованию и отсутствию необходимости предварительной стабилизации состава.

Результаты рентгенофазового анализа золошлаковой смеси приведены на рисунке 3.1 [154].

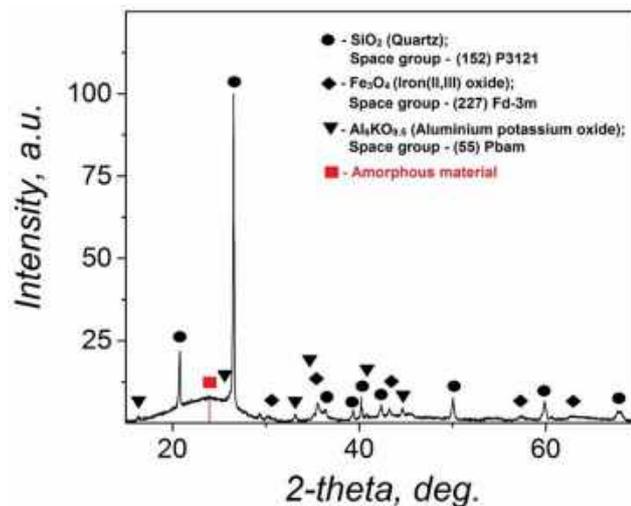


Рисунок 3.1 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма золошлаковой смеси

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.1), исследуемые образцы содержат 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. Результаты расчета массовой доли фаз, количественный фазовый состав исследуемых образцов, а также размер кристаллитов идентифицированных фаз в исследуемом образце, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Параметры обнаруженных кристаллических фаз в золошлаковой смеси

Кристаллическая фаза	Химическая формула	Массовая доля, мас. %	Размер, нм
Кварц	SiO_2	74,0	64,6
оксид железа (II, III)	Fe_3O_4	10,1	16,0
оксид алюминия калия	$\text{Al}_9\text{KO}_{9,5}$	15,9	74,2

Степень кристалличности исследуемого образца золошлаковой смеси равна 59,6 %. Результаты термического анализа золошлаковой смеси приведены на рисунке 3.2.

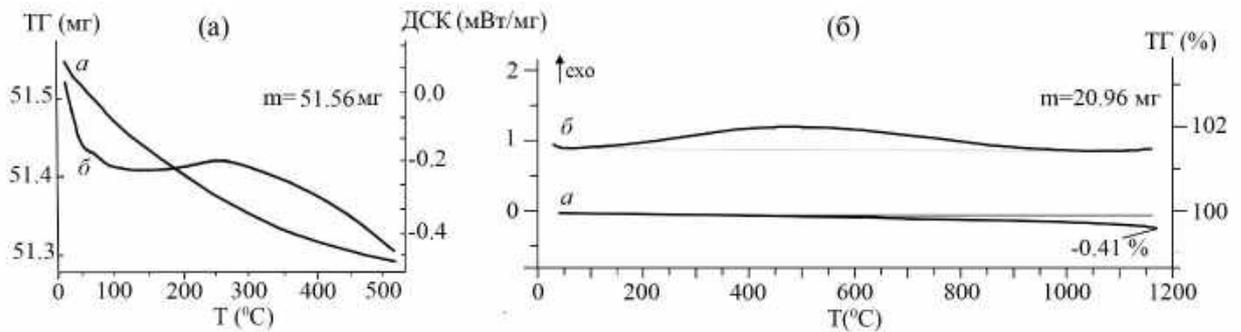


Рисунок 3.2 – Результаты термического анализа (а) – в Al- тигле; (б) – в корундовом (Al_2O_3) тигле

Так как объект изучения представляет собой конечный продукт сгорания угля, поэтому кривые потери массы (ТГ, рисунок 3.2 а) в обоих случаях фиксируют значения менее 1 % (в Al-тигле 0.2 %; в корундовом – 0.4 %). Данный факт свидетельствует о полном сгорании органической части (что подтверждается данными таблицы 3.2). Протяженный экзоэффект (рисунок 3.2 б), наблюдающийся от 200 °С до 900 °С может быть связан с превращениями фаз, входящих в состав кристаллитов (α -кварц \rightarrow β -кварц 575 °С; $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.).

Результаты рентгенофазового анализа показали (рисунок 3.1), что исследуемые образцы до нагревания являются четырехфазными. В образце присутствует большое количество кварца (до 74 мас.%), $\text{Al}_6\text{KO}_{9,5}$ (15.9 мас.%), магнетита (до 10 мас.%) и аморфная фаза (таблица 3.2). Кварц является одним из самых распространенных минералов в земной коре. Твердость (по шкале Мооса) равна 7. Удельный вес 2.6-2.65 г/см³. Это природный диоксид кремния, имеющий

формулу SiO_2 . Кремнезем имеет большое количество полиморфных модификаций. При низком давлении кремнезем обычно кристаллизуется в трех формах: кварца, тридимита и кристобалита. При очень высоком давлении образуется стишовит. Каждый из этих минералов имеет высоко- и низкотемпературную модификацию. Низкотемпературная модификация кварца (α -модификация) переходит в высокотемпературную модификацию (β -модификация) при $573\text{ }^\circ\text{C}$ [155]. Структура кварца исследовалась неоднократно. Она представляет собой бесконечный трехмерный каркас, образованный кремнекислородными тетраэдрами $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Все три формы кремнезема построены из тетраэдрических групп атомов кислорода, в центре которых находятся атомы кремния. Каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, т. е. тетраэдрические группы сочленяются посредством общих вершин. Поскольку на долю атома кремния приходится лишь половина каждого из окружающих его четырех атомов кислорода, отношение кремний – кислород в SiO_2 сохраняется постоянным. В основе структуры кварца лежит гексагональная решетка, кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 4.8678$, $c = 5.3658$ Å, $\rho = 2.718$, $Z = 3$ [156]. Долгое время кварц рассматривался как сравнительно совершенный по строению и чистый минерал, который характеризуется лишь незначительными колебаниями состава и свойств. Позднее было доказано, что у кварца в зависимости от состава и условий образования наблюдается небольшое изменение физических свойств (показателей преломления, удельного веса, точки α — β -перехода, параметров элементарной ячейки). Изменение параметров элементарной ячейки возможно связано с вхождением в его структуру небольшого количества примесей (не более 0.1 %). В структуру кварца могут входить Na_2O , CaO . MgO . Эти оксиды были обнаружены в смеси методом рентгенофлуоресцентного анализа в небольшом количестве (таблица 3.1). Одновременное изменение параметров a и c свидетельствует о том, что может быть осуществляется микроизоморфное замещение по усложненной схеме компенсационного изоморфизма [157].

Связи в кварце ковалентные полярные. Растворяется в плавиковой кислоте и расплавах щелочей. Температура плавления 1713—1728 °С (из-за высокой вязкости расплава определение температуры плавления затруднено, существуют различные данные). Является диэлектриком и пьезоэлектриком.

Около 16 мас.% золошлаковой смеси занимает $Al_6KO_{9,5}$, который является кристаллической метастабильной фазой с псевдотетрагональной симметрией, которая может быть получена термической обработкой при 850-900 °С [158]. Данная фаза стабильна только в определенном температурном диапазоне и трансформируется, с дальнейшим увеличением обработки, в стабильные равновесные фазы. Это соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пр.гр. $Pbam$, $a=b=7.708$, $c = 2.906 \text{ \AA}$, $Z = 1$.

Данное соединение имеет каркас типа муллита, внутри которого координаты атомов были уточнены в пространственной группе $Pbam$. Настоящие результаты указывают на то, что структура муллита без диоксида кремния может быть стабилизирована двумя различными способами: (1) интерстициальное заполнение объемных катионов (Na^+ , K^+) или (2) замена В на А1 в некоторых положениях тетраэдра.

По данным фазового анализа в образце присутствует магнетит. Магнетит – это один из оксидов железа. Химическое название ИЮПАК – оксид железа (II, III) и общее химическое название черная – оксид железа. Магнетит имеет формулу $(Fe^{3+}, Fe^{2+})Fe^{3+}_2O_4$. Он относится к группе шпинели. Минералы этой группы представляют собой двойные окислы с общей формулой $R^{2+}O \cdot R^{3+}_2O_3$ [155]. Двухвалентные металлы могут быть представлены Mg, Fe^{2+} , Zn или Mn, а трехвалентные Al, Fe^{3+} , Mn^{3+} или Cr^{3+} . Все они относятся к кубической сингонии и обычно кристаллизуются в виде октаэдров или ромбододекаэдров. Имеются данные, что содержание в магнетите титана зависит от условий образования и, в частности, от температуры. Более низкотемпературные магнетиты содержат больше марганца, цинка и ванадия и меньше никеля, магния, а также других элементов-примесей.

Образует кристаллы кубической сингонии, пространственная группа $Fd\bar{3}m$, параметры ячейки $a=b=c=8.2634 \text{ \AA}$, $Z = 8$ (структура шпинели). Элементарная ячейка увеличивается при замещении Fe^{2+} на марганец; замещение Fe^{2+} на Co^{2+} , Ni^{2+} , а также Fe^{3+} на Al^{3+} и Cr^{3+} , вызывает уменьшение размера ячейки.

Первое исследование структуры шпинели было выполнено Брэггом [159] и Нисикавой [160]. Кристаллическая структура магнетита аналогична структуре шпинели, но распределение в ней атомов по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам сложно и непостоянно, что делает магнетит неустойчивым минералом. Образуясь при высоких температурах в виде гомогенной фазы, он распадается затем на смесь минеральных фаз. Кристаллохимическая структура представляет собой каркас, состоящий из тетраэдрических и октаэдрических групп ионов кислорода, в которых расположены соответственно ионы трехвалентного и двухвалентного железа. Некоторые магнетиты имеют значительное количество ультра- и микропор. Суммарный объем пор зависит от условий образования, в частности от температуры. В магнетите ионная связь. Сильно магнитен. Магнитные свойства зависят от его состава: чем больше примесей Mg, Mn, тем меньше магнитная восприимчивость минерала и ниже точка Кюри. Может быть полярно магнитен. Растворимость увеличивается при применении различных кислот в следующем порядке: H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . Трудно растворяется в соляной кислоте (порошок заметно растворяется). Травится концентрированной соляной кислотой, особенно с электрическим током; другие стандартные реактивы не действуют. Полностью разлагается при сплавлении с KHSO_4 .

Фазовый состав смеси играет исключительно важную роль в формировании свойств. Также в золошлаковой смеси присутствует рентгеноаморфная фаза, которая играет важную роль наряду с кристаллическими фазами.

Приведены результаты рентгенофазового анализа золошлаковой смеси после прокаливании ($850 \text{ }^\circ\text{C}$). Погрешность количественного фазового анализа составляет порядка 20%. По-видимому, такая погрешность связана со значительным содержанием рентгеноаморфной фазы. Количественный анализ

показал, что в смеси по-прежнему преобладает оксид кремния (SiO_2) – 47 %, магнетит (Fe_3O_4) – 36 %, аустенит ($\gamma\text{-Fe}$) – 17%.

Известно, что с повышением температуры (573 °С) происходит в высокотемпературный β -кварц с гексагональной решеткой. Это фазовый переход первого рода, который происходит мгновенно. Ион кремния переходит в центр тетраэдров и исчезает дипольный момент и свойство пьезо-эффекта. Остальные полиморфные переходы кремнезема являются фазовыми переходами второго рода. Далее происходит второй фазовый переход системы в режим тридимита, при температурах от 870–940 °С, характеризующийся трехфазной неустойчивой тригональной системой с максимальным удельным объемом. После термообработки исходного сырья появляется аустенит (до 17 %). Аустенит (γ -фаза) – высокотемпературная гранцентрированная модификация железа и его сплавов. В углеродистых сталях аустенит – это твердый раствор внедрения, в котором атомы углерода входят внутрь элементарной ячейки γ -железа во время конечной термообработки. В сталях, содержащих другие металлы (кроме железа, легированные стали), атомы металлов замещают атомы железа в кристаллической решетке и возникает твердый раствор замещения. В чистом железе существует в интервале температур 910—1401 °С; в углеродистых сталях аустенит существует при температурах не ниже 727 °С. Присутствие никеля в количестве 8—10 % приводит к тому, что аустенитная фаза сохраняется и при комнатной температуре.

Золошлаковая смесь была подвергнута прокаливанию при температуре 850 °С в лабораторной камерной электропечи сопротивления СНОЛ 10/10. При последующем технологическом процессе, в котором будет применяться золошлаковая смесь в качестве исходного сырья 850 С – это предполагаемая предельная температура нагрева в этом технологическом процессе. После прокаливания проведен анализ РФА с целью установления наличия кристаллических фаз в золошлаковой смеси.

В результате проведения РФА установлено содержание следующих кристаллических фаз: SiO_2 (010-83-2468), Fe_2O_3 (010-76-2950), $\gamma\text{-Fe}$ (000-52-0513) (рисунок 3.3).

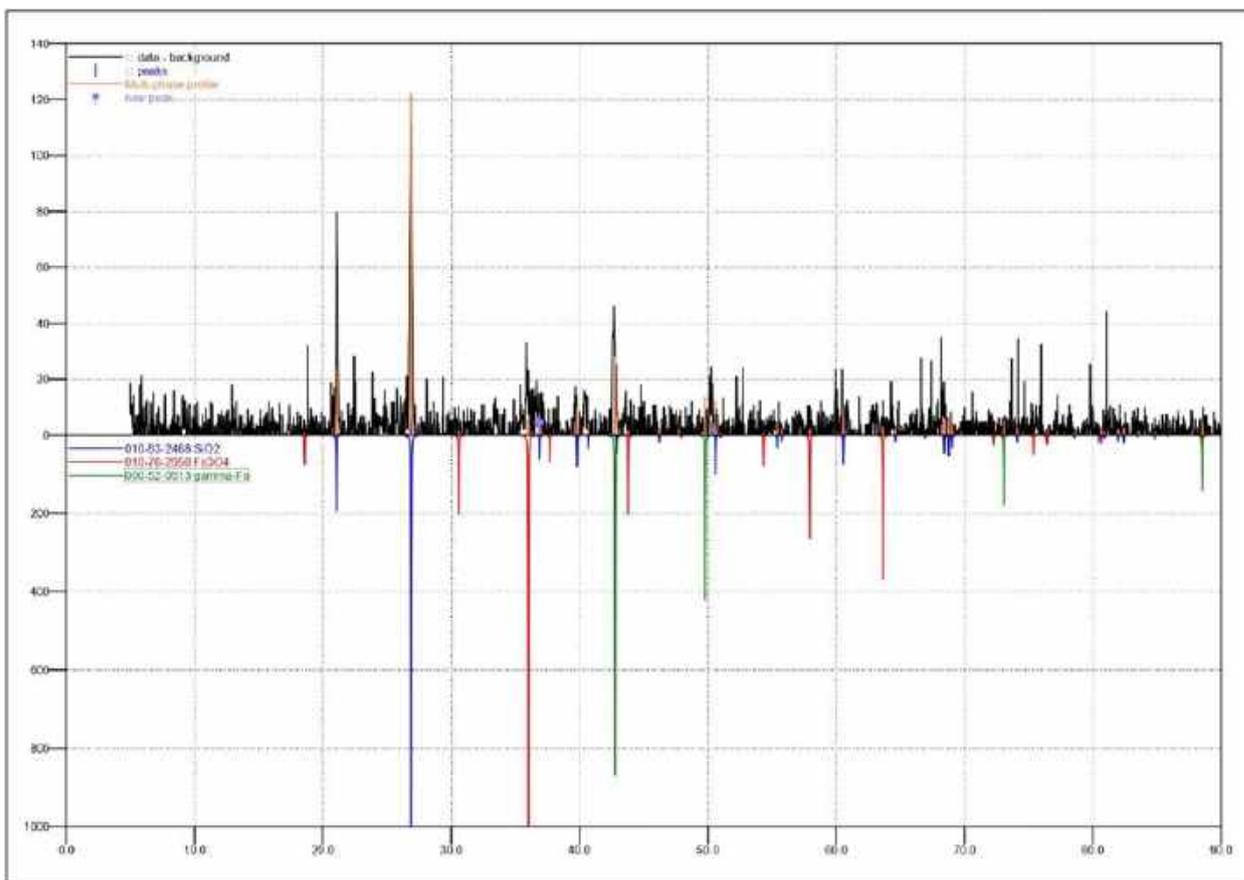
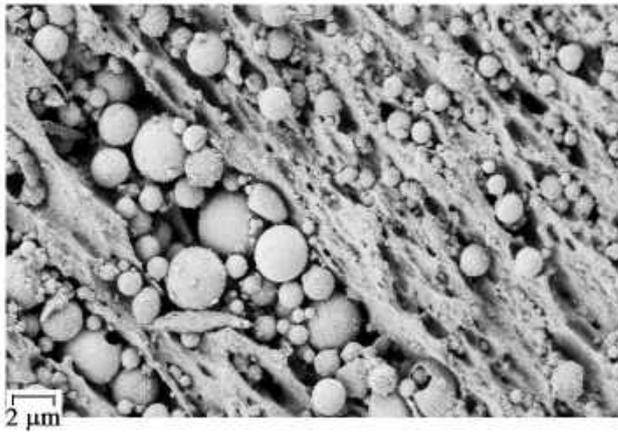


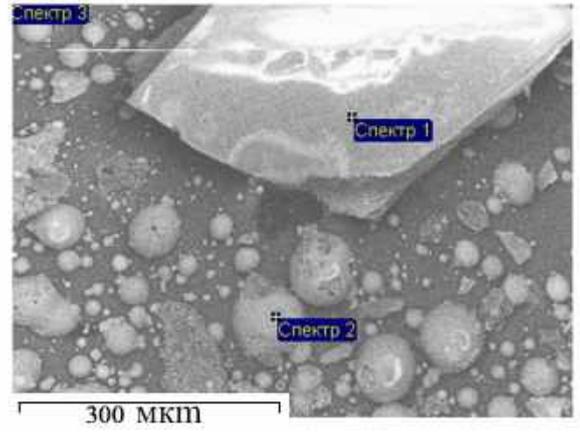
Рисунок 3.3 – Рентгенограмма золошлаковой смеси после прокаливания

Выполнен количественный рентгенофазовый анализ (погрешность порядка 20 %): В результате обнаружены γ -Fe – 17 %; SiO_2 – 47 %; Fe_3O_4 – 36 %. Степень кристалличности составила 62 %.

Для анализа золошлаковой смеси до СТА и после термолиза проведен EDX эксперимент и изучена микроморфология частиц (рисунки 3.4-3.9, таблицы 3.3, 3.4). Как следует из фотографии микроморфологии частиц, основная масса представлена сферическими частицами разных размеров (элементный состав представлен в таблице 3.3).

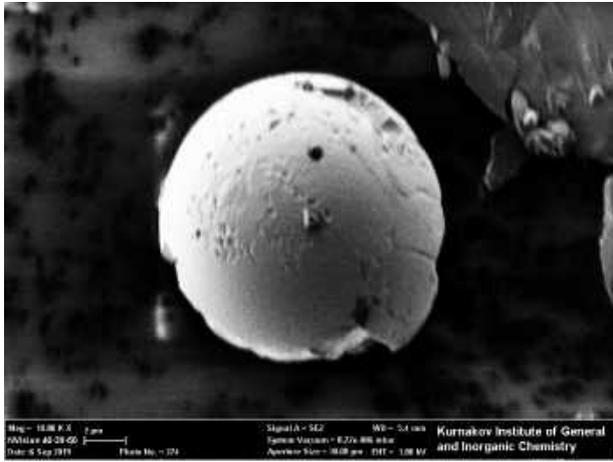


а)

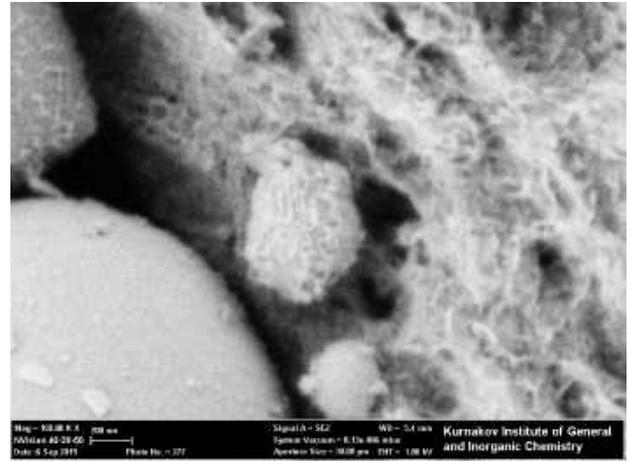


б)

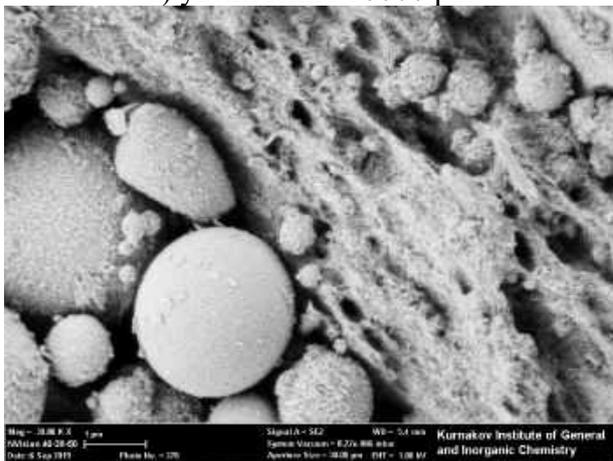
Рисунок 3.4 – Фото микроморфология частиц золошлаковой смеси (а) и EDX-анализ (б) до СТА



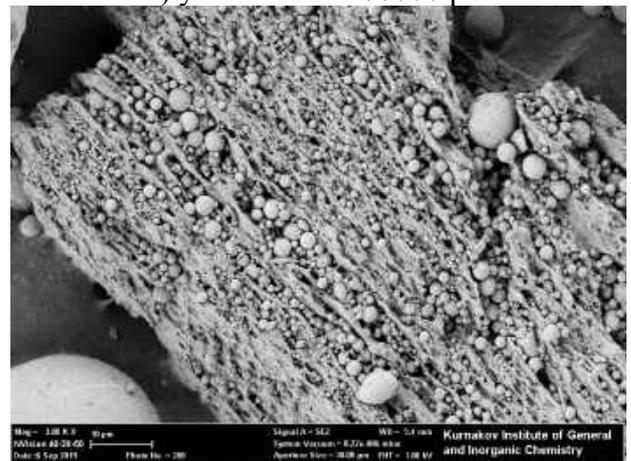
а) увеличение 10000 раз



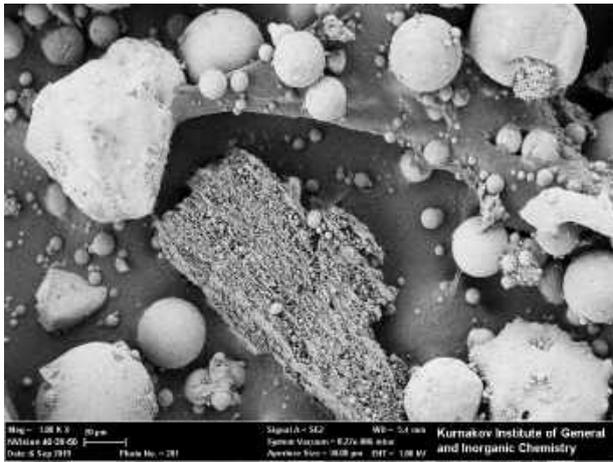
б) увеличение 100000 раз



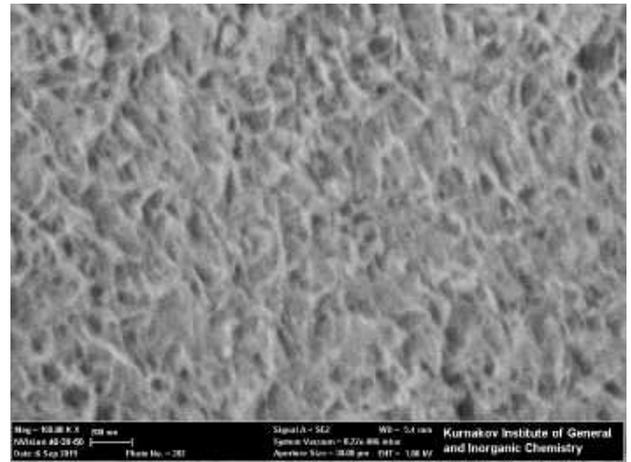
в) увеличение 30000 раз



г) увеличение 3000 раз



д) увеличение 1000 раз



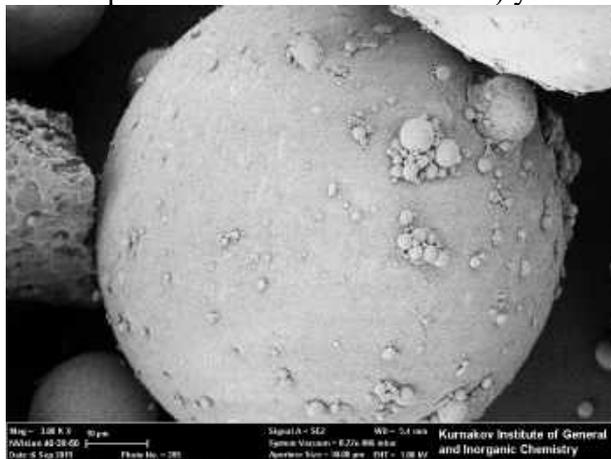
е) увеличение 100000 раз



ж) увеличение 30000 раз



з) увеличение 10000 раз



и) увеличение 3000 раз

Рисунок 3.5 – Микроструктура золошлаковой смеси до термолиза

Частицы зол-уноса в своем большинстве имеют сферическую или близкую к ней форму в сочетании с гладкой остеклованной поверхностью. Частично золы состоят полностью из стекла, иногда имеют в средней части включения минералов или коксовых зерен. Также встречаются и полые стеклянные шарики (так называемая микросфера), образованные в результате попадания пузырьков воздуха

в расплав перед застыванием. В процессе сгорания могут образовываться стекловидные частицы шлака и зол неправильной или губчатой формы, а также с ядром из кристаллических веществ. Крупные фракции ЗШС содержат агрегаты, полученные путем слипания множества отдельных зерен (как правило, такие структуры неоднородны и имеют невысокую прочность) или путем агрегации расплава в нижней части котлов. Шлаковые частицы имеют губчатую форму, образованную за счет процесса диффузии кислорода в процессе горения, как к поверхности частицы, так и внутрь частицы после образования на ее поверхности зольной оболочки; также по причине наличия в угольном топливе минеральных остатков и органических включений в процессе их дегидратации и диссоциации образуется газообразная фаза. За счет ее роста происходит вспучивание зольной частицы, находящейся в пиропластическом состоянии и образуются закрытые и открытые поры. Пористые частицы такого шлака характеризуются высоким водопоглощением. Губчатое строение характерно для материалов, полученных в системе жидкого шлакоудаления.

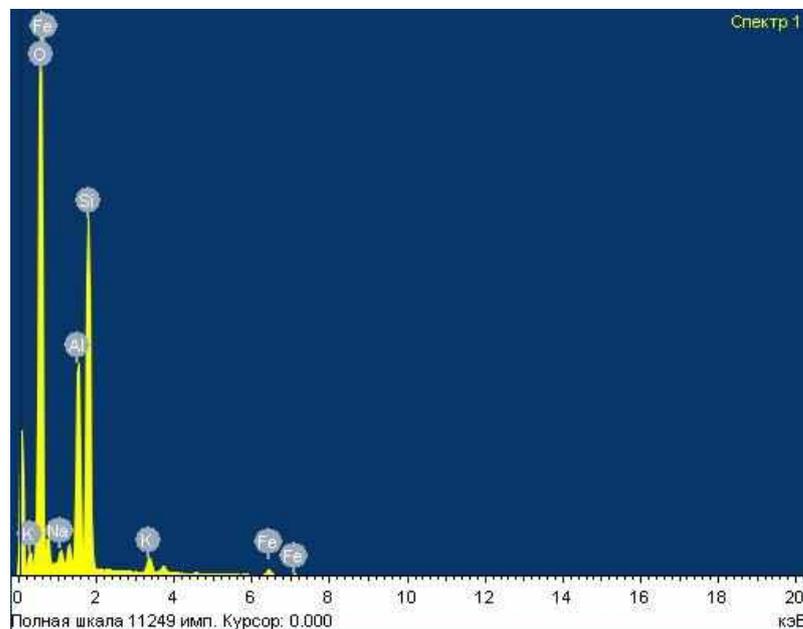
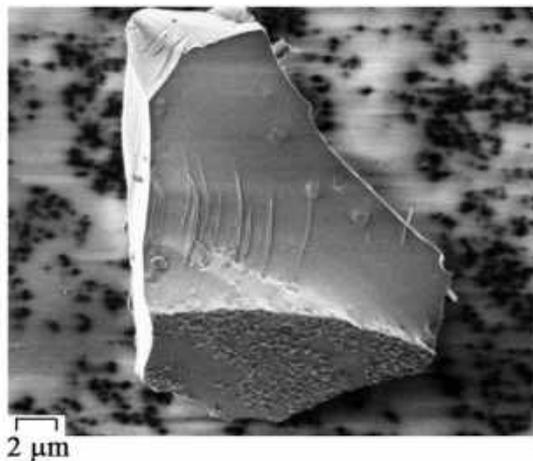


Рисунок 3.6 – Спектр золошлаковой смеси до термолиза

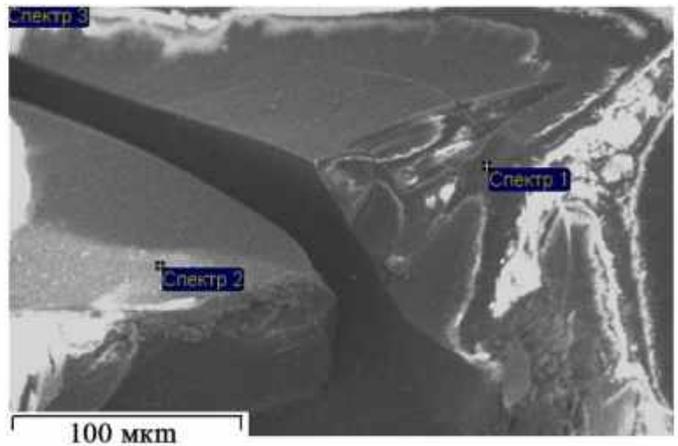
Исследование микроморфологии частиц после проведения термолиза до 1200 °С показал полное отсутствие сферических образований и формирование практически единого монолита в результате спекания частиц (рисунки 3.7, 3.8).

Таблица 3.3 – Элементный состав (%) исследуемого образца до термолиза

Спектр	O	Al	Si	K	Fe
1	79,76	6,73	12,61	0,52	0,38
2	65,72	10,33	14,91	1,90	7,14
3	72,84	7,36	15,36	1,08	3,36
Среднее значение	72,77	8,14	14,29	1,16	3,62
Станд, отклонение	7,02	1,92	1,47	0,70	3,39
Макс,	79,76	10,33	15,36	1,90	7,14
Мин,	65,72	6,73	12,61	0,52	0,38

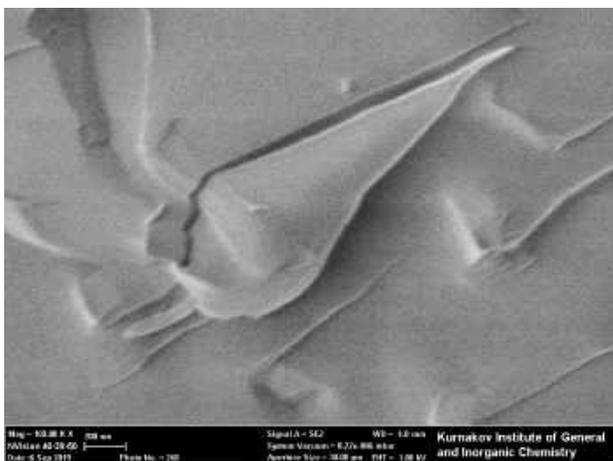


а)

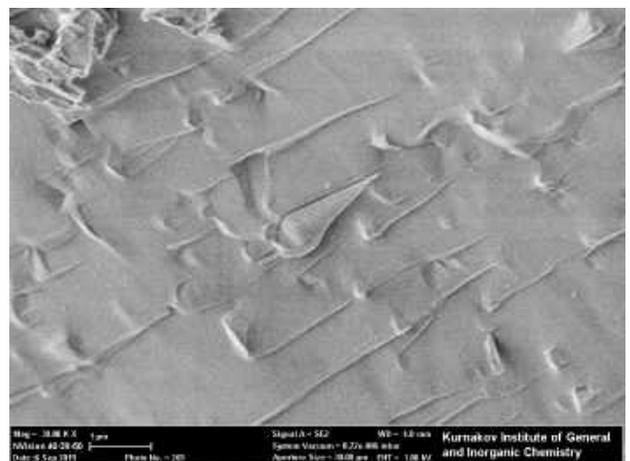


б)

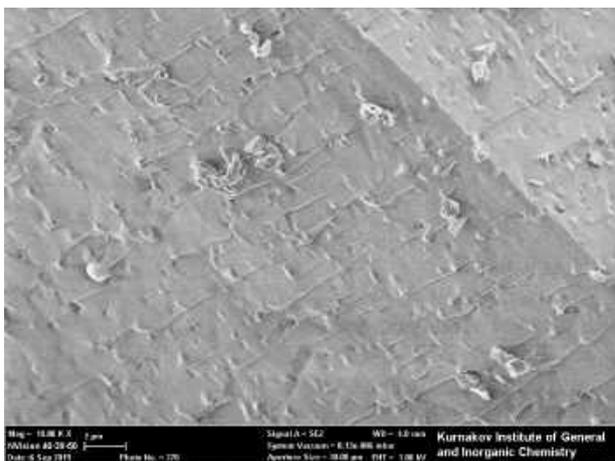
Рисунок 3.7 – Фото микроморфология частиц золошлаковой смеси (а) и EDX-анализ (б) после СТА



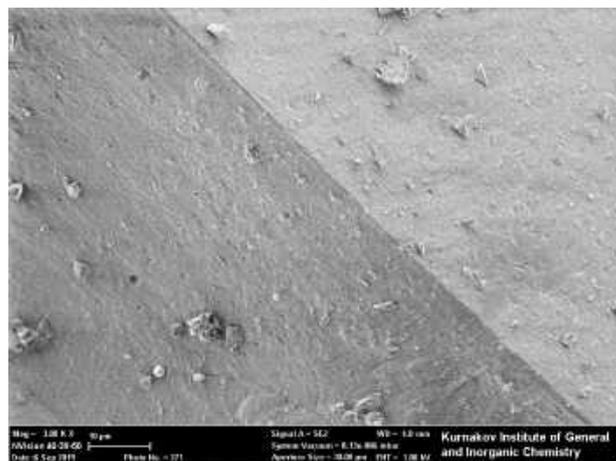
а) увеличение 100000 раз



б) увеличение 30000 раз



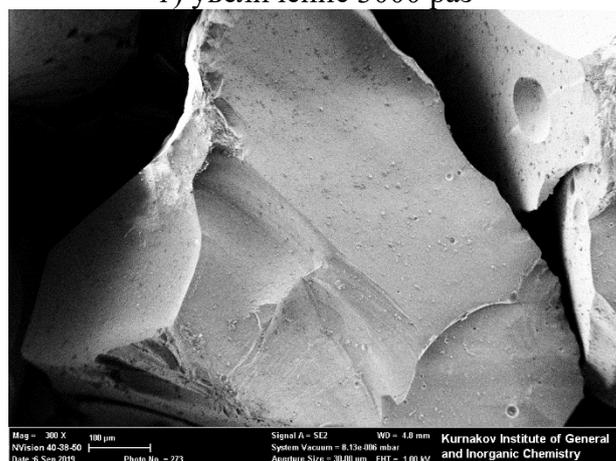
в) увеличение 10000 раз



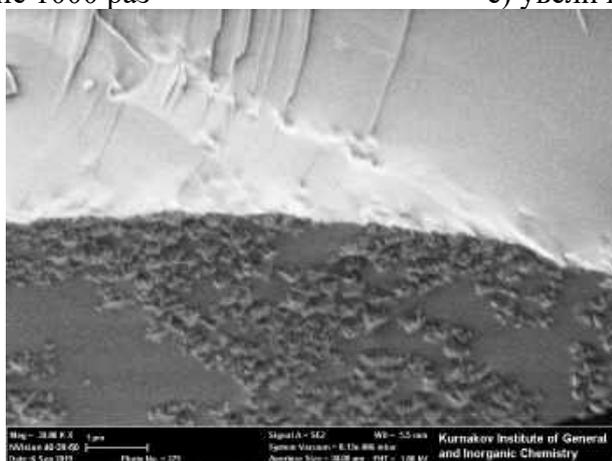
г) увеличение 3000 раз



д) увеличение 1000 раз



е) увеличение 300 раз



ж) увеличение 30000 раз

Рисунок 3.8 – Микроструктура золошлаковой смеси после термоллиза

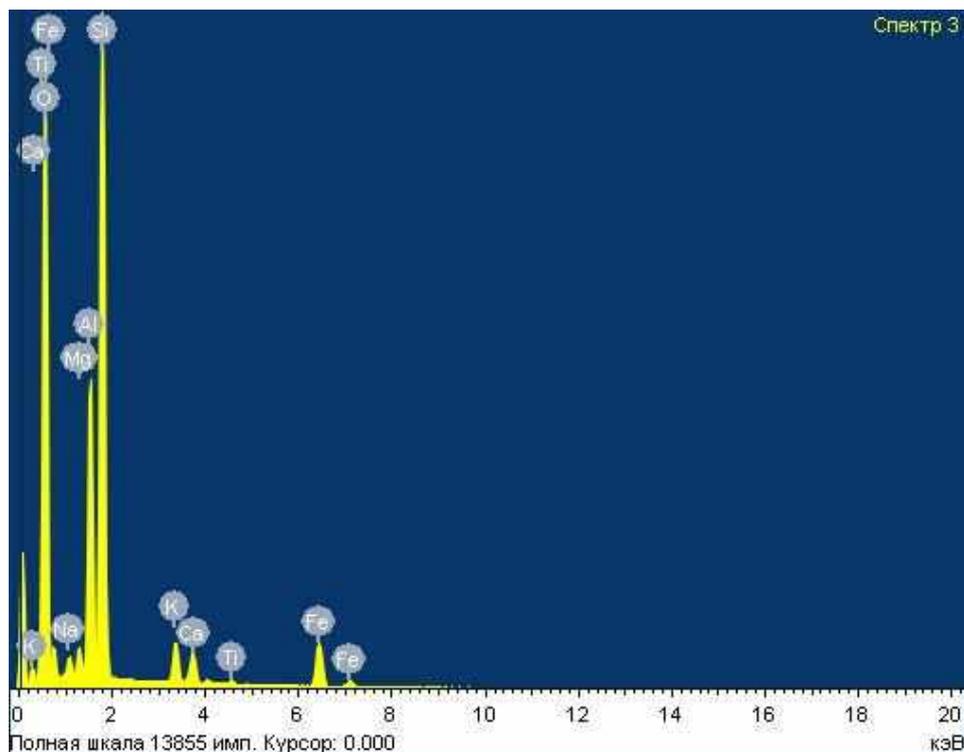


Рисунок 3.9 – Спектр золошлаковой смеси после термолиза

Результаты анализа элементного состава после термолиза представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Элементный состав (%) исследуемого образца после термолиза (Т = 1200 °С)

Спектр	O	Al	Si	K	Fe
1	71,85	6,91	15,98	0,84	4,42
2	71,33	7,03	18,64	1,09	1,91
3	72,72	6,95	17,03	0,98	2,32
Среднее значение	71,97	6,96	17,22	0,97	2,88
Станд, отклонение	0,70	0,06	1,34	0,13	1,35
Макс,	72,72	7,03	18,64	1,09	4,42
Мин,	71,33	6,91	15,98	0,84	1,91

Химический состав компонентов шихты приведен в таблицах 3.5-3.6.

Таблица 3.5 – Химический состав стеклобоя

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итог
Отклонения ±	1,45	0,44	1,44	1,88	0,13	1,01	0,13	
содержание	14,14	3,60	2,02	69,88	0,52	7,99	0,37	98,52

Таблица 3.6 – Химический состав технологических добавок

Наименование компонента	Содержание, %						
	C	SO ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	MgO	ППП
антрацит	94	1,5	-	-	-	-	4,5
бура*	-	-	16,3	36,5	-	-	47,2
мел**	-	-	-	-	54,6	0,6	44,8

*бура: натрий тетраборнокислый 10-водный Na₂B₄O₇·10H₂O;

**мел природный технический дисперсионный МТД-2; содержание CaCO₃+MgCO₃ в пересчете на CaCO₃, %, не менее 96,05 (по данным технического паспорта).

Дополнительные компоненты оксид хрома, оксид магния, диоксид циркония использованы в чистом виде.

3.2 Термодинамический расчет и анализ золошлаковой смеси для получения пеностекла

3.2.1 Фазовые превращения и компоненты золошлаковой смеси в процессе плавления

Золошлаковая смесь рассматривается как сырьевой материал для синтеза строительного теплоизоляционного материала – пеностекла. Определение вероятных фаз и компонентов золошлаковой смеси, образующихся в процессе ее плавления, является ключевым аспектом для ее эффективного применения в технологии создания пеностекла. При нагревании золошлаковой смеси необходимо учитывать фазовые переходы и структурные преобразования, что требует понимания термодинамических свойств данной системы.

Анализ фазовых превращений в золошлаковой смеси позволяет предсказать ее поведение при высоких температурах, что критично для разработки оптимальных условий плавления и формирования высококачественных строительных материалов. Выявление фазовых состояний компонентов важно для определения термодинамической стабильности расплавов, а также для анализа окислительно-восстановительных процессов, которые протекают в системе Al-C-Ca-Fe-K-Mg-Mn-Na-P-S-Si-Ti-V-Cr-F-N-H-O [161].

Полученные в результате расчетов данные позволят эффективно использовать золошлаковую смесь в качестве вторичного сырья как замену природным материалам.

Современный научно-технологический уровень организации производств предполагает детальное исследование физико-химических условий технологического процесса. Одним из перспективных путей решения поставленной задачи исследования является использование компьютерных методов физико-химического моделирования [162, 163] позволяющих наиболее точно рассчитывать и воспроизводить условия реальных технологических процессов.

Характер взаимодействия органоминеральных компонентов в условиях высоких температур затрагивает три принципиально важных вопроса, касающихся любого технологического процесса с частичным плавлением вещества (рис. 3.10):

- 1) как окислительно-восстановительное состояние системы «газ – расплав – твердые фазы» влияет на состав закристаллизованных продуктов;
- 2) какими физико-химическими параметрами процесса плавления определяется интенсивность образования стекла и его состав;
- 3) каков будет интервал изменения физико-химических параметров (плотности, объема) продуктов спекания в зависимости от режима изменения температуры процесса в процессе кристаллизации расплава.

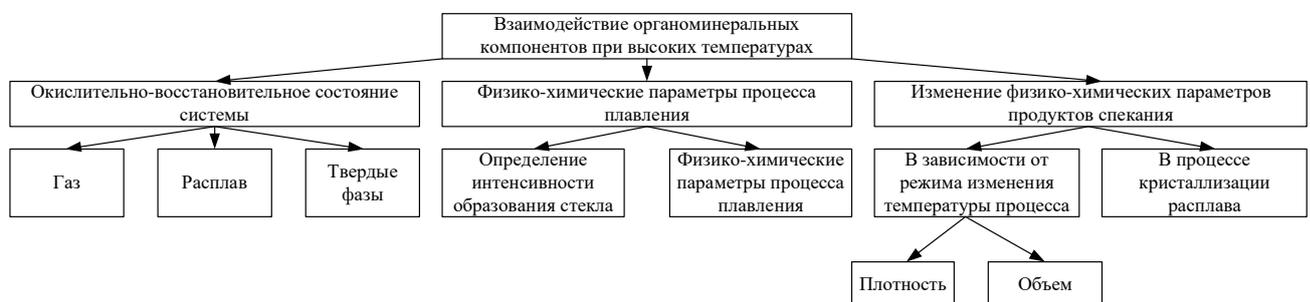


Рисунок 3.10 – Характер взаимодействия органоминеральных компонентов в условиях высоких температур

Имитационное моделирование занимает центральное место в исследовании гетерогенных мультисистем, особенно когда речь идет о таких процессах, как плавление и кристаллизация. Сложность таких систем требует использования сравнительно простых моделей, которые включают в себя расплавы, газы и твердые фазы. При этом необходимо иметь полные термодинамические данные о каждом из компонентов, чтобы обеспечивать достоверность расчетов. Одним из ключевых методов является применение минимизации свободной энергии, что помогает избежать избыточной редукции физико-химических данных и учитывает влияние различных фаз, особенно газовой, на состав расплава и баланс летучих компонентов.

Программный комплекс «Селектор-С» выступает в роли инструмента, который демонстрирует методы формирования физико-химической модели процесса плавления. В этой модели учитываются взаимодействия между минералами, расплавом и газовой фазой. «Селектор-С» предлагает интуитивно понятный интерфейс для создания моделей и проведения численных экспериментов. Пользователи могут настраивать начальные условия, задавать сценарии для изменения температуры и давления, а также анализировать полученные результаты. Для иллюстрации возможностей программного комплекса представлена обобщенная модель, которая показывает ключевые аспекты влияния на процессы плавления золошлаковой смеси, что подчеркивает его практическую значимость в области исследования сложных фазовых систем.

3.2.2 Моделирование химических равновесий в изобарно-изотермических условиях с помощью «Селектор-С»

В программном комплексе «Селектор-С» реализован метод физико-химического моделирования, основанный на определении глобального минимума термодинамического потенциала (энергии Гиббса) моделируемой системы на множестве ограничений, задаваемых системой уравнения баланса масс, неотрицательностью мольных количеств зависимых компонентов. Компьютерная

МОДЕЛЬ ВЫЧИСЛЯЕТ МИНЕРАЛЬНЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ И ДРУГИХ НАЛОЖЕННЫХ УСЛОВИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ (РИСУНОК 3.11).

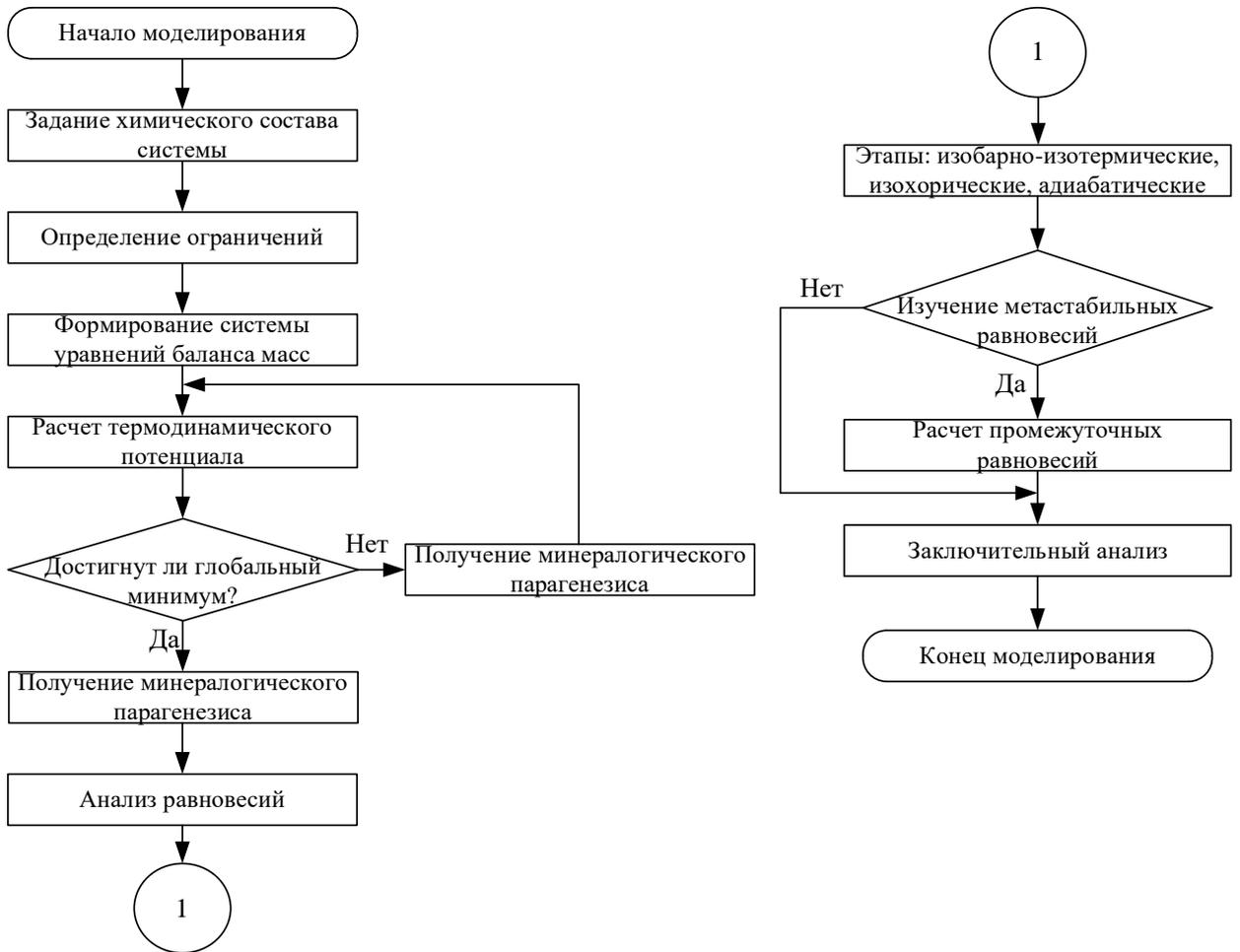


Рисунок 3.11 – Алгоритм использования программного комплекса «Селектор-С»

Программный комплекс обеспечивает расчет сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать жидкие, твердые и газообразные фазы; изучение метастабильных, неполных и промежуточных равновесий с включением дополнительных ограничивающих условий; расчет, согласование и корректировку исходных термодинамических данных [164].

Задача минимизации изобарно-изотермического потенциала, когда входные эмпирические термодинамические характеристики индивидуальных веществ могут иметь как симметричную (твердые минеральные растворы, расплавы,

газовая смесь, растворы неэлектролитов), так и асимметричную систему сравнения (водный раствор электролитов), подробно описана И.К. Карповым и др. [2, 165].

Выкладки, которые использованы при корректировке и оценке термодинамических свойств индивидуальных веществ, а также формулирования критериев подобия моделей процессов плавления приведены в главе 2. Мультисистема будет находиться в равновесии, когда ее функция свободной энергии принимает минимальное значение. Необходимые и достаточные условия минимума свободной энергии Гиббса на множестве балансовых ограничений, а также алгоритмы минимизации подробно рассмотрены в [162].

3.2.3 Разработка физико-химической модели золошлаковой смеси

Построение физико-химической модели начинается с формирования качественной химической модели процесса (рис. 3.12). Она включает в себя теоретические представления о химии и физике процесса, конкретные экспериментальные данные и может описывать как процесс в целом, так и отдельные явления.

Объектом моделирования является золошлаковая смесь (ЗШС), которая представляет собой продукт совместного удаления золы и шлака механизированным, гидро- или пневмотранспортом на золоотвал тепловой электрической станции (ТЭС).

Золошлаковые отходы образуются в результате химических превращений неорганической части твердых топлив в процессе сжигания. Химический и фазово-минералогический состав отхода определяется составом минеральной части твердого топлива, а также способом сжигания и конструкцией топочных устройств.



Рисунок 3.12 – Методика построения физико-химической модели

Зола представляет собой тонкодисперсный материал (размер частиц менее 0,315 мм), который улавливается золоулавливающими устройствами из дымовых газов ТЭС [166].

Шлак – грубодисперсный материал (размер частиц от 0,315 до 40 мм), агрегируется в нижней части топочного пространства тепловых агрегатов и

удаляется в жидком, кусковом и частично порошкообразном состоянии. Шлак образуется в диапазоне температур 1300-1700 °С, практически не содержит несгоревшего топлива, содержание стеклофазы достигает, как правило, 85-98 % [167].

В настоящее время дальнейшему использованию или утилизации золошлаковая смесь не подвергается. Место отбора пробы для настоящей работы – отработанный бассейн отходов Новочеркасской государственной районной электрической станции (г. Новочеркасск, Ростовская область, Россия).

3.2.4 Метод минимизации энергии Гиббса для анализа процессов плавления золошлаковой смеси

Методом минимизации энергии Гиббса исследована система Al–C–Ca–Fe–K–Mg–Mn–Na–P–S–Si–Ti–V–Cr–F–N–H–O, представленная газовой фазой, расплавом и конденсированными фазами. Процесс плавления золошлаковой смеси представлен в двух моделях, отличающихся сценарием охлаждения расплава.

Выбор сценария производился не произвольно, а определялся характером тех процессов, которые допускались условиями существования систем. Термодинамические исследования выполнены с помощью программного комплекса «Селектор-С» [146]. Рабочий список веществ, потенциально возможных в равновесии, включал 295 зависимых компонентов, в том числе: 160 газов и 53 компонента расплава (таблица 3.7). Все термодинамические свойства взяты открытых справочников термодинамических свойств индивидуальных веществ [140, 168, 169]. Изобарно-изотермическое равновесие рассчитано минимизацией свободной энергии Гиббса $G(T, P)$. Исходный химический состав золошлаковой смеси представлен в таблице 3.8.

Высокая скорость процессов пылевидного сжигания обуславливает малую продолжительность пребывания частиц топлива и продуктов их распада в зоне горения: 4–5 с в топочной камере, 1–2 с в факеле. Очевидно, что эффективно управлять данными процессами можно только за счет поддержания стабильной

температуры и строго определенного соотношения топливо – окислитель в топочной камере, учитывающего как технологические особенности топочного устройства, так и химический состав топлива [170-173].

Таблица 3.7 – Компонентный состав системы Al-C-Ca-Fe-K-Mg-Mn-Na-P-S-Si-Ti-B-Cr-F-N-H-O

<p>Газы $(AlF_3)_2$, $(HF)_2$, $(KOH)_2$, $(NaOH)_2$, Al, Al_2O, Al_2S_3, AlC, AlF, AlF_2, AlF_3, AlH, AlN, AlO, AlOH, AlS, C, C_2, CH, CH_3, CH_4, CO, CO_2, CS, CS_2, $Ca(OH)_2$, CaF, CaF_2, CaO, CaOH, F_2S_2, Fe, $Fe(CO)_5$, $Fe(OH)_2$, FeF, FeF_2, FeF_3, FeO, FeS, H_2S, H_3F_3, H_4F_4, HCO, HF, HNO, HOF, HS, H, K, K_2SO_4, KF, KH, KO, KOH, Mg, $Mg(OH)_2$, Mg_2, MgF, MgH, MgN, MgO, MgOH, MgS, Mn, NS, Na, Na_2, Na_2SO_4, $NaAlF_4$, NaCN, NaF, NaH, NaO, NaOH, O, OAlF, OAlF₂, OF, OF_2, OH, OSiF₂, OTiF, OTiF₂, P, P_2, PF, PF_2, PF_3, PH, PH_2, PH_3, PN, PO, PO_2, PS, PSF, PSF_3, S, S_2, SF, SF_2, SF_3, SF_4, SF_5, SF_6, SO, SO_2, SO_3, Si, Si_2, Si_2C, Si_3, SiC, SiC_2, SiF, SiF_2, SiF_3, SiH, SiH_2F_2, SiH_3F, SiN, SiO, SiO_2, TiF, TiF_2, TiF_3, TiO, TiO_2, H_3N, CO_2, CO, COS, F_2, H_2S, H_4N_2, H_2, CH_4, NO, N_2, NO_2, F_3N, N_2O, O_2, O_3, O_2S, F_6S, O_3S, H_2O</p>
<p>Твердые фазы Акерманит $Ca_2MgSi_2O_7$, Альбит $NaAlSi_3O_8$, Андалузит Al_2SiO_5, Анортит $CaAl_2Si_2O_8$, Кальцит $CaCO_3$, Кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, Корунд Al_2O_3, Диопсид $CaMgSi_2O_6$, Энстатит $MgSiO_3$, Фаялит Fe_2SiO_4, Ферросилит $FeSiO_3$, Форстерит Mg_2SiO_4, Геленит $Ca_2Al_2SiO_7$, Гематит Fe_2O_3, Ильменит $FeTiO_3$, Лайм CaO, Магнезит $MgCO_3$, Монтичеллит $CaMgSiO_4$, Периклаз MgO, Калиевый полевой шпат $KAlSi_3O_8$, Волластонит $CaSiO_3$, Шпинель $MgAl_2O_4$, Гексафтороалюминат натрия Na_3AlF_6, Силиманит Al_2SiO_5, Карбонат натрия Na_2CO_3, Карбид кремния SiC, Фторид натрия NaF, Fe_{0.9470}, Fe(cr), Гетит $Fe(OH)_3$, FeO(cr), Пирротин FeS, Пирит FeS_2, Гематит Fe_2O_3, $Fe_3C(cr)$, Магнетит Fe_3O_4, FeSi(cr), $FeSi_2(cr)$, Гидроксид натрия NaOH, Периклаз MgO, Метасиликат магния $MgSiO_3$, Метатитанат магния $MgTiO_3$, $Mg_2Si(cr)$, $Mn_3C(cr)$, $Mn_3Si(cr)$, $MnSi(cr)$, Na(cr), $Na_2O(cr)$, Силикат натрия Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5(cr)$, Кварц SiO_2, $TiO_2(cr)$, B-oxide B_2O_3, $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3, Na₂O, NaF, NaHCO₃, NaS, Пироксен $NaFeSi_2O_6$, Флюорит CaF_2, Тенардит Na_2SO_4, Муллит $Al_6Si_2O_{13}$</p>
<p>Расплав Al, Al_2O_3, AlF_3, CaAl₂, CaAl₄, CaF_2, CaSi, Fe, Fe_2Ti, Fe_3C, FeF_2, FeO, FeS, FeSi, FeTi, K, KHF_2, K_2SiO_3, KF, KOH, Mg, Mg_2Si, Mg_2SiO_4, Mg_2TiO_4, $MgAl_2O_4$, MgF_2, MgO, $MgSiO_3$, $MgTi_2O_5$, $MgTiO_3$, Mn, Mn_3C, Mn_3Si, MnSi, Na, Na_2CO_3, Na₂O, $Na_2Si_2O_5$, Na_2SiO_3, Na_3AlF_6, $Na_5Al_3F_{14}$, NaCN, NaF, NaOH, Si, SiO_2, Ti, Ti_2O_3, Ti_3O_5, TiC, TiO, TiO_2</p>

В настоящее время расчеты равновесных продуктов сгорания гетерогенной смеси по отдельным реакциям в технических приложениях химической термодинамики вытесняются методами, основанными на минимизации термодинамических потенциалов. Это объясняется тем, что учитываются не отдельные реакции, упрощенно описывающие явление горения, а весь интегральный процесс построения системы от более высокого энергетического уровня к более низкому.

Эффективность предлагаемого подхода в сочетании с лабораторными экспериментами, базируется на возможности изучения эволюции химического состава систем на основе принципов частичного и локального равновесия в зависимости от изменения независимых факторов состояния с учетом координаты относительного или реального времени.

Предшествующие исследования процессов высокотемпературного преобразования углей Донецкого бассейна в условиях сгорания в спутном пылеугольном факеле, показали, что частицы топлива подаются в камеру в виде пыли через специальные горелки и сгорают в факеле. Часть минерального вещества углей переходит в летучую золу и уносится вместе газами. Часть отлагается на стенках камеры, спекается, плавится, образуя шлак, удаляемый через дно топки. Количество минеральных фаз зависит от соотношений температуры топки и температуры плавления золы [174]. Минеральный состав углей исследован самыми различными методами. В исходном угле накапливаются в основном продукты коры выветривания. В процессах диагенеза происходит образование карбонатов и сульфидов. Таким образом, минералогический облик углей достаточно прост. Это смешанно-слоистые алюмосиликаты (иллиты, монтмориллониты, хлориты, каолинит), карбонаты (кальцит, магнезит, сидерит) и сульфиды (пирит, пирротин и др.). Кварц и полевые шпаты присутствуют как примесь в незначительных количествах.

Это минералы, неустойчивые в области высоких температур. В процессе горения они претерпевают существенные изменения. Глинистые минералы при нагревании до температуры начала процесса горения (800–1000 °С) теряют кристаллическую воду, карбонаты углекислоту, а сульфиды серу. Образуются такие минералы как кварц, муллит, форстерит, периклаз, силикаты кальция, алит, лейцит, магнетит [170, 175]. На границе температуры 1200 °С, обеспечивающей устойчивое горение топлива, могут существовать метаморфизированные полевые шпаты (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). В условиях более высоких температур (> 1500 °С) образуются лейцит и нефелин. Присутствие в энергетических золах ангидрита, тенардита и гипса отмечалось неоднократно, но согласно полученным данным,

образование этих минералов возможно в низкотемпературных зонах топки. При горении топлива с недостатком окислителя (воздуха) может образоваться пиротин и гематит.

Таким образом, минеральный состав золошлакового материала жестко фиксирован составом углей и количеством окислителя. Образование магнетита в окислительных условиях кажется парадоксальным фактом, однако это может объясняться перераспределением окислителя между твердой и газовой фазами за счет высокотемпературного окисления азота воздуха.

3.1.5 Термодинамические исследования и оптимизация процесса плавления золошлаков

Несмотря на синтез новых высокотемпературных минералов, происходит вырождение системы. Общее количество фаз, находящихся в равновесии с повышением температуры, сокращается, формируются минералы со сравнительно простой структурой (корунд, муллит). Летучие компоненты аутигенных минералов переходят в газовую фазу (оксиды серы, газы щелочных металлов, фосфора).

Как показано выше, шлаки и летучая зола за время сгорания частиц угля не успевают прийти в полное термодинамическое равновесие. Поэтому там присутствуют как закристаллизованные, так и оплавленные фазы, термодинамические свойства которых существенно различаются. Поскольку, термодинамика не занимается вопросами кинетики, а степень кристаллизации это – кинетический процесс, то процесс плавления исследовался методами термодинамики по двум сценариям. В первом, в модели вместо кристаллических фаз, таких как кварц, калиевый полевой шпат, альбит, включались аморфизированные фазы *silica_glass*, *glass_KAlS₃O₈*, *glass_NaAlSiO₄* и некоторые другие минералы. Это позволяет учесть режим снижения температуры плавления за счет использования аморфизированных фаз. Во втором сценарии рассматривался идеальный случай – процесс плавления исключительно строго закристаллизованных соединений. Если известен точный количественный состав золы, то решить задачу ее плавления можно с самой высокой точностью.

Имитационная модель процесса, протекающего по первому сценарию, показала, что благодаря легкоплавким аморфизированным кварцу и калиевому полевому шпату, расплав появляется на самых ранних стадиях процесса при температурах 450 °С (рисунок 3.4 а). По мере увеличения температуры количество расплава медленно увеличивается, и только когда температура достигает 850 °С, рост количества расплава становится обвальным. Следует отметить, что увеличение количества расплава происходит, главным образом, за счет уменьшения количества аморфного кварца, аморфизированного калиевого полевого шпата, магнетита и андалузита. Содержание тугоплавких минералов альбита и анортита не меняется, что соответствует экспериментальным исследованиям (рисунок 3.13 а). Именно на этом глубоко обоснованном теоретическом выводе основана корректность расчетов гетерогенных равновесий методом минимизации свободной энергии Гиббса. Содержание кордиерита также снижается, на завершающих стадиях плавления вместо него образуется муллит. Расплав представлен следующими компонентами SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgCO_3 , KSiO_3 , их содержание соразмерно с увеличением температуры возрастает, однако основным компонентом остается SiO_2 (рисунок 3.13 б) [176].

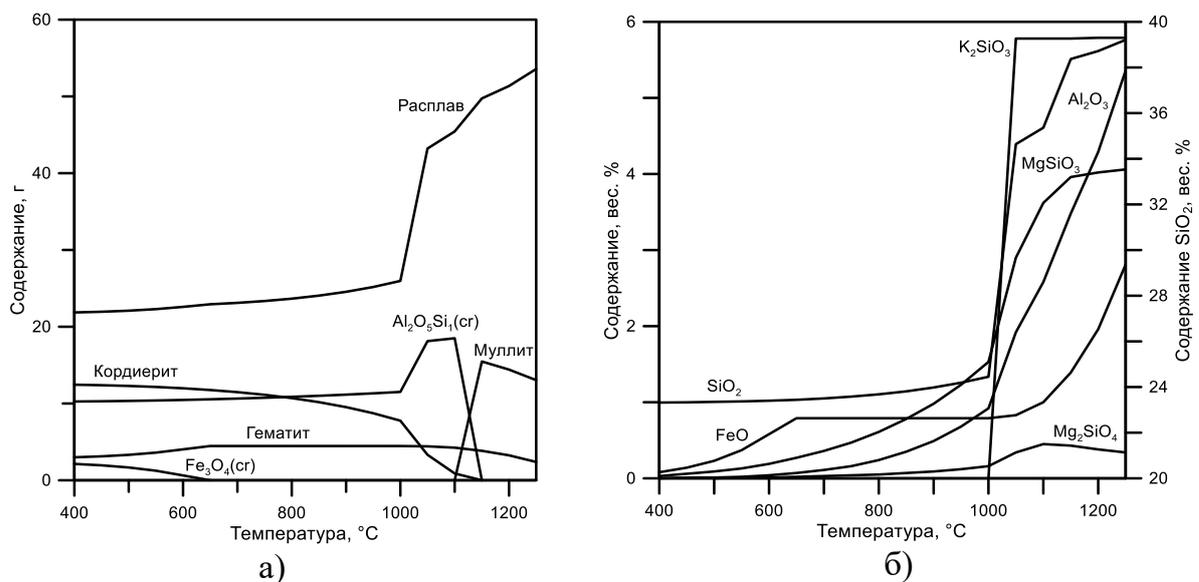


Рисунок 3.13 – Система Al-C-Sa-Fe-K-Mg-Mn-Na-P-Si-Ti-B-Cr-FNHO в зависимости от температуры плавления золы донецкого угля (при наличии аморфных фаз): (а) равновесная структура системы, (б) равновесный состав расплава

Согласно второму сценарию, плавление начинается при температурах не ниже 900 °С. Это связано с более высокой температурой плавления кристаллического кварца, в данном случае α -кварца. Остальные минералы, в первую очередь альбит и анортит ведут себя так, как в случае с аморфизированными фазами, за исключением магнетита. Это связано с изменением окислительно-восстановительной обстановки вследствие образования меньшего количества расплава. Магнетит замещается гетитом (рисунок 3.14 а). Состав расплава с границы плавления кристаллических фаз практически не отличается от расплава, полученного по первому сценарию (рисунок 3.14 б).

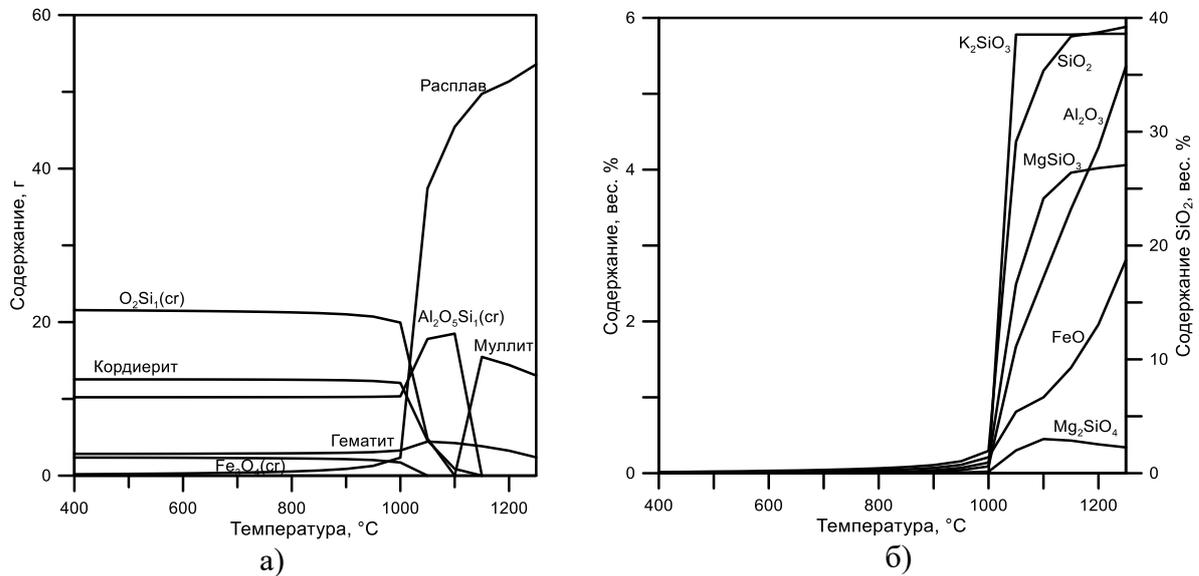


Рисунок 3.14 – Система Al-C-Sa-Fe-K-Mg-Mn-Na-P-Si-Ti-B-Cr-FNHO в зависимости от температуры плавления золы донецкого угля (при наличии кристаллических фаз): (а) равновесная структура системы, (б) равновесный состав расплава

При кристаллизации расплава, полученного при температуре выше температуры плавления твердых фаз, образуется следующая минеральная ассоциация (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Твердые фазы, получаемые в результате кристаллизации расплава

Название	Формула	Вес. гр.
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0,12
Фаялит	Fe_2SiO_4	3,68
Андалузит	Al_2SiO_5	2,28
Магнетит	Fe_3O_4	$5,38\text{E}^{-06}$

Продолжение таблицы 3.8

Название	Формула	Вес. гр.
Энстатит	MgSiO ₃	4,30
Кварц	SiO ₂	32,05
Калисилит	KAlSiO ₄	11,00

Адекватность модели проверена расчетом по трем точкам (таблица 3.9) на трехкомпонентной диаграмме, демонстрирующей состояние системы Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ в ПО «Селектор-С». Расчеты проводились при температуре 850 °С. На рисунке 3.15 показана система Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂; равновесные фазы при 1000 °С. Небольшой двухфазный полевой твердый раствор муллит + Fe₂O₃ не показан.

Таблица 3.9 – Составы точек для расчета

№ точки	Химический состав, масс.%		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	60	25	15
2	30	14	56
3	16	56	28

Выбор трех точек контроля для проверки адекватности модели обусловлен необходимостью охватить широкий диапазон фазовых соотношений в системе Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂. Каждая из выбранных точек (с различным содержанием компонентов) отразит разные условия равновесия в системе, позволяя оценить поведение всех фаз. Температура 850 °С выбрана для анализа в контексте ожидаемых фазовых превращений и стабильности. Контрольные точки обеспечивают надежное сравнение с реальными фазовыми графиками, подтверждая адекватность модели и ее предсказательной способности.

Результаты расчета (таблица 3.10) в достаточной мере согласуются с экспериментальными данными диаграммы состояния системы Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ (рисунок 3.15).

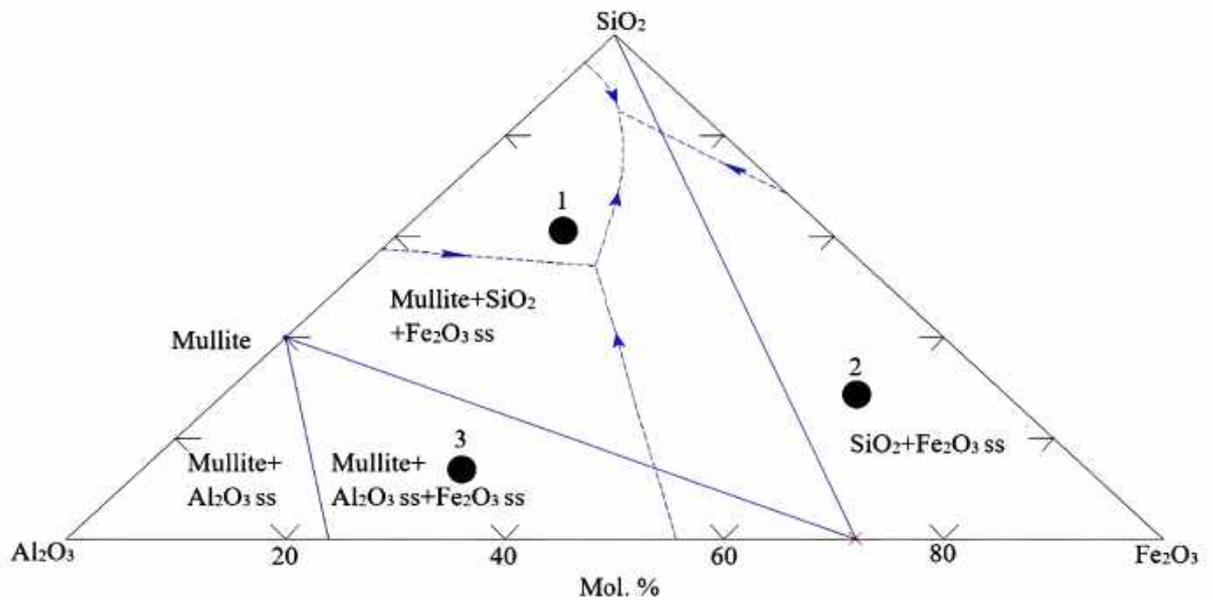


Рисунок 3.15 – Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, равновесные фазы при $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 3.10 – Кристаллические фазы, определенные расчетом, и их параметры

№ точки	Параметры фаз					
	Наим-ние фазы	Кол-во молей	Наим-ние фазы	Кол-во молей	Наим-ние фазы	Кол-во молей
1	Hematite	9.39307e-02	$\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}_1(\text{cr})$	2.45191e-01	SILICA_GLASS	7.53405e-01
2	Hematite	3.63199e-01	$\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}_1(\text{cr})$	1.76538e-01	SILICA_GLASS	3.22761e-01
3	Hematite	1.69075e-01	$\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}_1(\text{cr})$	2.99579e-01	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cr})$	2.39841e-01

В системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ устойчивых тройных растворов обнаружено не было. В результате расчета выявлены фазы фаялита и кордиерита (таблица 3.4; рисунки 3.4, 3.5), что совпадает с данными фазовой диаграммы системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При температуре от $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и выше содержание муллита увеличивается. Это связано с тем, что в структуру зерен муллита наблюдалось внедрение твердого раствора оксида железа. Это подтверждают данные фазовой диаграммы системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

По результатам исследования по определению вероятных фаз и компонентов золошлаковой смеси, образующихся в процессе ее плавления, можно сделать следующие выводы.

Используя метод минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса получены численные значения количества вероятных фаз и компонентов, образующихся в процессе плавления золошлаковой смеси. С помощью данных результатов можно сделать однозначный вывод о достижимости оптимального решения поставленной задачи. Рассмотренная модель плавления золошлаковой смеси может быть использована в проведении разнообразных исследований энергетических, технологических и экологических процессов и других проблем, связанных с расчетом утилизации отходов энергетической отрасли.

Интерпретируя полученные результаты, следует учитывать, что проведенные модельные эксперименты не могут быть полностью адекватны условиям плавления уже расплавленного вещества, поскольку время пребывания угольных частиц в зоне горения значительно короче, чем требуется для достижения полного равновесия в преобразовании минеральных фаз. Тем не менее, результаты термодинамических расчетов и основные на них выводы представляются достаточно обоснованными.

На основе полученных данных осуществляется формирование состава исходной шихты для получения пеностекла, физико-химическое обоснование введения каждого из компонентов; расчет и обоснование количественного введения каждого из компонентов исходной шихты для получения пеностекла; формирование температурно-временного режима его синтеза.

3.3 Разработка и анализ температурно-временного режима и составов для синтеза пеностекла с использованием золошлаковой смеси

Основываясь на изученных данных теории и практики в области структурообразования пеностекла и ранее полученных результатах научных работ температурный режим синтеза соответствовал данной методике (рисунок 3.16). Холодные образцы загружены в печь при температуре 25 °С, далее со скоростью 10 °С/мин нагрев до 350 °С. Выдержка при 350 °С составила 40 мин. Далее со

скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ осуществлен нагрев до $830\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержка при $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 30 мин. Далее термоударом температура снижена до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержка при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 40 мин.

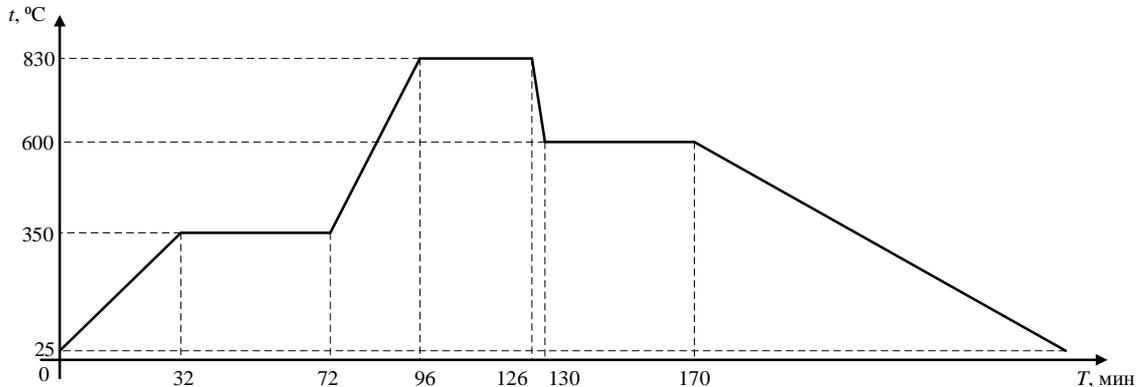


Рисунок 3.16 – Температурный режим синтеза

Для определения скорости отжига до температуры $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ выполнено математическое моделирование процесса теплопереноса в исследуемом объекте, основанное на численном решении начально-краевой задачи (2.16). Основными этапами при решении данной задачи являются – построение модели, задание исходных данных, решение и обработка полученных результатов. Необходимо отметить, что результаты расчета теплового состояния (2.11)-(2.15) являются базисом для решения прочностной задачи (2.17)-(2.19) [177, 178, 179].

Процедура для проведения анализа содержит три основных шага:

- Построение модели.
- Задание граничных условий и получение решения.
- Обзор результатов.

Для создания геометрических моделей используются *CAD*-системы [180]. Основой любой *CAD*-системы является геометрический процессор (набор программных компонентов, реализующих математико-геометрическую модель). ПК *ANSYS* предоставляет следующие возможности в области геометрического моделирования:

- создание геометрии в изначально незаполненном пространстве;
- импорт геометрии из сторонних *CAD*-систем (*AutoCAD*, *SolidWorks* и др.);
- редактирование импортированной геометрии;

- двунаправленное параметрическое связывание с различными *CAD*-системами (импорт-экспорт модели).

В настоящей работе реализован комплексный подход по созданию твердотельной модели – импорт геометрии образца пористого стекла из ПК «*GMSH*» [181] с последующей доработкой в ПК *ANSYS* (рисунок 3.17) [182].

Процесс создания модели образца пористого стекла автоматизирован – геометрия образца формируется в зависимости от его размера и пористости. Расположение пор структурировано – может иметь гексагональное или рядовое расположение пор (зависит от толщины стенок матрицы, определяющей каркас пористого стекла); размер пор может постоянным по объему образца, либо иметь случайный характер. В представленном расчете материал пор описывается определенным количеством сферических полостей малого диаметра (около 3 мм) и постоянного состава, обладающих свойствами газа. Программа составлена в ПО *Lazarus*.

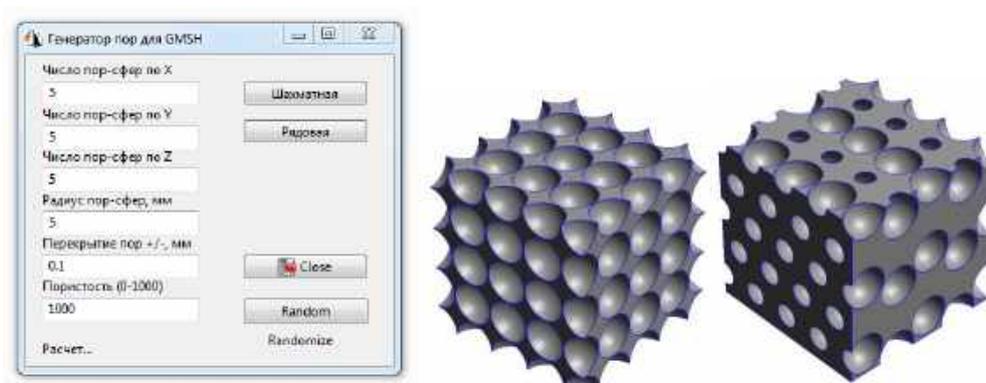


Рисунок 3.17 – Создание геометрической модели образца пеностекла

Основными программными модулями *ANSYS*, использующимися для создания геометрических моделей, являются:

- Design Modeler;
- SpaceClaim Direct Modeler;
- Mechanical APDL.

При доработке модели был использован модуль *SpaceClaim Direct Modeler* (рисунок 3.18).

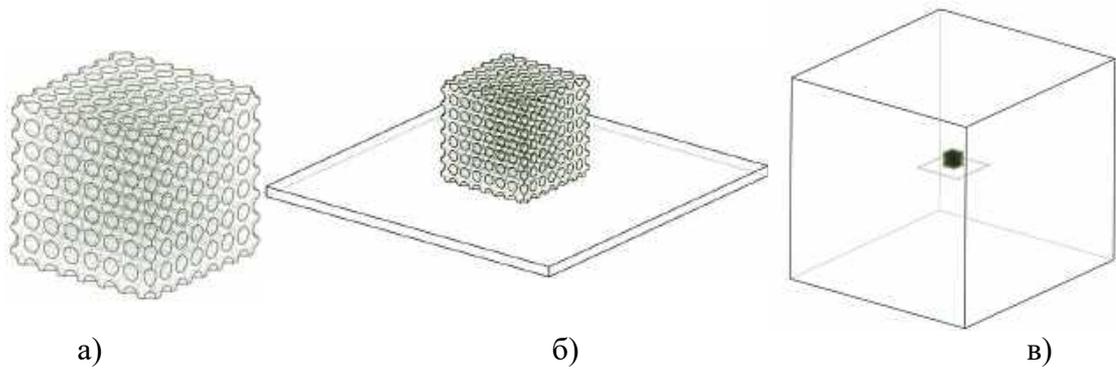


Рисунок 3.18 – Процессы доработки импортированной геометрии образца (а) до установки на металлическую подставку (б) и созданием границ расчетной области температурой нагрева (в)

Модуль *SpaceClaim Direct Modeler (SCDM)* является встроенным в *ANSYS AIM* модулем для создания и редактирования 3D-геометрии. *SpaceClaim Direct* предоставляет широкие возможности для параметризации изначально не параметризированной *CAD*-модели. Модуль *SCDM* является интегрированным в среду *ANSYS Workbench*, позволяет быстро изменять конструкцию или ее отдельные элементы и обновлять результаты моделирования.

Работа с материалами осуществляется с помощью модуля *Engineering Data*, используемого для систематизации и хранения данных о материалах, описания свойств материалов и входных параметров математических моделей с помощью дополнительного интерфейса оболочки *Workbench*. При выполнении расчетов температурных полей в модуле *Transient Thermal* в окне *Toolbox* доступны физические свойства материалов, такие как теплопроводность, теплоемкость и др. Для термического анализа необходимо задавать коэффициент теплопроводности в свойствах материала. При этом материал может быть анизотропным или изотропным (ортотропным). Для анизотропного материала величина коэффициента теплопроводности не зависит от направления, т.е. постоянна вдоль осей X , Y и Z , а для ортотропного материала задаются три коэффициента теплопроводности – в направлении X , Y и Z [183].

При выполнении статических прочностных расчетов в модуле *Static Structural* в окне *Toolbox* доступны механические свойства материалов и модели, предназначенные для описания поведения материалов под действием нагрузок (модели пластичности, ползучести и т. д.).

Основные физико-механические свойства материала доступны в разделах *Physical Properties*, *Linear Elastic*, *Thermal* и *Electric* панели *Toolbox*:

- плотность (*Density*);
- коэффициент линейного теплового расширения (*Coefficient of Thermal Expansion*);
- упругие свойства (*Elasticity*) материалов;
- коэффициент теплопроводности (*Thermal Conductivity*);
- удельная теплоемкость (*Specific Heat*);
- энтальпия (*Enthalpy*);
- удельное электрическое сопротивление (*Resistivity*).

Для задания упругих свойств изотропного материала (*Isotropic Elasticity*) следует использовать одну из следующих комбинаций характеристик:

- модуль Юнга (*Young's Modulus*) и коэффициент Пуассона (*Poisson's Ratio*);
- модуль сдвига (*Shear Modulus*) и коэффициент Пуассона;
- модуль объемных деформаций (*Bulk Modulus*) и коэффициент Пуассона;
- модуль сдвига и модуль Юнга.

В расчетах использовались реальные теплофизические и излучательные свойства углекислого газа, матрицы пористого стекла и стальной подставки [184-187]. Значения теплопроводности углекислого газа на верхней и нижней пограничных кривых, в критической точке и на изобарах от 30 до 200 кГ/см² до температуры 1000°С представлены в качестве зависимости от температуры.

Степень черноты каждого излучающего компонента зависит от количества его молекул в газовой смеси и от ее температуры T_r . Количество молекул-излучателей электромагнитной энергии, естественно, пропорционально парциальному давлению p_{CO_2} газовой смеси, а также так называемой толщине газового слоя l .

Таким образом, искомая степень черноты излучающих компонентов представляют в виде зависимостей

$$\varepsilon_{CO_2} = f(p_{CO_2}, l, T_r), \quad (3.1)$$

Число аргументов для $\varepsilon_{\text{CO}_2}$ в правой части вышеприведенной зависимости уменьшают на один, полагая

$$\varepsilon_{\text{CO}_2} = \phi(p_{\text{CO}_2} l, T_r), \quad (3.2)$$

Именно в таком виде и представляются опытные данные для $\varepsilon_{\text{CO}_2}$ [184].

Толщина газового слоя l определяется по формуле

$$l = 3,6V/F, \quad (3.3)$$

где V – объем газового тела; F – площадь охватывающей его поверхности твердого тела.

Для поры в виде сферы диаметром $D = 3$ мм, эффективная толщина излучающего слоя газа составляет:

$$l = 0,6D = 0,6 \cdot 3 = 1,8\text{мм}. \quad (3.4)$$

Выделение газов во внутренних частях блока в процессе снижения температуры постепенно приостанавливается, и из печи блок выходит уже практически в состоянии выравненного давления. В процессе отжига печи при дальнейшем охлаждении наступает необходимое снижение давления газов в отдельных ячейках, так что готовое отожженное пеностекло характеризуется значительным разрежением в ячейках, составляющим 1/3 атмосферы (33,8 кПа) [1]. Тогда искомая степень черноты в диапазоне снижения температуры в среднем будет равна 0,01 (рисунок 3.19).

В представленном расчете материал пор описывается определенным количеством сферических полостей малого диаметра (порядка 3 мм) и постоянного состава, обладающих свойствами газа.

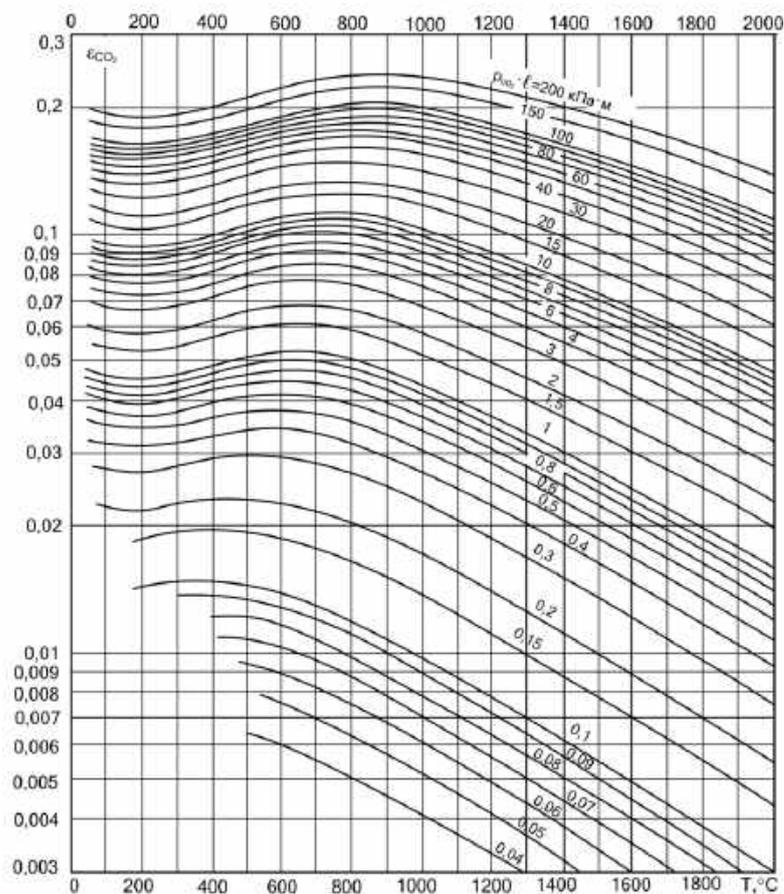


Рисунок 3.19 – Степень черноты двуокиси углерода

Для оценки вклада радиационной составляющей в общем распределении температуры вводится допущение, что степени черноты шихты и исходного стекла одинаковы ($\epsilon_{ст}=0,94$), так как достоверных данных по этому значению нет [188].

Для определения физических характеристик (теплопроводность, теплоемкость, плотность, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, модуль сдвига) пеностекла, необходимых для моделирования, изготовлены и исследованы предварительные лабораторные образцы [189].

Граничные и начальные условия заданы согласно методике, описанной в главе 2 программно (рисунок 3.20-3.21) [190].

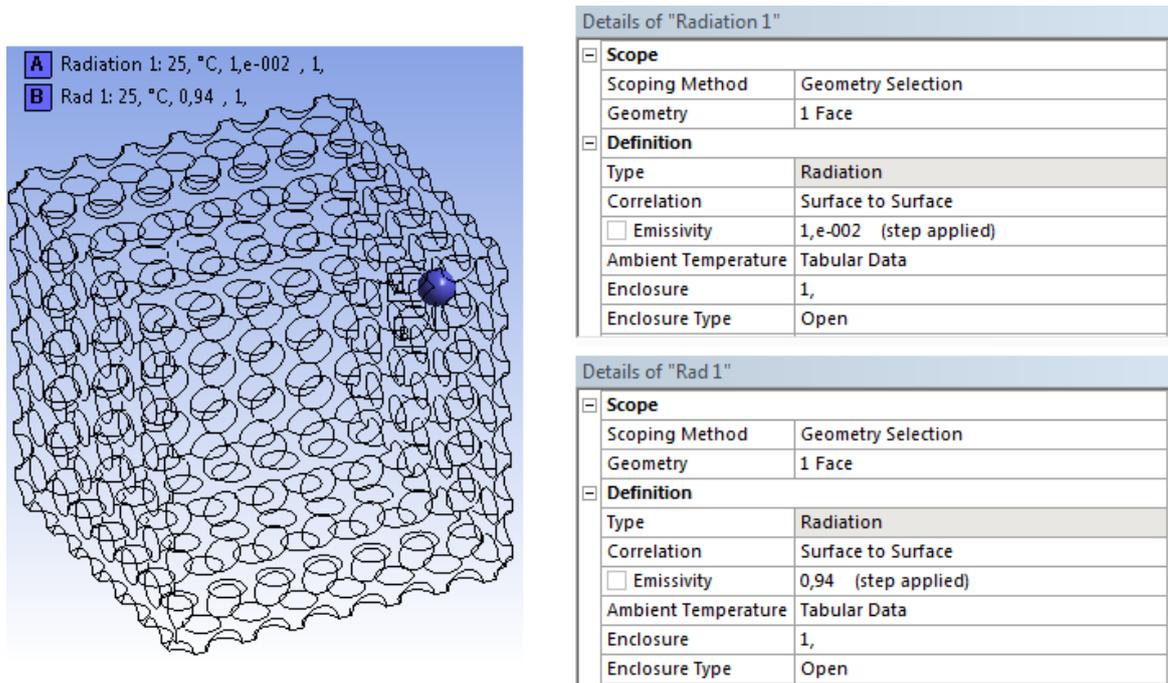


Рисунок 3.20 – Установка граничных условий для элементарной пары «пора- газ CO₂» (Rad 1- Radiation 1)

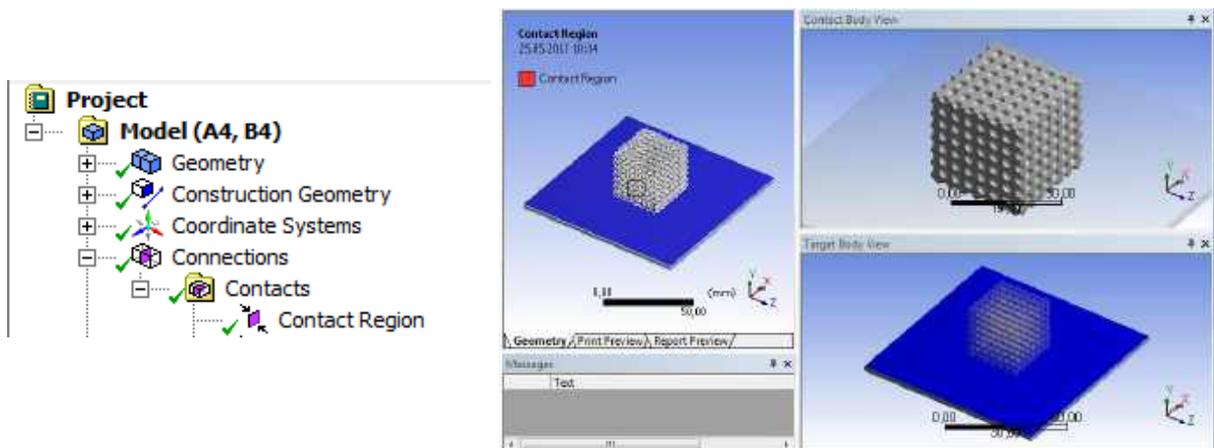


Рисунок 3.21 – Формирование граничного условия четвертого рода

Для проверки работоспособности предложенного подхода к оценке теплообмена в пеностекле были проведены численные исследования тепловых процессов в пеностекле, основной задачей которых ставилось выявление распределения температурного поля по объему образца при изменении (уменьшении) температуры на внешней границе расчетной области (стенки термокамеры) в соответствии с заданным процессом отжига.

Результаты расчета температуры и напряженно-деформированного состояния выполнены в расчетных точках (рисунок 3.22) [191].

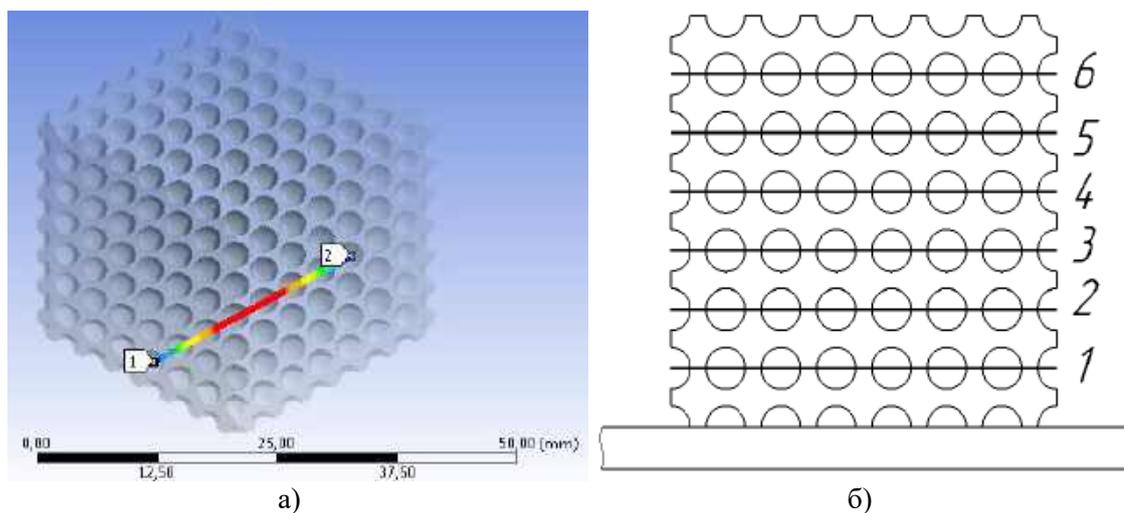


Рисунок 3.22 – Расположение точек и линий замера температуры (на примере линии 1)

Результаты изменения температуры в контрольных точках замера представлены на рисунке 3.23 [192].

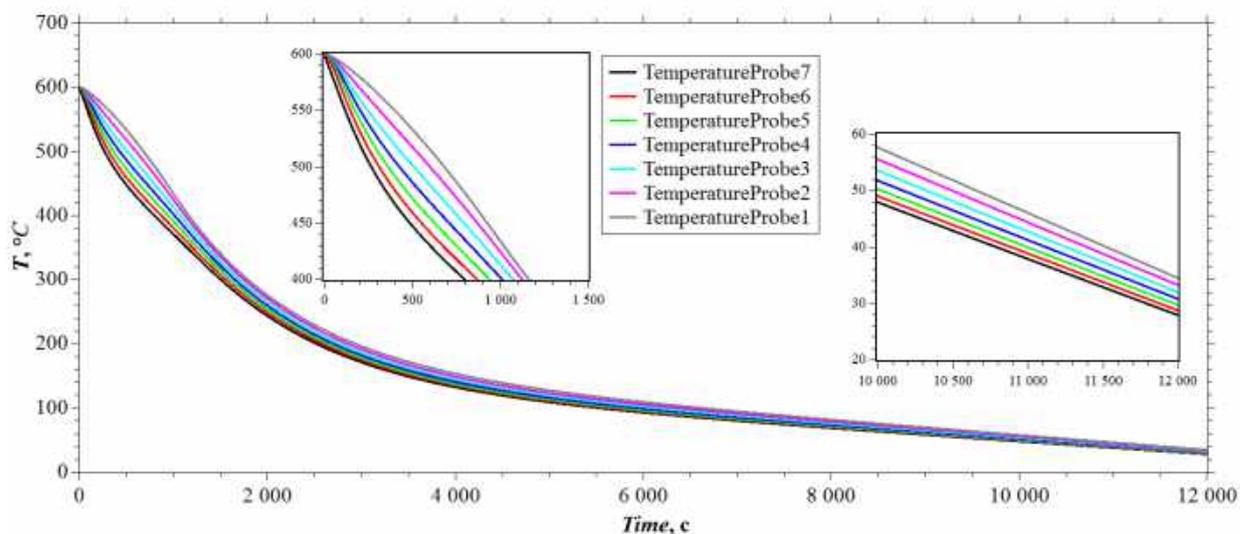


Рисунок 3.23 – Изменение температуры в контрольных точках образца пеностекла

Топография температурного поля в образце в начальный и конечный моменты времени представлена на рисунке 3.24.

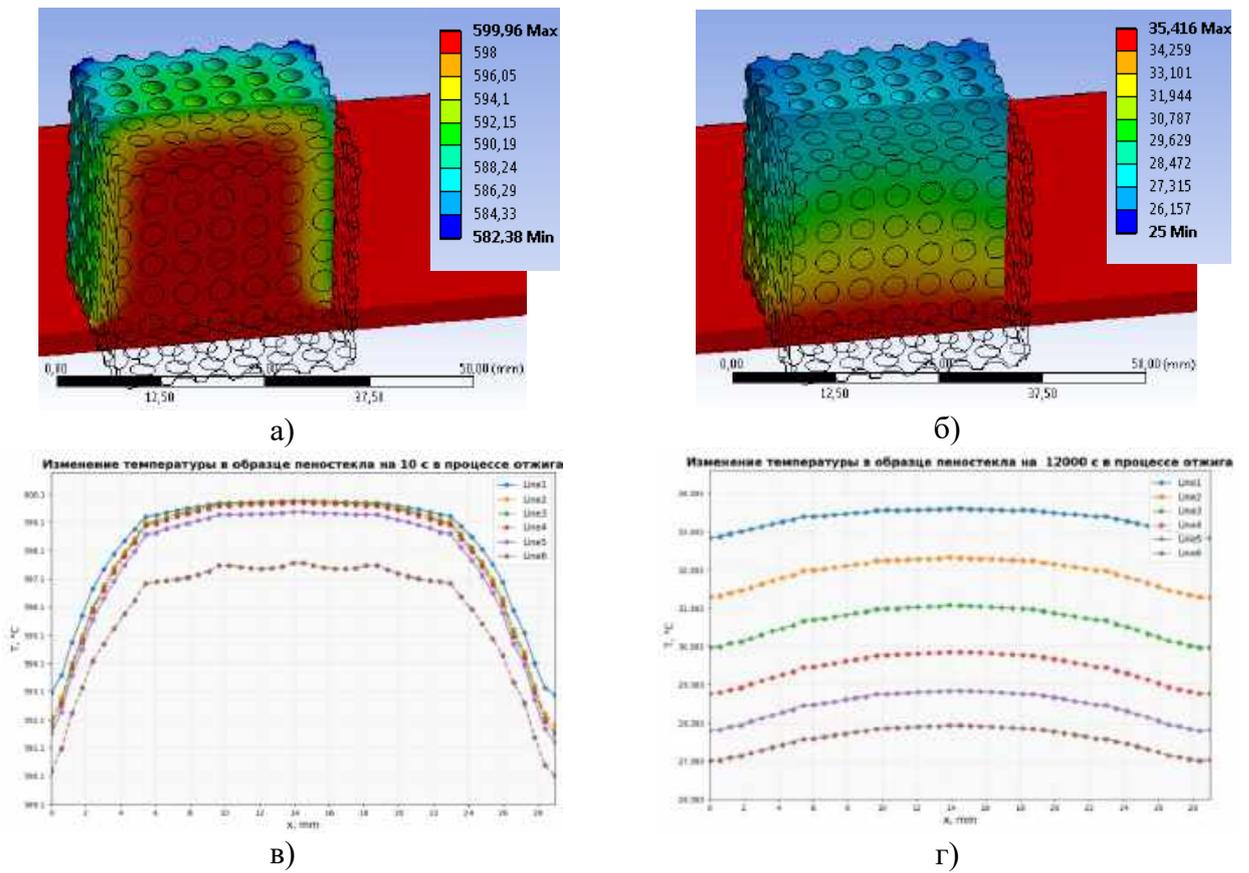
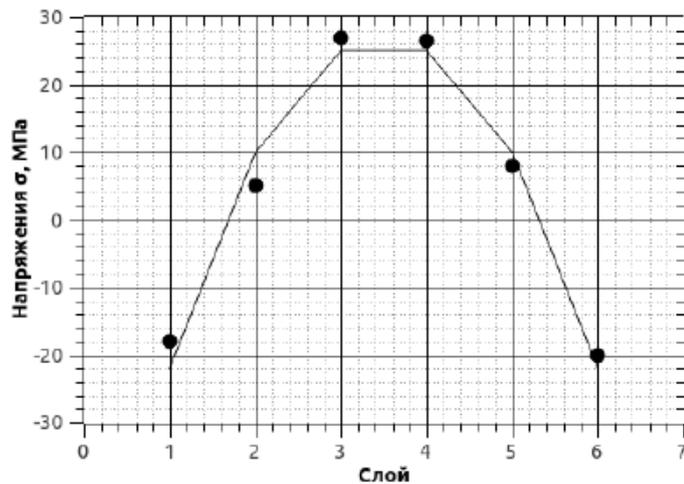


Рисунок 3.24 – Изменение температуры в образце: (а), (в) в момент времени 10 с; (б), (г) в момент времени 12000 с

Результаты теоретических расчетов и оценок напряжений, полученных на основании экспериментальных данных, представлены на рисунке 3.25. Отклонение не превышает 10 %.



• – результаты эксперимента; — — результат моделирования

Рисунок 3.25 – Сравнение экспериментальных данных и расчетных напряжений

Полученная модель использована для оптимизации скорости отжига [177] (Приложение Е). В результате установлено, что оптимальной скоростью отжига является 2 °С/мин. Соответствующий график распределения напряжений представлен на рисунке 3.26.

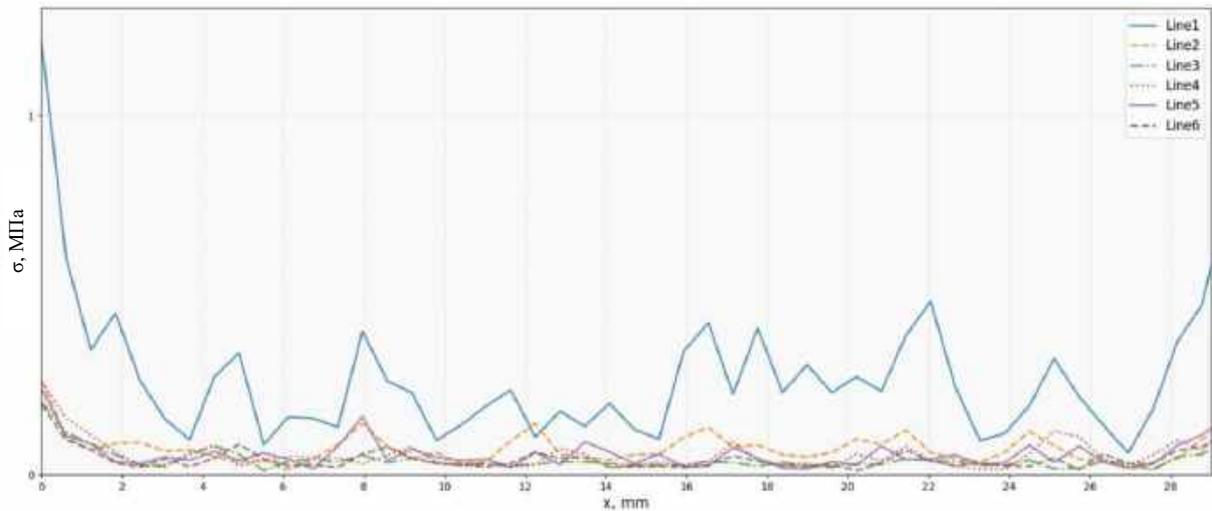


Рисунок 3.26 – Величина напряжений в образце в момент времени 12000 с

Для синтеза основных образцов пеностекла использованы следующие основные компоненты: стеклобой, золошлаковая смесь (ЗШС), натрий тетраборнокислый 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, антрацит, мел технический. Химический состав компонентов шихты приведен в таблицах 3.1, 3.6-3.7.

Образцы первой серии подготовлены в соответствии с методикой, изложенной в главе 2.

На основании ранее полученных результатов научных работ по данному направлению, подготовлены образцы следующих составов (таблица 3.11). Навеска для всех серий рассчитана на 100 г, натрий тетраборнокислый 10-водный, антрацит, а также технологические добавки сверх 100% [193, 194].

Таблица 3.11 – Шихтовые составы первой серии образцов

Состав	Содержание компонента, г				Влажность (мл)
	ЗШС	Стеклобой	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Антрацит	
1.1	30	70	5	5	6
1.2	30	70	5	6	6

В соответствии с уточненным температурно-временным режимом синтезированы образцы пеностекла. Фото полученных образцов первой серии представлены на рисунке 3.27.



Рисунок 3.27 – Образцы первой серии в разрезе: а – образец 1.1; б – образец 1.2

Составы первой серии после обжига сохранили геометрическую форму, что свидетельствует о верном значении приложенной при формовании нагрузки. Присутствует незначительное отклонение от прямых линий боковых граней, связанное с порообразованием в процессе тепловой обработки. Поверхность образцов ровная, открытые поры практически отсутствуют, а имеющиеся – незначительного размера, что предположительно не повлияет отрицательно в дальнейшем на водостойкость и морозостойкость материала. Цвет образцов коричневый, с серыми вкраплениями, характерный для некоторых использованных сырьевых материалов. Поверхность имеет характерный блеск для остеклованного материала. Макроструктуру образцов в разрезе можно охарактеризовать как пористую, с областями плотного спека, сообщающиеся поры представлены в единичных значениях. Все имеющиеся поры соразмерны в удовлетворительном объеме.

Далее разработана вторая серия составов (таблица 3.12). Значения основных компонентов (золошлаковая смесь и стеклобой) сохранены в неизменном виде, содержание буры и антрацита варьируется: 5, 10 г и 5, 7, 9 г соответственно.

Таблица 3.12 – Шихтовые составы второй серии образцов

Состав	Содержание компонента, г				Влажность (мл)
	ЗШС	Стеклобой	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Антрацит	
2.1	30	70	5	5	5.5
2.2	30	70	5	7	5.6
2.3	30	70	5	9	5.7
2.4	30	70	10	5	5.8
2.5	30	70	10	7	5.9
2.6	30	70	10	9	6.0

Фото полученных образцов представлены на рисунке 3.28.

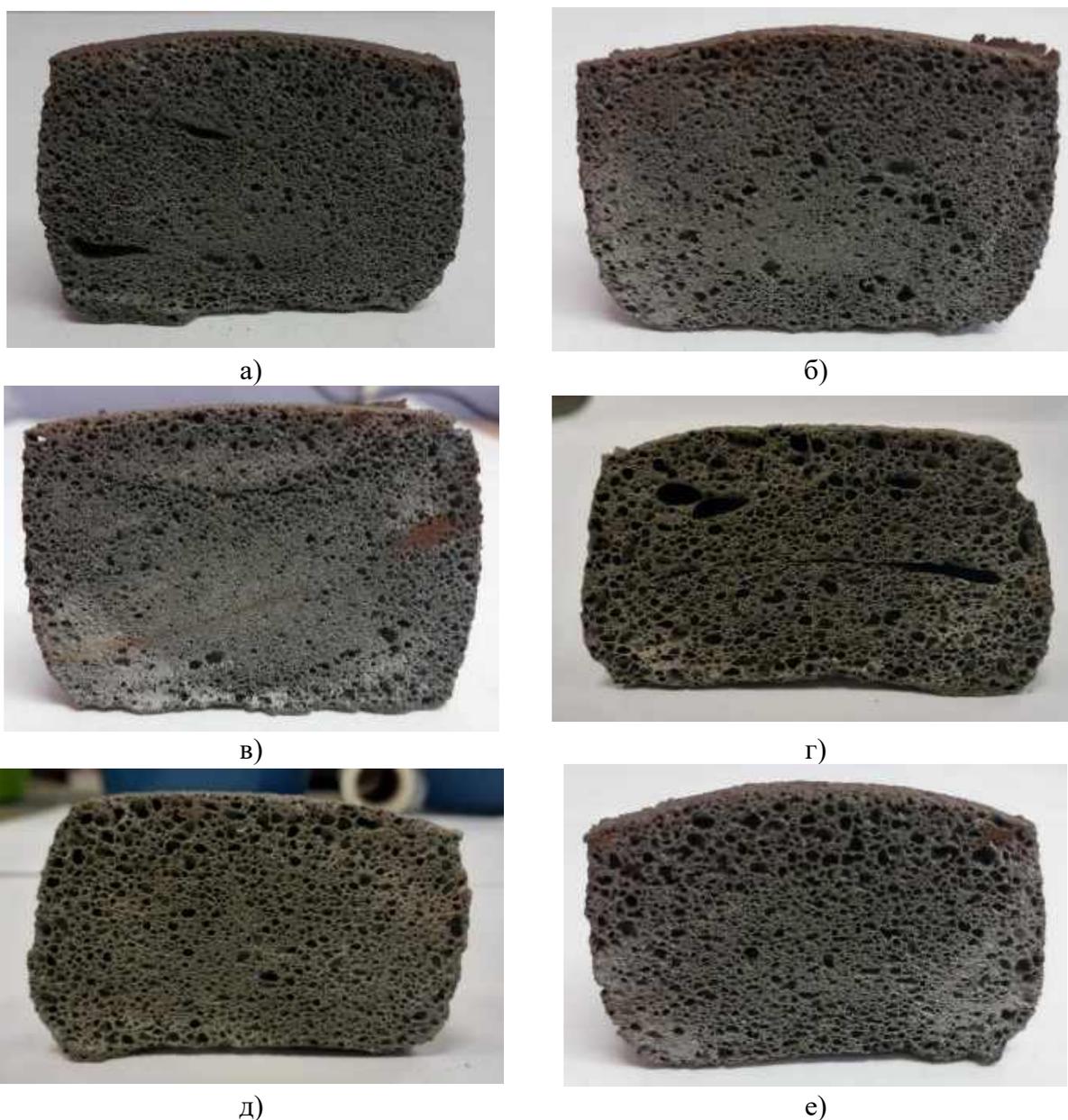


Рисунок 3.28 – Образцы второй серии в разрезе: а – образец 2.1; б – образец 2.2; в – образец 2.3; г – образец 2.4; д – образец 2.5; е – образец 2.6

Образцы второй серии характеризуются стабильностью геометрической формы с допустимыми отклонениями. Образцы 2.1, 2.2 и 2.3, содержащие буре в количестве 5 г, показывают характерный спек, свидетельствующий о недостаточном прогреве центральной части образца. С технологической точки зрения повышение температуры спекания нецелесообразно, поэтому увеличение количества технологической добавки в виде буры представляется оправданным. При содержании буры в количестве 10 г (образцы 2.4, 2.5, 2.6) показывают равномерную структуру по всему объему образца. Однако, при содержании антрацита 5 г (образец 2.4) наблюдается плоскопараллельная полость, образованная скоплением углекислого газа при нагревании порообразователя.

По макропараметрам при первичной визуальной оценке выделен образец 2.5, содержащий в качестве технологических добавок буру 10 г, антрацит 7 г. Образец 2.5 при последующих исследованиях будет оценен с точки зрения микроструктуры как материал, полученный без участия активаторов кристаллизации, имеющий аморфную и кристаллическую фазы.

Следующие серии составов разработаны с использованием активаторов кристаллизации с целью формирования кристаллических фаз в аморфной структуре пеностекла и последующим установлением механизма влияния на макропараметры материала. В качестве активаторов кристаллизации использованы оксид хрома Cr_2O_3 , диоксид циркония ZrO_2 , оксид магния MgO на основании ранее проведенных исследований.

Далее разработана третья серия составов (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Шихтовые составы третьей серии образцов

Состав	Содержание компонента, г					Влажность (мл)
	ЗШС	Стеклобой	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Антрацит	Cr_2O_3	
3.1	30	70	10	5	0,25	5,6
3.2	30	70	10	7	0,5	6,0
3.3	30	70	10	7	0,75	6,3
3.4	30	70	10	7	1,0	6,1

Фото полученных образцов представлены на рисунке 3.29.

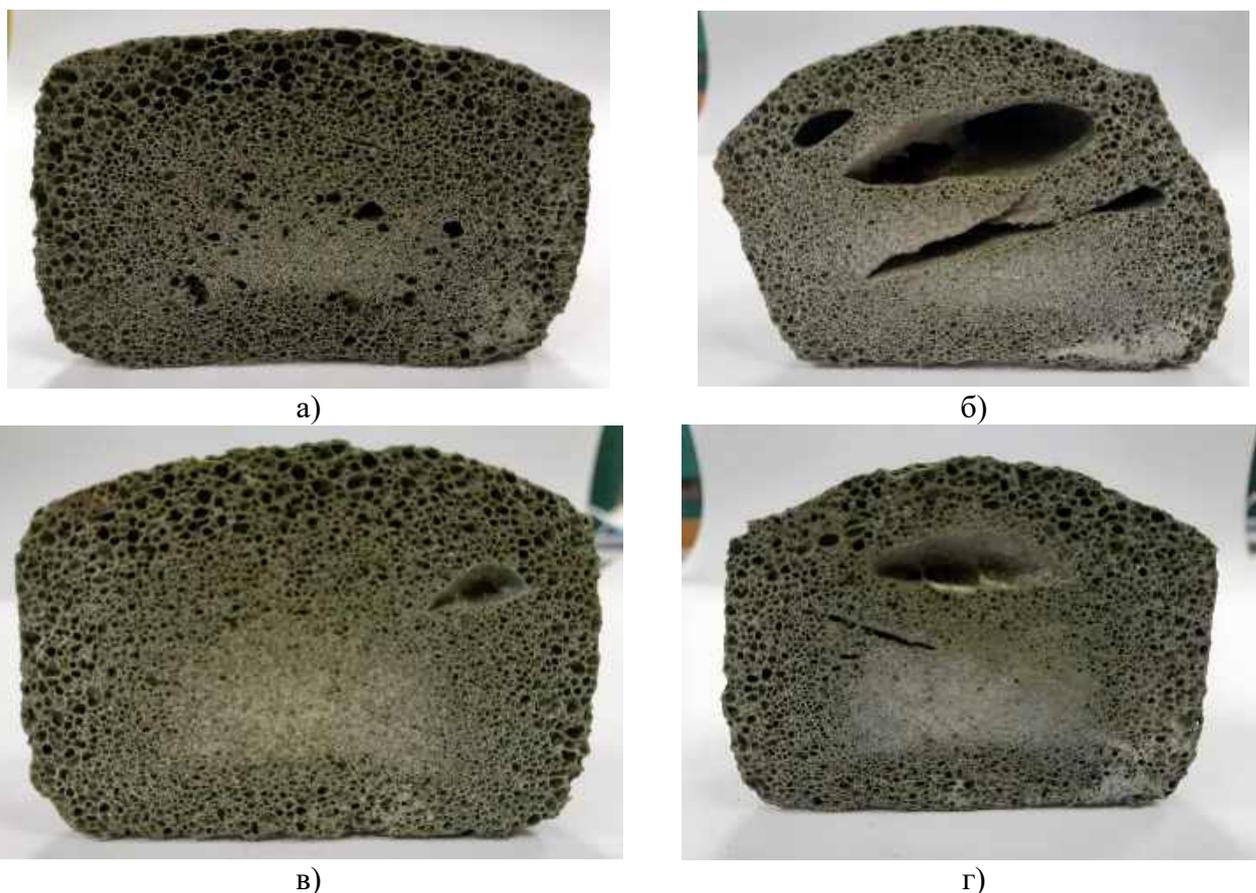


Рисунок 3.29 – Образцы третьей серии в разрезе: а – образец 3.1; б – образец 3.2; в – образец 3.3; г – образец 3.4

Третья серия образцов характеризуется присутствием оксида хрома в качестве активатора кристаллизации в количестве 0,25; 0,5; 0,75 и 1,0 г соответственно. Его наличие внесло характерный зеленый оттенок к коричневому цвету материала. Общая структура представленной серии характеризуется полостями, расположенными преимущественно в центральной части образцов. Их наличие вызвано, предположительно, более интенсивным процессом кристаллизации, вызванным дополнительным присутствием активаторов, при сохранении прежнего технологического режима получения. Кристаллизация подавляет процесс вспенивания, соответственно, образцы третьей серии фрагментарно показали наличие спеков малого размера.

Из третьей серии образцов пеностекла отобраны для последующего сравнительного анализа образцы 3.3 и 3.4, содержащие Cr_2O_3 в количестве 0,75 г и 1,0 г соответственно. Их сравнительная оценка наглядно продемонстрирует

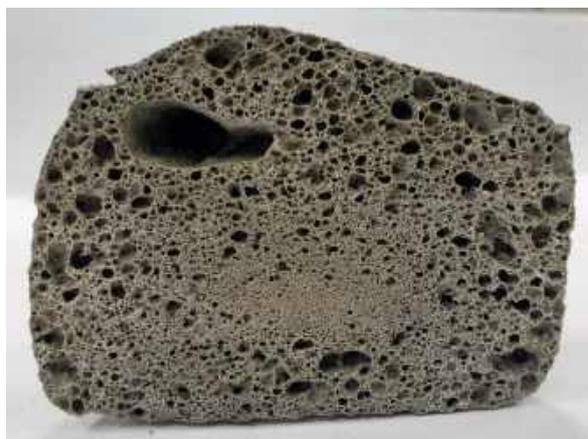
количественное и качественное влияние указанного активатора кристаллизации на микроструктуру материала.

Далее разработана четвертая серия составов (таблица 3.14). В роли дополнительных компонентов присутствуют мел технический, диоксид циркония, оксид магния, оксид хрома. Количество мела варьируется в количестве 1 и 2 г в каждом составе, отличающимся различными активаторами кристаллизации в количестве 0,25 г.

Таблица 3.14 – Шихтовые составы четвертой серии образцов

Соста в	Содержание компонента, г								Влажност ь (мл)
	ЗШ С	Стеклобо й	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Антраци т	Ме л	ZrO ₂	Mg О	Cr ₂ O ₃	
4.1	30	70	10	7	1,0	0,25	-	-	6,10
4.2	30	70	10	7	2,0	0,25	-	-	6,15
4.3	30	70	10	7	1,0	-	0.25	-	6,20
4.4	30	70	10	7	2,0	-	0,25	-	6,3
4.5	30	70	10	7	1.0	-	-	0.25	6,0
4.6	30	70	10	7	2.0	-	-	0,25	6,05

Фото полученных образцов представлены на рисунке 3.30.



а)



б)

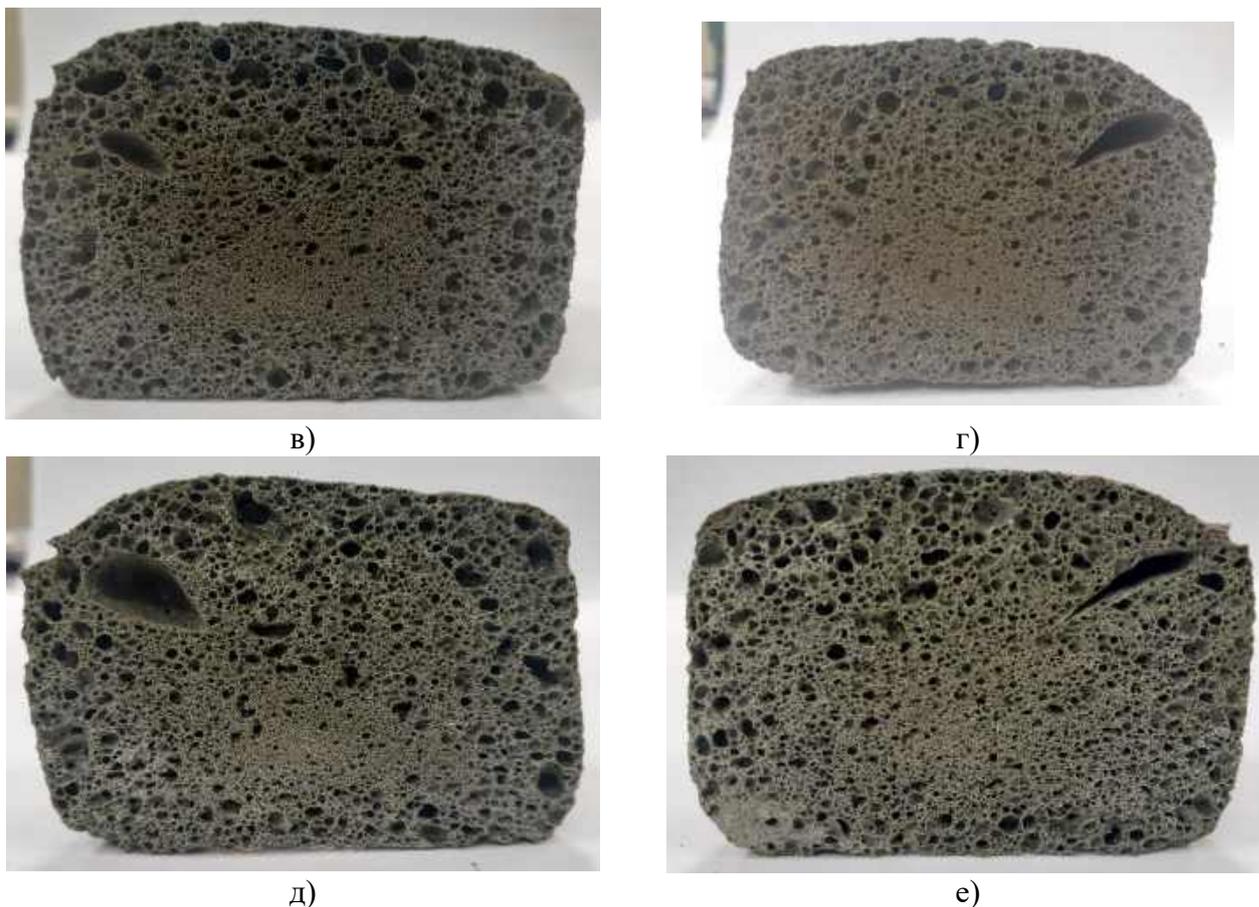


Рисунок 3.30 – Образцы четвертой серии в разрезе: а – образец 4.1; б – образец 4.2; в – образец 4.3; г – образец 4.4; д – образец 4.5; е – образец 4.6

Образцы, содержащие количество мела в количестве 2 г, показали более равномерную пористую структуру, чем образцы с 1 г мела в составе. Технический мел стимулирует порообразование, нивелируя влияние процесса кристаллизации, тем самым улучшая структуру материала. С увеличением количества мела полости в образцах значительно сократились в объеме.

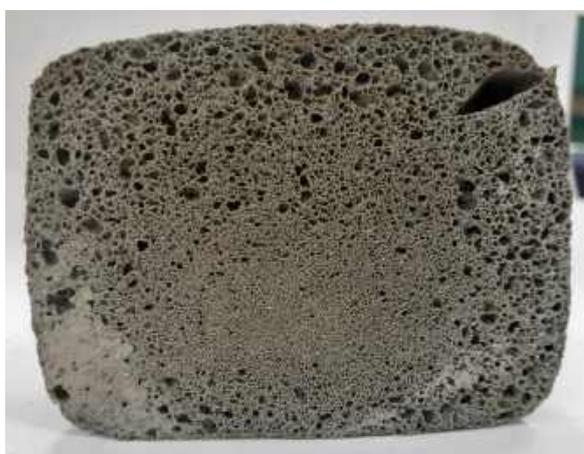
Для последующего исследования и сравнительного анализа выделены образцы 4.2, 4.4, 4.6.

Далее разработана пятая серия составов (таблица 3.15). Содержание мела увеличено для оценки его влияния на аморфно-кристаллический каркас материала. Активаторы кристаллизации оставлены без количественных и качественных изменений с целью варьирования одного показателя (содержания мела) и последующей достоверности установленного влияния.

Таблица 3.15 – Шихтовый составы пятой серии образцов

Соста в	Содержание компонента, г								Влажност ь (мл)
	ЗШ С	Стеклобо й	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Антраци т	Ме л	ZrO ₂	Mg O	Cr ₂ O ₃	
5.1	30	70	10	7	5,0	0,25	-	-	6,20
5.2	30	70	10	7	10,0	0,25	-	-	6,60
5.3	30	70	10	7	5,0	-	0,25	-	6,25
5.4	30	70	10	7	10,0	-	0,25	-	6,95
5.5	30	70	10	7	5,0	-	-	0,25	6,60

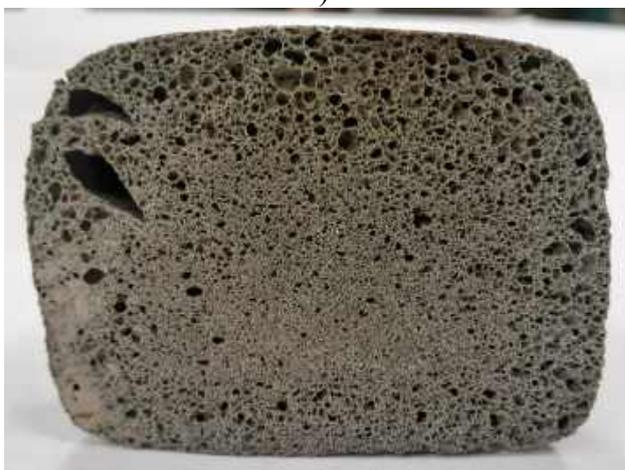
Фото полученных образцов представлены на рисунке 3.31.



а)



б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.31 – Образцы пятой серии в разрезе: а – образец 5.1; б – образец 5.2; в – образец 5.3; г – образец 5.4; д – образец 5.5

Образцы пятой серии, содержащие 5 г мела, показали равномерную пористую структуру, отсутствие полостей и сообщающихся пор. Материалы с содержанием мела 10 г, обладают избыточной плотностью, малым количеством пор.

Для последующего исследования и сравнительного анализа из пятой серии выделены образцы 5.1, 5.3, 5.5, содержащие в качестве технологической добавки мел в количестве 5 г, а также активаторы кристаллизации – ZrO_2 , MgO и Cr_2O_3 соответственно.

3.4 Закономерности протекания физических процессов и химических реакций при получении пеностекла

Закономерности физических процессов и химических реакций при создании теплоизоляционного строительного материала, такого как пеностекло, определены с помощью физико-химического моделирования, реализованного в программном комплексе «Селектор-С». Данный подход находит широкое применение в исследованиях химико-технологических процессов, включая получение алюминия и стекловолокна, а также в экологии для решения проблем утилизации промышленных отходов.

Формирование физико-химической модели начинается с разработки качественной химической модели, охватывающей теоретические аспекты и экспериментальные данные, что позволяет описывать как глобальные процессы, так и отдельные явления. Математическая модель описывает соотношения физико-химической модели с использованием систем уравнений, таких как условия минимальности термодинамического потенциала и уравнения тепломассопереноса.

Эффективность данного подхода в сочетании с лабораторными экспериментами основана на анализе эволюции химического состава систем при изменении независимых факторов состояния. Основными объектами исследования являются температурные условия и химический состав сырья, которые требуют постоянного контроля. Для повышения эффективности технологических процессов разработаны средства управления на основе физико-химического моделирования.

Статистическая обработка и систематизация данных о химическом составе сырьевых материалов проводилась с целью подготовки исходной информации для моделирования. Термодинамическое моделирование взаимодействия компонентов шихты осуществлялось при шести температурах, характерных для процесса спекания: 360 °С, 400 °С, 600 °С, 700 °С, 800 °С и 860 °С, с учетом девяти составов, отличающихся технологическими добавками (таблица 3.16). Химический состав компонентов шихты представлен в таблицах 3.1, 3.6-3.7.

Таблица 3.16 – Шихтовые составы смесей

Состав	Шифр	Компоненты, г									Влажность, мл
		ЗШС	Стекло	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Антрацит	Мел	ZrO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Σ	
0	2.5	15	35	5	3,5	-	-	-	-	58,5	3
1	3.3	15	35	5	3,5	-	-	-	0,4	58,9	3
2	3.4	15	35	5	3,5	-	-	-	0,5	59	3
3	4.2	15	35	5	3,5	1	0,15	-	-	59,65	3
4	5.1	15	35	5	3,5	2,5	0,15	-	-	61,15	3
5	4.4	15	35	5	3,5	1	-	0,15	-	59,65	3
6	5.3	15	35	5	3,5	2,5	-	0,15	-	61,15	3
7	4.6	15	35	5	3,5	1	-	-	0,15	59,65	3
8	5.5	15	35	5	3,5	2,5	-	-	0,15	61,15	3

Термодинамические свойства вероятных компонентов взяты из [195-198]. Модель включала 25 независимых компонента, в том числе: Al, As, C, Cl, Cu, Ca, F, Fe, H, K, Mg, Cr, Zr, N, Na, Zr, O, P, S, Si, Ti, Zn, 167 минеральных фаз, и 27 газов.

Учитывая исходную однотипность составов сырьевых компонентов, модель использовалась для изучения термохимических процессов, происходящих при термообработке отходов, описанная в пункте 3.2.

Результаты моделирования физико-химических процессов (Приложение Б) показали, что в условиях температур процесса спекания существует строгая зависимость фазовых равновесий от отношения буры, стеклобоя, золошлаковых отходов и технологических добавок мела, оксидов хрома и магния, диоксида циркония. Состав шихты в исходных данных представлен в граммах (смесь общим весом более 50 грамм). Именно в таких весовых количествах он использован в термодинамических расчетах [199].

Состав 0. Основные компоненты газовой фазы H_3BO_3 , CO_2 . Это летучие компоненты, удаляющиеся из системы. Смысл процесса спекания в том, что нужно удалить летучие компоненты и снизить температуру аморфизации.

Спекание происходит в условиях частично открытых к атмосфере, поэтому в газе присутствует кислород. В том случае, если зона спекания будет закрыта для атмосферы, в пеностекле сохранятся значительные количества карбидов и углерода. Возможно образование сульфидов. Поскольку исходные компоненты шихты – это материалы, окисленные в предшествующих процессах, то количество кислорода необходимого для успешного завершения процесса получения пеностекла с требуемыми свойствами определяется количеством антрацита в исходной смеси.

Кварц и кристобалит рассматриваются в модели как фаза SiO_2 . Его количество всегда выше 30 %. Поскольку согласно аналитическим данным в шихте его содержание выше 60 %, то при сравнении расчетных данных с аналитическими следует учитывать, что аморфные (стекло) фазы могут не определяться.

Стеклофаза образуется на ранних этапах процесса спекания. Она представлена дисиликатом натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. С увеличением температуры его количество возрастает.

На начальных этапах преобразования шихты без добавок образуется магнетит. Вероятно, что железо затем переходит в клинопероксены. Образуются K_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. При низких температурах арагонит. Нефелин и клинопероксены это основные фазы. С увеличением температуры количество нефелина снижается а клинопероксена возрастает. Присутствует апатит соединения бария $\text{Na}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_3$. Процесс спекания, согласно результатам физико-химического моделирования, сводится к следующему. Легколетучие компоненты выносятся с газами. Главным образом это бор и углерод. На долю CO_2 приходится более 80 %. В незначительных количествах присутствуют окислы серы, кислород. Компоненты, содержащие алюминий и кремний, тугоплавки, поэтому при данном режиме спекания (в интервале температур 360–860 °С) их содержание меняется мало.

Составы 1-8. С увеличением температуры количество газовой фазы увеличивается. Основными компонентами газов являются $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$, H_3BO_3 , CO_2 . Это закономерный процесс, так как это летучие компоненты, удаляющиеся из системы с газовой фазой в первую очередь. В процессе спекания. Следует удалить летучие компоненты и снизить температуру аморфизации и образования новых фаз.

Спекание происходит в условиях частично открытых к атмосфере, в отходящих газах присутствует свободный кислород. В том случае, если зона спекания будет закрыта, в пеностекле сохранятся значительные количества карбидов и углерода.

Стеклофаза представлена метасиликатом Na_2SiO_3 и дисиликатом натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. За счет высокого содержания буры количество этих соединений в шихте с увеличением температуры меняется мало.

Образуются кристаллические фазы, Fe_3O_4 диопсид (при низких температурах), K_2SiO_3 , эскалоит (Cr_2O_3), кварц-стекло SiO_2 . нефелин NaAlSiO_4 и клинопероксены. На ранних стадиях процесса спекания возможно образование

арагонита. В следовых количествах обязательно присутствуют соединения бария, сульфаты натрия и марганца кварца высоко.

Процесс спекания, согласно результатам физико-химического моделирования, сводится к следующему. Легколетучие компоненты выносятся с газами. Главным образом это бор и углерод. На долю CO_2 приходится более 80 %. В незначительных количествах присутствуют окислы серы, кислород. Компоненты, содержащие алюминий и кремний, тугоплавки, поэтому при данном режиме спекания (в интервале температур 360–860 °С) их содержание меняется мало. Таким образом, в шихте состава **1** введение буры и окиси хрома приводит к снижению температуры плавления, образованию эскалоита Cr_2O_3 . С увеличением температуры количество кварца и нефелина снижается, клинопероксена возрастает.

В модели с составом **2** количество хрома выше. При постоянном содержании остальных химических элементов количество эскалоита возрастает. Вероятно, что введение хромовой добавки приводит к изменению плотности продукта и снижению температуры образования аморфных фаз. Минеральный (фазовый) состав системы изменяется незначительно. В частности, не снижается количество нефелина и клинопероксена. Изменения в величинах содержания остальных минеральных компонентов находятся в пределах 10^{-3} %.

Результаты расчетов моделей с составами **3** и **4**, содержащими одинаковое количество циркония, но разное количество мела, показали достаточно высокое содержание волластонита до 13 %. Содержание клинопероксена и нефелина изменяется незначительно. Принципиальным отличием является образование циркон содержащей фазы ZrSiO_4 . ($>0,5$ %). Поскольку содержание циркона в шихте не велико, он не оказывает существенного влияния на минеральный состав. Однако в модели с составом **4** вводится больше мела. В результате в ней образуется больше волластонита. Также следует отметить образование магнетита в значительных количествах.

Включение в физико-химические модели спекания магния приводит к изменениям в минеральном составе равновесных фаз. В модели с составом **5** при низких температурах образуются $MgFe_2O_4$. Количество Fe_3O_4 не меняется.

В физико-химической модели с составом **6** при неизменном общем химическом составе увеличено количество мела. Это привело к росту количества образующихся газов, в основном за счет CO_2 . Кварца образуется меньше, однако не менее 30 %.

Результаты термодинамических расчетов показывают, что введение магния и дополнительных количеств мела приводит к увеличению количества волластонита и снижению количества кварца.

Моделирование хром содержащих систем дает следующие результаты: в системе с составом **7** количество газа и стекло фаз (аморфных фаз) не отличается от других исследованных систем. Это связано с тем, что количество газа определяется долей антрацита и мела, добавляемого в исходную шихту. Образование расплава определяется температурой и соотношением стеклобоя, золошлаковой смеси и натрия тетраборнокислого 10-водного, поскольку в данной системе только натрий существенно влияет на плавление смеси. Основной компонент стекловатого вещества $Na_2Si_2O_5$. Введение в состав шихты хрома приводит к образованию в начале процесса спекания таких фаз как $K_2Cr_2O_7$, а затем эскалоита становится меньше. Поскольку общее содержание хрома в данной системе не значительно, то количество хром содержащих минеральных фаз не велико, основное воздействие оказывает кальций, содержащийся в меле. Таким образом, кальций влияет на образование соотношение следующих фаз: нефелина клинопероксена

В модели с составом **8** в сравнении с предыдущей моделью увеличено количество мела. В результате, за счет CO_2 количество газов больше. Стеклофаз меньше, это объясняется тем что температура плавления соединений кальция, значительно выше, чем температура процесса спекания. В результате на начальных стадиях процесса возрастает количество SiO_2 , затем его становится меньше. В целом на качественную картину минерального состава пеностекла увеличение

количества мела не оказало. Хром существует в двух минеральных фазах при низких температурах в виде $K_2Cr_2O_7$ и эскалоита в условиях, когда температура выше $400\text{ }^\circ\text{C}$.

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

На основании выполненных расчетов можно сделать следующие выводы.

Методами физико-химического моделирования рассмотрен процесс спекания тепловой обработки шихты, представленной золошлаковой смесью, стеклобоем, антрацитом, натрием тетраборнокислым 10-водным $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бурой) и технологическими добавками: технического мела, MgO , ZrO_2 , Cr_2O_3 . 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 морфных фаз.

Определяющее влияние на формирования минерального состава пеностекла оказывает натрий тетраборнокислый 10-водный. Натрий способен существенно снижать температуру плавления и определять состав стекла (аморфных фаз). Введение мела приводит к незначительному снижению количества стеклофаз, делает возможным образование волластонита, нефелина и эскалоита. Основной железосодержащей фазой является Fe_3O_4 . Количество SiO_2 меняется незначительно в зависимости от состава шихты. Основной бор содержащей фазой является $Na_2B_4O_7$, ее количество остается практически неизменным, как и содержание диоксида и нефелина.

Введение в состав исходной шихты MgO , Cr_2O_3 , ZrO_2 приводит к образованию новых для данной системы кремний содержащих фаз. Однако в связи с тем, что содержание этих минеральных добавок по сравнению с другими не значительно, существенного влияния на перераспределение основных элементов

шихты они не оказывают. Хром может незначительно влиять на образование аморфных фаз (расплава).

Установлено, что в равновесии всегда сосуществуют газовая фаза, расплав, кварц (кristобалит), пироксен, в незначительных количествах соединения бария, хрома и циркония. Всегда присутствуют следы 0,05 % BaO(SiO₂), апатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, гаусманита Mn₂O₃, TiO₂.

Используя метод минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса, получены численные значения количества вероятных фаз и компонентов, образующихся в процессе синтеза образцов пеностеклового материала. С помощью данных результатов можно сделать однозначный вывод о достижимости оптимального решения поставленной задачи. Адекватность модели проверена расчетом трех точек на трехкомпонентной диаграмме, которая демонстрирует состояние Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ в используемом программном комплексе «Селектор-С». Расчеты проведены при температуре 850 °С. Результаты расчета достаточно согласуются с экспериментальными данными диаграммы состояния системы Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂. Стабильных тройных растворов в системе SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ не обнаружено. Расчет выявил фазы, которые совпадают с данными фазовой диаграммы системы SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃.

Корректность расчетов будет подтверждена результатами экспериментальных исследований: предположительно рентгенофазовый анализ покажет наличие кристаллических фаз, полученных по результатам моделирования, синхронно-термический анализ наглядно продемонстрирует эндотермические эффекты на температурах, соответствующих фазовым переходам, отраженным в расчетах по термодинамике.

3.5 Исследование термических свойств шихтовых модификаций для синтеза пеностекла методом синхронного термического анализа

Термические свойства девяти отобранных для анализа шихтовых модификаций для синтеза пеностекла изучены методом синхронного термического

анализа (СТА) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве эталона использовали образец 0, прошедший предварительную термообработку в условиях идентичным условиям съемки. Пример результата исследования образца 1 представлен на рисунке 3.32.

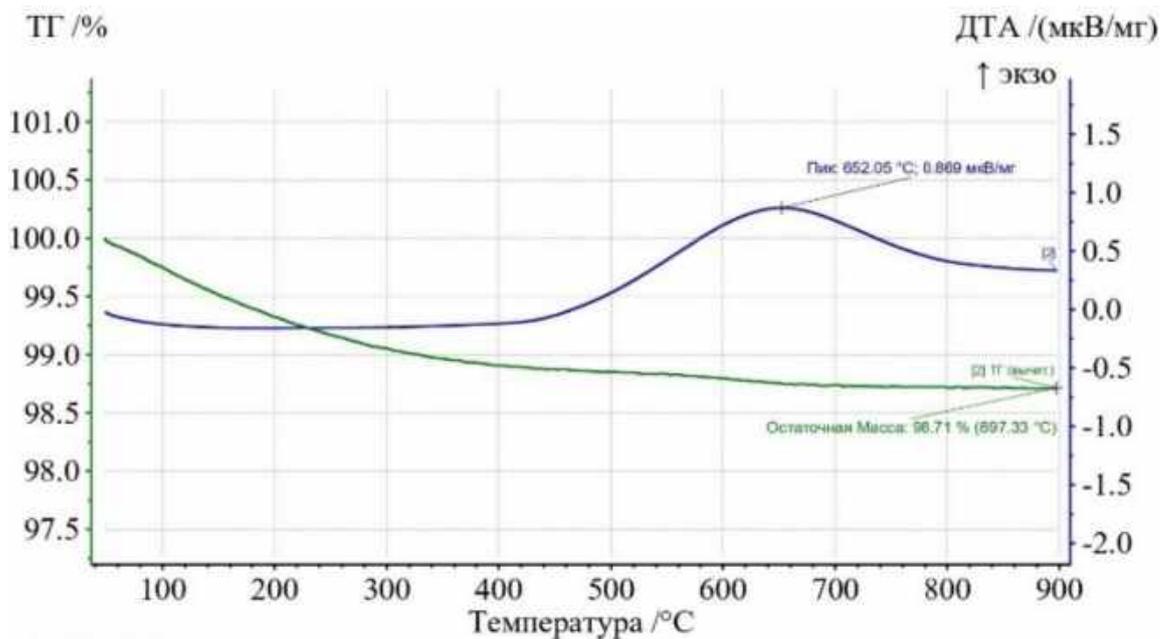


Рисунок 3.32 – Результаты ДТА ТГ

Результаты дифференциально-термического анализа для всех образцов показали потерю массы, экзо- и эндотермические эффекты, подтверждающие фазовые переходы, полиморфные превращения при нагревании в процессе синтеза пеностекла.

Антрацит при нагревании сгорает и дает выделение углекислого газа, что сопровождается выделением тепла (экзотермический эффект в интервале от 400 до 800 °C), что присутствует на кривых ДТА для образцов 1, 2, 5 и 8, немного меньше такие эффекты обнаружен на кривых для образцов 3, 4, 6 и 7.

Небольшие эндотермические эффекты в интервале от 500 до 720 °C с потерей от 1,3 до 2,3 % массы могут соответствовать разложению мела в образцах с 3 по 8, что сопровождалось удалением углекислого газа (степень потерь массы и эндотермический эффект).

Стеклобой и золошлаковая смесь будут давать непрозрачное стекло, температура размягчения которого будет снижена в присутствии щелочных оксидов, антрацит будет служить образователем пены, а добавки оксидных порошков и мела будут служить центрами разложения антрацита.

3.5 Выводы по главе 3

1. Разработан подход к исследованию возможностей применения золошлаковой смеси в технологическом процессе создания новых материалов в качестве сырьевого компонента, подразумевающим нагревание, необходимо понимание ее поведения, в частности вероятные фазовые переходы и преобразования на базе метода минимизации энергии Гиббса с применением программного комплекса «Селектор-С». В программном комплексе реализован метод физико-химического моделирования, основанный на определении глобального минимума термодинамического потенциала (энергии Гиббса) моделируемой системы на множестве ограничений, задаваемых системой уравнения баланса масс, неотрицательностью мольных количеств зависимых компонентов. Компьютерная модель вычисляет минеральный парагенезис в зависимости от химического состава системы и других наложенных условий, определяющих термодинамическое равновесие системы. Программный комплекс обеспечивает расчет сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать жидкие, твердые и газообразные фазы; изучение метастабильных, неполных и промежуточных равновесий с включением дополнительных ограничивающих условий; расчет, согласование и корректировку исходных термодинамических данных.

2. Проведен термодинамический расчет и анализ золошлаковой смеси с целью определения наиболее эффективных технологических добавок, в том числе энергетика и направление протекания реакций. Определены вероятные фазы и компоненты золошлаковой смеси, образующихся в процессе ее плавления. С

позиций термодинамики рассмотрен процесс структурно-вещественного преобразования кремнийсодержащих отходов с целью получения высококачественных строительных материалов. Имитационные модели процессов переработки отходов энергетических комплексов позволили установить оптимальную температуру плавления, состав расплавов и исходной шихты. Особое внимание уделено окислительно-восстановительным процессам и образованию расплава в системе Al-C-Ca-Fe-K-Mg-Mn-Na-P-S-Si-Ti-V-Cr-F-N-H-O и установлению причины снижения температуры плавления золошлаков в сравнении с аналогичными по составу кристаллическими фазами.

По результатам термодинамического расчета получены следующие результаты.

2.1. Несмотря на синтез новых высокотемпературных минералов, происходит вырождение системы. Общее количество фаз, находящихся в равновесии с повышением температуры, сокращается, формируются минералы со сравнительно простой структурой (корунд, муллит). Летучие компоненты аутигенных минералов переходят в газовую фазу (оксиды серы, газы щелочных металлов, фосфора).

2.2. Шлаки и летучая зола за время сгорания частиц угля не успевают прийти в полное термодинамическое равновесие. Поэтому в золошлаковой смеси присутствуют как закристаллизованные, так и оплавленные фазы, термодинамические свойства которых существенно различаются. Поскольку, термодинамика не занимается вопросами кинетики, а степень кристаллизации это – кинетический процесс, то процесс плавления исследован методами термодинамики по двум сценариям. В первом, в модели вместо кристаллических фаз, таких как кварц, калиевый полевой шпат, альбит, включались аморфизированные фазы *silica_glass*, *glass_KAlSi₃O₈*, *glass_NaAlSiO₄* и некоторые другие минералы. Это позволило учесть режим снижения температуры плавления за счет использования аморфизированных фаз. Во втором сценарии рассмотрен идеальный случай – процесс плавления исключительно строго закристаллизованных соединений.

2.3. Имитационная модель процесса, протекающего по первому сценарию, показала, что благодаря легкоплавким аморфизированным кварцу и калиевому полевоому шпату, расплав появляется на самых ранних стадиях процесса при температурах 450 °С. По мере увеличения температуры количество расплава медленно увеличивается, и только когда температура достигает 850 °С, рост количества расплава становится обвальным. Увеличение количества расплава происходит, главным образом, за счет уменьшения количества аморфного кварца, аморфизированного калиевого полевого шпата, магнетита и андалузита. Содержание тугоплавких минералов альбита и анортита не меняется, что соответствует экспериментальным исследованиям. Именно на этом теоретическом выводе основана корректность расчетов гетерогенных равновесий методом минимизации свободной энергии Гиббса. Содержание кордиерита также снижается, на завершающих стадиях плавления вместо него образуется муллит. Расплав представлен следующими компонентами SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgCO_3 , KSiO_3 , их содержание соразмерно с увеличением температуры возрастает, однако основным компонентом остается SiO_2 .

2.4. Согласно второму сценарию, плавление начинается при температурах не ниже 900 °С. Это связано с более высокой температурой плавления кристаллического кварца, в данном случае α -кварца. Остальные минералы, в первую очередь альбит и анортит, ведут себя так, как в случае с аморфизированными фазами, за исключением магнетита. Это связано с изменением окислительно-восстановительной обстановки вследствие образования меньшего количества расплава. Магнетит замещается гетитом. Состав расплава с границы плавления кристаллических фаз практически не отличается от расплава, полученного по первому сценарию.

2.5. При кристаллизации расплава, полученного при температуре выше температуры плавления твердых фаз, образуется следующая минеральная ассоциация: альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, фаялит Fe_2SiO_4 , андалузит Al_2SiO_5 , магнетит Fe_3O_4 , энстатит MgSiO_3 , кварц SiO_2 , калисилит KAlSiO_4 .

Рассмотренная модель плавления золошлаковой смеси может быть использована в проведении разнообразных исследований энергетических, технологических и экологических процессов и других проблем, связанных с расчетом утилизации отходов энергетической отрасли. На основе полученных данных предполагается формирование состава исходной шихты для получения пеностекляного материала, физико-химическое обоснование введения каждого из компонентов; расчет и обоснование количественного введения каждого из компонентов исходной шихты для получения пеностекляного материала; формирование температурно-временного режима его синтеза.

3. Разработаны количественные и качественные составы исходной шихты для синтеза пеностекла, а также температурно-временной режим синтеза пеностекла, обеспечивающий комплексно с исходным составом получение равномерной пористой структуры и наличие различной долей содержания кристаллических фаз в аморфном материале. В качестве основных компонентов использованы стеклобой, золошлаковая смесь, в качестве технологических добавок – натрий тетраборнокислый 10-водный, антрацит, мел технический, в качестве активаторов кристаллизации – оксид хрома, оксид магния, диоксид циркония. Получено 9 различных модификаций, обладающих равномерной пористой структурой, а также наличием различной долей содержания кристаллических фаз в аморфном материале. Все образцы после обжига сохранили геометрическую форму, что свидетельствует о верном значении приложенной нагрузки при формовании, поверхность образцов ровная, открытые поры практически отсутствуют. Макроструктуру образцов в разрезе можно охарактеризовать как пористую, равномерную, все имеющиеся поры соразмерны в удовлетворительном объеме. Температурный режим синтеза следующий: холодные образцы загружены в печь при температуре 25 °С, далее со скоростью 10 °С/мин нагрев до 350 °С. Выдержка при 350 °С составила 40 мин. Далее со скоростью 20 °С/мин осуществлен нагрев до 830 °С, выдержка при 830 °С – 30 мин. Далее термоударом температура снижена до 600 °С, выдержка при 600 °С – 40 мин. Далее со скоростью 2 °С/мин осуществлен отжиг до температуры 25 °С.

4. Посредством термодинамического моделирования показаны закономерности протекания физических процессов и химических реакций в процессе создания пеностекла, корректность расчетов будет подтверждена экспериментальным способом, а именно рентгено-фазовым анализом будут установлены качественное и количественное содержание кристаллических фаз, рассчитанных при моделировании, методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа будут определены строение материала, идентифицированы кристаллы и аморфная составляющая, которые также представлены в теоретических расчетах. Методом ДТА подтверждены процессы, определенные термодинамическим моделированием.

Выполненные исследования позволяют достоверно заключить следующее: примененные методы расчета позволяет с достаточной долей вероятности прогнозировать фазовый (или структурный) состав новых материалов еще на этапе их проектирования. Эти сведения дают возможность решения обратной задачи, когда по заданным физико-техническим характеристикам материала возможно будет теоретически проектировать их начальный состав и режим синтеза, образующиеся аморфную и кристаллические фазы. Далее полученные сведения о фазовом и структурном составе материала будут служить основой для расчета технологических параметров.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЕНОСТЕКЛА

4.1. Определение качественного и количественного фазового состава пеностекла методом рентгенофазового анализа

Методом рентгенофазового анализа исследовано 9 модификаций образцов пеностекла с целью определения качественного и количественного фазового состава (см. таблицу 3.16).

Результаты количественного анализа образцов приведены в таблице 4.1. Все исследованные образцы помимо кристаллических фаз содержат рентгеноаморфную фазу (диагностируется по поднятию фона в области углов $2\theta=16-38^\circ$), результаты количественного анализа для образцов приведены без учета содержания рентгеноаморфной фазы.

Результаты качественного рентгенофазового анализа образцов с результатами определения фаз представлены на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 – Количественный фазовый анализ образцов (вес. %) по данным полнопрофильного анализа методом Ритвельда

Наименование фазы	Номер образца								
	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

(*) $R_p = \frac{\sum |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum y_i^{obs}}$ – фактор сходимости расчетного и экспериментального рентгеновских профилей, y_i – интенсивность в каждой экспериментальной точке рентгенограммы.

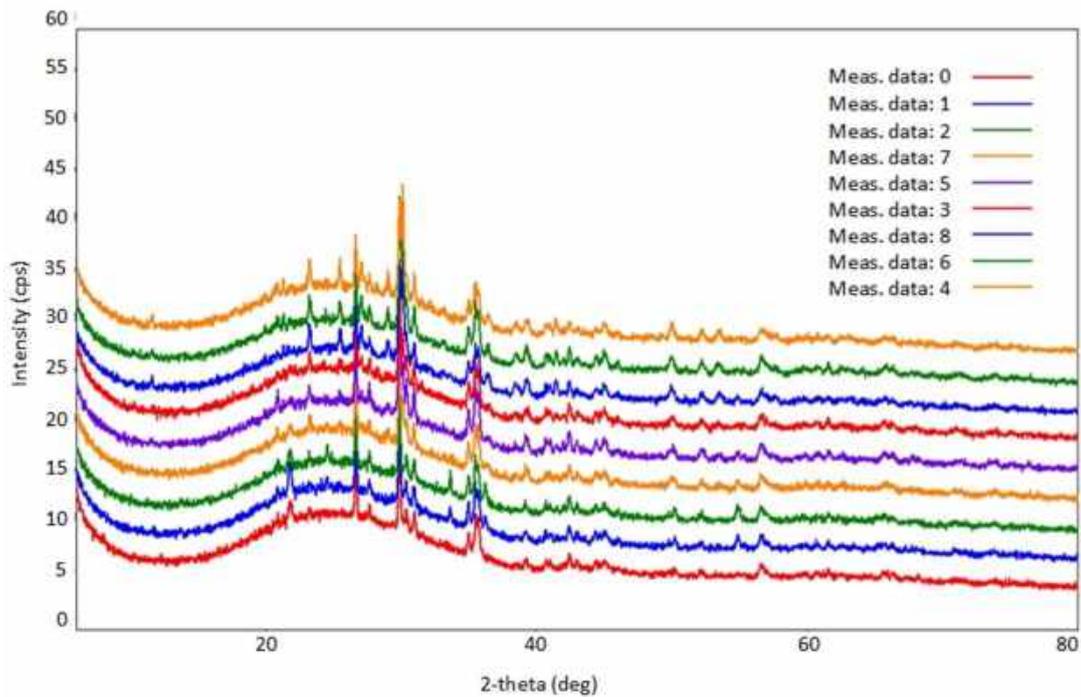


Рисунок 4.1 – Сравнение диффрактограмм образцов

Согласно результатам, представленным в таблице 4.1, в 9-ти исследуемых составах обнаружены следующие кристаллические фазы, преобладающие количественно: кварц SiO_2 , пироксен (диопсид) $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$, кристобалит SiO_2 , нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$, эсколаит Cr_2O_3 , волластонит $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$. Модификации SiO_2 в виде кварца и кристобалита содержат все исследованные образцы пеностекла. Пироксен (диопсид) является количественно преобладающей фазой во всех образцах, его содержание варьируется в пределах 44,8-72,4 %. Эсколаит присутствует во всех образцах, содержащих в качестве инициатора кристаллизации Cr_2O_3 . Волластонит обнаружен только в составах № 3, 4, 5, 6, 7, 8, содержащих технический мел. В образцах № 0, 1, 2 кальций содержат только лишь основные компоненты (золошлаковая смесь 2,9 %, стеклорой 7,99 %), предположительно, волластонит присутствует в этих материалах в следовых количествах.

На основании представленных данных можно сделать ряд выводов и предположений о кристаллическом составе пеностекла. Прежде всего, следует отметить преобладание следующих кристаллических фаз: кварца (SiO_2), кристобалита (SiO_2) и пироксена (диопсида), что свидетельствует о высокой термостойкости и механической прочности этих модификаций кварца. В частности, пироксен, обладая содержанием от 44,8% до 72,4%, занимает ведущую

роль в формировании прочностных характеристик. Это указывает на необходимость тщательного контроля условий кристаллизации, включая температуру и время, для достижения целевых свойств.

В составе нулевого образца без добавок согласно данным метода Ритвельда основной закристаллизованной фазой является пироксен, а точнее диопсид с формулой $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Его содержание достигает 72.4 вес.%. Пироксен является одним из самых распространенных минералов земной коры, в частности богатым на изоморфные замещения. Вместо Ca могут вставать атомы Mg, Fe, Na, а вместо Si – Al. Диопсид – силикат группы пироксенов, кристаллизуется в моноклинной сингонии. Его плотность равна 3.25-3.55 г/см³. Плотность диопсидов будет увеличиваться с увеличением содержания Fe и Cr. Образование диопсида в данном случае обусловлено большим количеством SiO_2 , как в золошлаковой смеси, так и в составе стеклобоя. Остальные элементы входят в состав минерала как изоморфные примеси.

Также в пеностекле образуется кварц и кристобалит (SiO_2), образование которых связано также с наличием большого количества SiO_2 в составе пеностекла. Кристобалит – это высокотемпературная модификация кварца, которая образуется при высоких температурах -1470°C из другой модификации SiO_2 -тридимита. Самой распространенной модификацией является кварц. Не совсем понятным остается, почему же образуется кристобалит, если наибольшей температурой обжига образцов была 830°C и выдержка 30 минут. Возможно, это связано с наличием оксидов щелочных металлов. Кристобалит из всех существующих модификаций кремнезема является наиболее огнеупорным и химически стойким. Хотелось бы отметить, что в различных статьях было показано, что на диаграмме состояния чистого кремнезема образование тридимита как самостоятельной фазы не происходит. Известно, что для высокочистого прозрачного, так и непрозрачного кварцевого стекла с умеренным содержанием примесей при повышенных температурах характерно образование кристобалита. По-видимому, это можно объяснить тем, что кварцевое стекло (или плавленый кварц) характеризуется кристобалитовой структурой и поэтому для образования зародышей кристобалита

требуется меньшая перестройка его структуры. (Хотелось бы отметить, что высокотемпературный α -кристобалит при охлаждении до 300 °С превращается в низкотемпературный β -кристобалит. Этот процесс сопровождается существенным изменением плотности, а соответственно и резким ростом теплового расширения в весьма узком интервале температур. Как правило кристобалит, образовавшийся в процессе обжига возникает как фаза, кристаллизующаяся на поверхности зерен, и представляет собой единое целое с частицами стекла.

Важное свойство – изменение плотности и объема при полиморфных превращениях SiO_2 . При переходе от низкотемпературных разновидностей SiO_2 к высокотемпературным, плотность уменьшается, а удельный объем увеличивается. Объемные изменения кварца (расширение при нагревании, сжатие при охлаждении) могут достигать значительных величин (до 15%) и служить причиной разрушения материала при температурном выветривании.

В небольшом количестве обнаружен нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al},\text{SiO}_4)_4$. Интересно, что минерал нефелин содержит в своем составе достаточное количество воды, что делает его непохожим на остальные минералы. Его плотность ниже, чем у диопсида и достигает 2,60-2,65 г/см³. Указанный в формуле теоретический состав меняется в зависимости от внешних условий (условий образования), при медленном охлаждении кристаллы мутнеют, при быстром – остаются прозрачными. Химический состав, вес. % : оксид натрия (Na_2O) около 13—16, оксид алюминия (Al_2O_3) 32—33, оксид кремния (SiO_2) 43,5—45, кроме того, оксид калия (K_2O) 5,5—6, оксид кальция (CaO) 0,5—1,8. Часто содержит избыток SiO_2 . Этот минерал может включать небольшое количество Fe_2O_3 до 4 вес. %, CaO до 1 вес.%. При повышении температуры нефелин становится более натровым, поскольку происходит перераспределение К в пользу другого соединения.

Термический анализ нулевого образца показал, что наблюдаются небольшие потери массы в диапазоне 20-300 °С и в конечном итоге они достигают 1.5 мас.%. Это может быть связано с потерей поверхностной воды. На кривых ДСК какие-либо экзо и эндоэффекты не наблюдаются. Не видно эффекта, который характерен для процесса стеклования. Только при 750 °С наблюдается размытый эффект,

однако на данном этапе говорить о том, что там происходит довольно проблематично. Возможно, это связано с антрацитом.

Хотелось бы отметить, что исследование микроструктуры стекла показало (согласно данным растровой электронной микроскопии), что образец имеет относительно однородное строение с преобладанием в некоторых участках высоконатриевого стекла, что, по-видимому, связано с довольно большим содержанием Na_2O относительно содержания оксидов других элементов. Как и указано выше, по границам блоков и на внутренних поверхностях пор наблюдаются кристаллы, близкие по составу к пироксенам.

Образец 1, в который наряду с уже упомянутыми добавками вводили Cr_2O_3 образуются фазы диопсида, кварца, кристобалита и нефелина, кристаллизуется эсколаит, что довольно ожидаемо, так как эсколаит – минерал хрома. Образует кристаллы тригональной сингонии, имеет структурный тип корунда (Al_2O_3). Температура плавления равна $2435\text{ }^\circ\text{C}$, плотность довольно высокая – 5.21 г/см^3 . Согласно данным микроскопии данный образец имеет мозаичное строение. Подтверждается наличие фаз диопсида, оксида хрома, SiO_2 , а также оксида железа. Хотелось бы отметить, что в 1 и 2-м образцах плотность стекла должна увеличиваться, так как введение в пеностекло оксида хрома должно привести к повышению плотности за счет образования эсколаита и повышения плотности диопсида.

Данные термогравиметрии показывают такие же потери массы, как и у нулевого образца, наблюдающиеся в температурном диапазоне $20\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ и достигают $2\text{ мас.}\%$. Экзотермический эффект размыт и наблюдается при $625\text{ }^\circ\text{C}$. Возможно данный эффект может быть связан с плавлением какого-то компонента пеностекла или как уже говорилось выше связана с антрацитом.

Второй образец был получен добавлением в основную шихту большего количества оксида хрома (до $0.9\text{ мас.}\%$), что привело к возрастанию количества эсколаитовой фазы до $10\text{ вес.}\%$. Количество диопсида и кварца остается практически неизменным. Данные термического анализа показали, что наблюдаются потери массы – до $2\text{ мас.}\%$ и по-видимому размытый

экзотермический эффект в диапазоне 500-700 °С. Данные микроскопии подтверждают наличие уже описанных выше фаз и мозаичное строение.

Образец 3 имеет более сложный состав и в основную шихту введены следующие компоненты: мел, состоящий из 54.6 % CaO и оксид циркона вводили в количестве 0.3 мас.%. Добавление большого количества оксида кальция приводит к образованию волластонита до 18.вес.% CaSiO₃, а также снижению количества кристобалита, в то время как количества кварца SiO₂ и диопсида остается на том же уровне. По-видимому, часть кристобалита входит в реакцию с CaO и образует волластонит. Хотелось бы отметить, что в состав волластонита может входить железо. Этот минерал кристаллизуется в триклинной сингонии, имеет твердость 4.5 г/см³. И также в природе (что немаловажно) кальцит формируется в ассоциации с диопсидом.

Термическое поведение для данного образца отличается. Потери массы происходят в три этапа. Первые изменения массы фиксируются до 100 °С и достигают 1.32 мас.%, которые, по-видимому, связаны с выходом поверхностной воды. До 500 °С происходят наибольшие потери – 2.35 мас.%. Скачкообразное изменение массы наблюдается от 600 до 700 °С. На кривой ДТА имеется слабовыраженный эндотермический пик при 650 °С. Небольшие эндотермические эффекты в интервале от 500 до 720 °С с потерей от 1,3 до 2,3% массы могут соответствовать разложению мела в образцах с 3 по 8, что сопровождалось удалением углекислого газа (степень потерь массы и эндотермический эффект).

По данным микроскопии представленный образец имеет также мозаичное строение. Присутствуют участки, обогащенные натрием.

Образец 4. В шихту данного состава наряду с другими компонентами добавляли мел и ZrO₂. В итоге по данным метода Ритвельда образовалось большое количество волластонита, количество которого в два раза превышает количество в образце 3-го состава. Довольно резко уменьшается количество кристобалита (почти в 7 раз) по сравнению с образцом эталоном (нулевой образец). Также уменьшается количество кварца и нефелина. По данным микроскопии (на уровне чувствительности анализа до 0.1 мас.%) Zr не обнаружен. Указано, что

присутствует волластонит и диопсид. По данным анализа, в силикатных фазах присутствуют Ca Mg. В качестве примесной фазы встречается циркон и железо. Данные термического анализа схожи с третьим образцом. До 1 мас.% потери наблюдаются при 500 °С. После 600 °С потери массы носят скачкообразный характер и достигают 2 мас.%. Окончание потери массы совпадает с максимумом экзотермического пика при 713 °С.

Образец 5 с добавлением мела и MgO привело к образованию небольшого количества волластонита, а также меньшего количества кристобалита. По-видимому, введение MgO поспособствовало образованию большего количества диопсида и нефелина. Экзотермический пик наблюдается на кривой ДТА при 690 °С. Характер кривой ТГ такой же, как и у предыдущего образца. Общая потери массы достигает 3.5 мас.%. Fe неравномерно входит в силикаты и по-видимому находится в качестве магнетита.

Образец 6. Количество мела по сравнению с 5-м образцом возросло в 3 раза. Количество MgO осталось на том же уровне. Основными закристаллизованными фазами оказались волластонит и диопсид. Количество нефелина во всех образцах с содержанием мела практически не меняется.

Образец 7 Количество мела соотносится с образцами 3 и 5 (1.7 мас.%) и 0.3 Cr₂O₃. При этом формируется небольшое количества волластонита и основной фазой, как и во всех образцах является пироксен.

Образцы 4, 6 и 8 содержат большее количества мела чем составы 3, 5 и 7 и соответственно в них кристаллизуется большое количество волластонита (до 30 мас%). Интересно что все образцы, содержащие мел в качестве добавки, формируются наименьшее количества кристобалита (максимум до 4 мас.% в 5-м образце). Также в них формируется меньшее количество пироксена. В образцах с содержанием мела -4.3 мас.% количества пироксена не превышает 54 мас.%.

Образец 8. Содержит по сравнению с 7 образцом большее количества мела и в связи с этим образуется и большее количества волластонита, эсколаита при этом формируется меньшее количество.

Показано, что образец нулевого состава содержит наибольшее количество аморфной фазы наименьшее количество кристаллической фазы и самой низкой пористостью. Возможно это связано с тем, что в образец этого состава не добавляли модификаторов в виде ZrO_2 , MgO , Cr_2O_3 . Наименьшее количество аморфной фазы содержится в образце №2, в который было добавлено максимальное количество (до 0.9 мас.%) Cr_2O_3 , которое поспособствовало стабилизации различных кристаллических фаз, обладает сравнительно низкой пористостью (относительно других образцов) и довольно высокой плотностью.

Образцы 3-6, без содержания оксида хрома, но с добавлением ZrO_2 и мела содержат относительно низкое содержание кристаллической фазы (около 2.5 %), аморфная фаза -25-30 %. Примерно такие же значения характерны и для образцов с MgO вместо ZrO_2 .

Также наименьшее количество кристаллической фазы наблюдается в образце №7 (его значения близки к значениям нулевого образца).

Седьмой образец содержит в качестве добавки небольшое количество мела и Cr_2O_3 . При этом количество аморфной фазы остается на уровне 3-6 образцов.

Если говорить о плотности и теплопроводности, то наибольшими значениями этих характеристик обладают образец №1, содержащий довольно большое количество пироксена, кристобалита, эсколаита и кварца (рисунок 4.2).

Наименьшими значениями теплопроводности и плотности обладают образцы, в которые добавляли мел и в котором наблюдалась кристаллизация волластонита 5-го состава. Плотность образцов №№ 5, 7, 3, 4, 6, 8 практически не меняется в зависимости от добавок (ZrO_2 , MgO , Cr_2O_3).

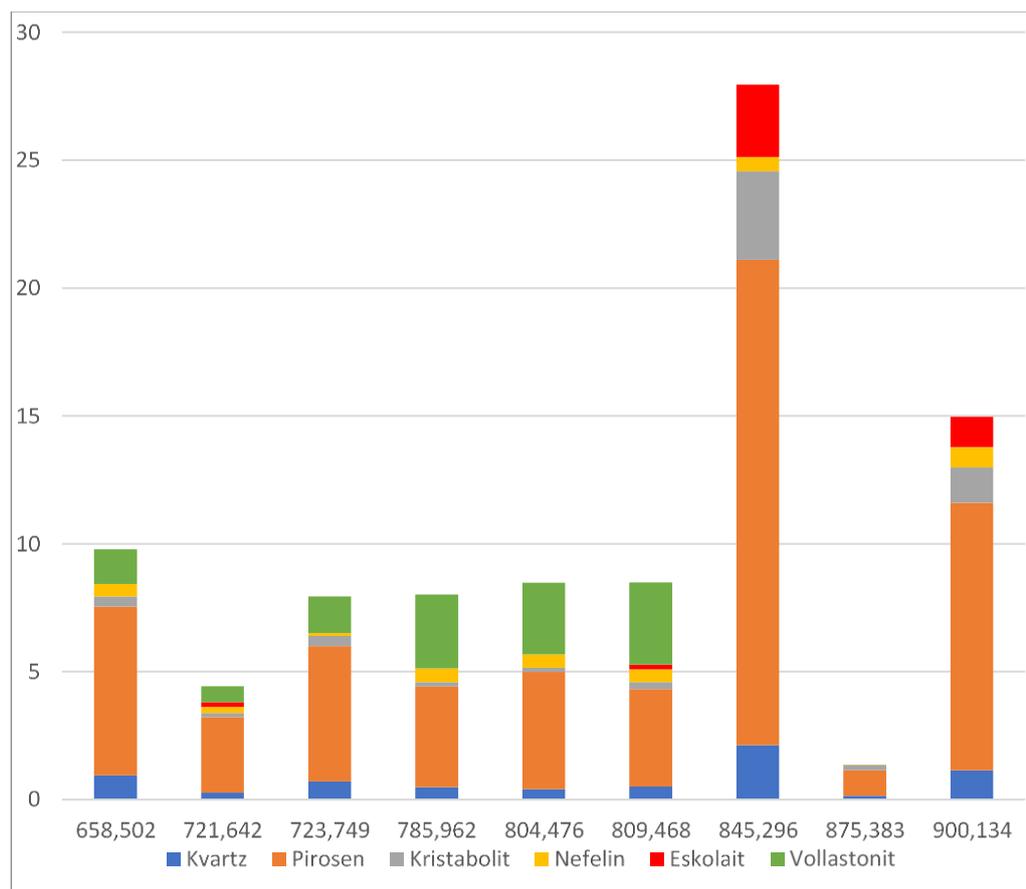


Рисунок 4.2 – Распределение количества кристаллических фаз от плотности

Таким образом, выявленные закономерности могут служить основой для оптимизации разработки новых составов пеностекла, что обладает потенциалом для улучшения их механических и термических свойств.

4.2 Исследование пространственной макро- и микроструктуры пеностекла

Синтезированные образцы пеностекла в количестве 9 шт., отобранные для дальнейшего исследования и сравнительной оценки (см. таблицу 3.16), изучены с использованием микротомографического анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа.

Первым методом, который был использован, стал микротомографический анализ. Этот метод позволяет получить трехмерные изображения внутренней структуры образцов с высоким разрешением, что дает возможность визуально оценить распределение пор и их размеры. Микротомография помогает в выявлении

дефектов, неоднородностей и в целом характеризует пористость материала, что критично для оценки его теплоизоляционных свойств.

Растровая электронная микроскопия позволяет детально рассмотреть поверхность образцов на микроскопическом уровне. Этот метод дает информацию о морфологии, текстуре и форме отдельных частиц пеностекла, что напрямую влияет на его механические свойства. Метод позволяет анализировать изображения, которые могут предоставить информацию о возможных микротрещинах и недостатках, что может повлиять на долговечность материала.

Энергодисперсионный микроанализ предоставляет качественный и количественный анализ элементов, входящих в состав образцов. Это позволяет определить химический состав и выявить соотношение различных компонентов, что важно для понимания того, как именно состав влияет на характеристики пеностекла, такие как прочность и стабильность при высоких температурах.

4.2.1 Микротомографический анализ образцов пеностекла

Для микротомографического анализа предоставлено 9 образцов пеностекла кубической формы с размерами по ребру около 1 см. Результаты анализа приведены на рисунке 4.3 на примере образца 5. Результаты для иных образцов представлены в Приложении В. Сводные значения уровней пористости представлены в таблице 4.2 [200, 201].

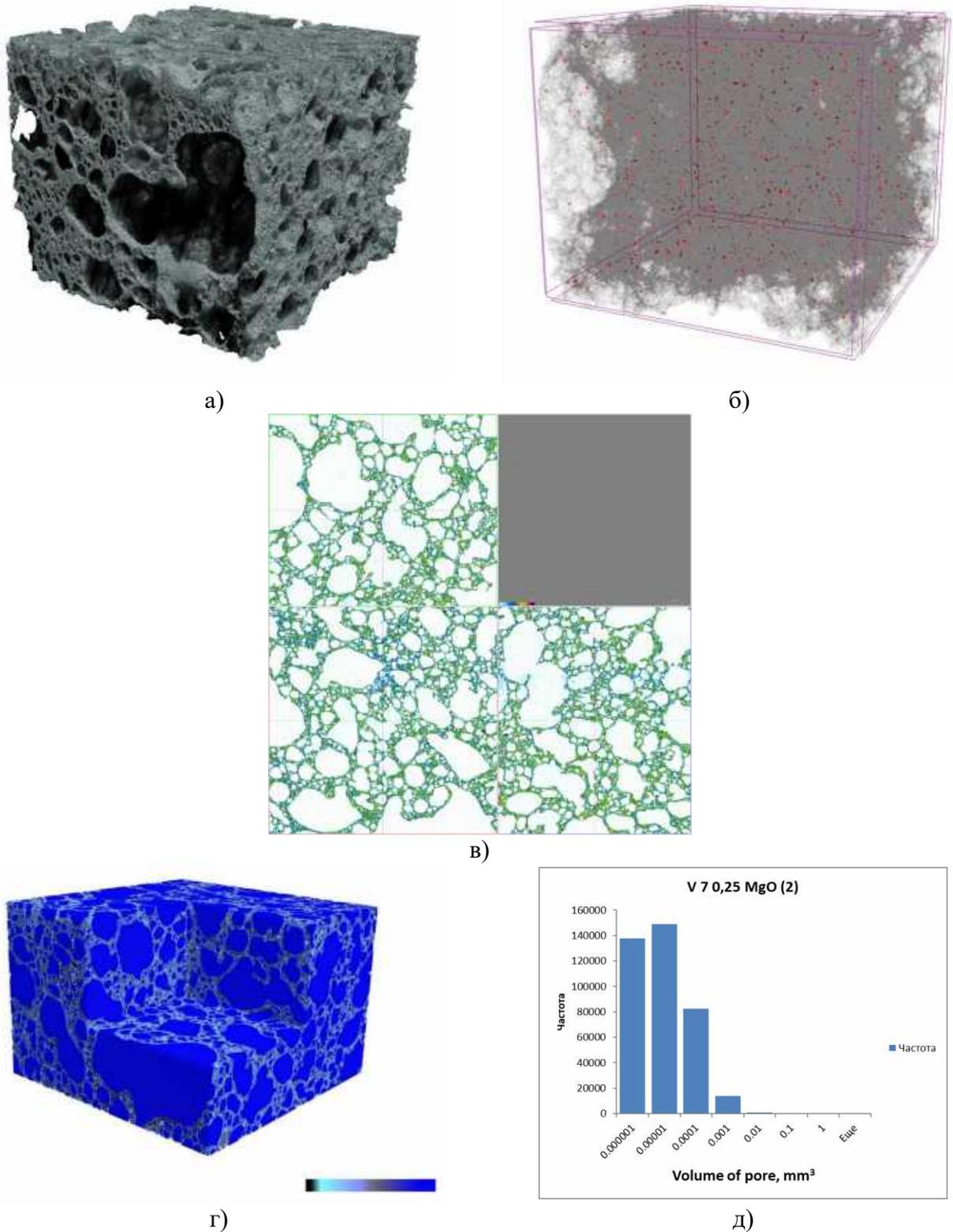


Рисунок 4.3 – Образец 5: а – Визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б – Визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца; в – Визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г– Визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д – Гистограммы распределения объема пор по количеству (частота встречаемости)

Таблица 4.2 – Общая и закрытая пористость

№ образца	Микротомографическая пористость	
	Закрытая, %	Общая, %
0	1,2	56,1
1	0,5	69,9
2	0,5	70,1
3	0,6	72,6
4	0,8	68,3
5	1,9	74,9
6	0,7	71,4
7	0,1	77,3
8	0,8	71,1

Для исследованных образцов величина пористости находится в пределах от 56,1% (образец 0) до 74,9% (образец 5). Отметим, что образцы отличаются по распределению пор в пространстве и по соотношению количества пор разного размера. Особенно выделяется образец 5, который, помимо высокой пористости, демонстрирует большее количество пор, объем которых лежит в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ мм³, в отличие от остальных образцов, в которых максимальное количество пор приходится на диапазон 0 – $1 \cdot 10^{-6}$ мм³. В этом же образце отмечено максимальное количество пор с объемом $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ мм³.

При изменении содержания активатора кристаллизации оксида хрома (составы 0, 1, 2) наблюдается тенденция роста общей пористости от 56,1 % до 70,1 %, а закрытая – напротив, снижается от 1,2 % до 0,5 %. Рассмотрим составы, содержащие мел и различные активаторы кристаллизации. Так, при увеличении содержания мела закрытая пористость возрастает в составах, содержащих диоксид циркония от 0,6 % до 0,8 %, и оксид магния от 0,1 % до 0,8 %. При увеличении содержания мела в образцах 5 и 6 значение закрытой пористости снижается более, чем в два раза (от 1,9% до 0,7% соответственно). Присутствие мела в образцах дает более высокое значение пористости по сравнению с образцами без мела. Общая пористость снижается во всех составах, содержащих активаторы кристаллизации, при увеличении количества мела.

Анализ гистограмм распределения объема пор по количеству (частоте встречаемости) (рисунки 4.2 д, В.1 д-В.9 д) выявил следующие закономерности: в составах 0, 1, 2 количество пор размером $1 \cdot 10^{-6}$ мм³ увеличивается по мере

появления и возрастания оксида хрома в составе материала, количество пор размером $1 \cdot 10^{-5}$ мм³ незначительно снижается, а поры размером $1 \cdot 10^{-4}$ мм³ растут по частоте встречаемости при появлении оксида хрома, а при увеличении его на 0,25 % остаются неизменными. При рассмотрении результатов анализа материалов, содержащих мел и активаторы кристаллизации (оксид хрома, диоксид циркония, оксид магния) при увеличении содержания мела обнаружено следующее: количество пор размером $1 \cdot 10^{-6}$ мм³ снижается у составов с диоксидом циркония и оксидом хрома, в составах с оксидом магния напротив, их количество растет. Частота встречаемости пор размером $1 \cdot 10^{-5}$ мм³ снижается в составах с оксидом магния и оксидом хрома, а в присутствие диоксида циркония их количество увеличивается. Общая тенденция снижения частоты встречаемости пор размером $1 \cdot 10^{-4}$ мм³ наблюдается во всех вышеуказанных составах, содержащих активаторы кристаллизации [202].

Выполненные микротомографические исследования позволяют заключить, что все рассмотренные образцы обладают равномерно распределенной пористостью по объему, имеют кристаллические включения в аморфной матрице материала, расположенные в матрице равномерно, преобладают поры нанометрового объема, межпоровые перегородки имеют толщину в диапазоне десятков нм.

Результаты исследования модификаций микроструктуры пеностекла, в том числе фазовый (качественный и количественный) состав, пространственная макро- и микроструктура, показали образование различной доли кристаллических фаз в аморфном каркасе пеностекла. Показан механизм объемной кристаллизации стекла, характеризующийся химической дифференциацией стекла, обуславливающий неоднородность его структуры. В роли центров кристаллизации выступали как имеющиеся в сырьевых компонентах кристаллические фазы (в ЗШС), так и введенные дополнительно активаторы кристаллизации (оксид хрома, диоксид циркония, оксид магния). Для формирования дополнительных кристаллических фаз и равномерной пористой структуры введены технический мел как источник кальция [203].

4.2.2 Исследование микроструктуры с применением растровой электронной микроскопии энергодисперсионного микроанализа

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift (ADD)). Иллюстративные материалы представлены в Приложении Г.

Образец 0: стеклофаза имеет относительно однородное строение с преобладанием высоконатриевого стекла (рисунок Г.1, участок 1) при подчиненной роли «блоков» более низконатриевого богатого алюминием (рисунок Г.1, участок 2). Присутствуют участки, обогащенные железом (рисунок Г.2, участок 2) или легкими элементами (рисунок Г.2, участок 1, рисунок Г.3, анализ 2).

По границам «блоков» стекла и на внутренних поверхностях пор наблюдаются кристаллы по составу близкие к пироксенам (рисунок Г.4-Г.7), оксидов железа (рисунок Г.6), кремнезема (рисунок Г.8).

Таблица 4.3 – Вариации состава «блоков» стеклофазы. Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итог
1	12.77	3.59	1.73	69.35	1.11	8.39	0.05	1.06	98.04
2	7.40	1.41	21.76	61.14	2.42	0.08	1.01	4.15	99.37

В результате анализа таблицы 4.3, отражающей вариации состава стеклофазы, можно выявить несколько закономерностей и взаимосвязей между компонентами. Во-первых, необходимо отметить, что в обоих участках существенно преобладает содержание SiO₂, что подтверждает его ключевую роль в формировании стеклообразующей матрицы, обеспечивающей прочность и устойчивость материала. Во-вторых, наблюдается значительное снижение содержания Na₂O и CaO на втором участке по сравнению с первым, что может указывать на различные технологии производства или особенности используемого сырья. Кроме того, следует выделить резкое увеличение концентрации Al₂O₃ на втором участке, что может способствовать повышению вязкости стекла и его термической устойчивости, что является важным фактором для применения в

качестве теплоизоляции. Наконец, содержание переходных металлов, таких как TiO_2 и FeO , остается невысоким, что способствует повышению прозрачности стеклянных изделий. Таким образом, анализ количественного состава стеклофазы показывает однородность в итоговых значениях, что свидетельствует о высоком качестве стекломатериала и его потенциальной применимости в различных отраслях.

Таблица 4.4 – Участки, обогащенные железом и легкими элементами (рисунок Г.2). Количественный состав

Участок	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	K_2O	CaO	TiO_2	FeO	Итог
1	7.17	0.74	33.48	50.30	0.98	0.13	2.23	0.31	0.69	0.57	96.60
2	7.84	1.89	21.01	59.66			2.08	1.03	1.00	10.69	105.20

Таблица 4.5 – Вариации состава «блоков» стеклофазы (рисунок Г.3). Количественный состав

Участок	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	FeO	Итог
1	10.75	3.71	1.58	69.82	0.25	1.24	9.92	0.21	0.28	1.05	98.81
2	12.40	1.28	14.66	60.83		1.88	3.28	0.56		2.57	97.48

Таблица 4.6 – Фаза пироксенового состава (рисунок Г.4). Количественный состав

Участок	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	FeO	Итог
1	3.21	8.93	2.28	55.27	0.33	23.24	0.55	0.57	3.85	98.23

Таблица 4.7 – Фаза пироксенового состава (рисунок Г.5). Количественный состав

Участок	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	FeO	Итог
1	2.19	13.30	0.86	53.47	20.63	0.52	0.49	7.57	99.04

Таблица 4.8 – Фаза оксида железа (1) и пироксенового состава (2) (рисунок Г.6). Количественный состав

Участок	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	FeO	Итог
1	3.35	0.74	4.79	9.26	0.27	0.73			79.00	98.14
2	2.73	12.79	1.47	52.60	0.22	19.82	0.38	0.38	8.75	99.14

Таблица 4.9 – Фаза пироксенового состава (рисунок Г.7). Количественный состав

Участок	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Cr_2O_3	FeO	Итог
1	3.26	9.59	1.81	52.09	0.37	17.00	0.53	11.37	96.02

Образец 1: стеклофаза имеет мозаичное («блоковое») строение, проявленное в наличии отчетливо выраженных блоков (рисунок Г.9- Г.10).

Силикатные фазы соответствуют по составу пироксенам с вариациями состава (рисунок Г.11- Г.13).

Отмечаются фазы ферросилиция (рисунок Г.14), оксида хрома (рисунок Г.15), антрацита, кремнезема (рисунок Г.16), оксиды железа (рисунок Г.17).

Присутствуют хлориды натрия, сульфаты натрия и кальция (рисунок Г.18).

Таблица 4.10 – Строение и состава стекломассы с выраженным мозаичным строением (рисунок Г.9). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	4.68	1.65	20.14	58.05	1.62	1.57	1.13		6.48	95.32
2	10.99	3.46	1.74	69.07	1.23	10.00	0.15	0.24	1.06	97.95
3	6.20	1.30	26.11	54.86	2.10	0.57	0.97	0.10	3.46	95.68

Таблица 4.11 – Строение и состава стекломассы с выраженным мозаичным строением (рисунок Г.10). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	2.13	1.72	21.27	56.19	2.07	3.15	0.92	0.05	8.00	95.51
2	10.34	3.38	1.52	69.12	1.16	10.86	0.16	0.29	0.66	97.48

Таблица 4.12 – Строение и состава стекломассы с выраженным мозаичным строением. Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	11.53	3.13	1.59	67.94	1.21	9.63	0.07	0.21	0.64	95.95
2	6.83	1.46	20.40	55.65	1.97	0.82	0.87		7.94	95.93

Таблица 4.13 – Строение и состава стекломассы с выраженным мозаичным строением. Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	10.40	3.59	1.73	68.98	1.25	9.96		0.31	0.92	97.14
2	3.59	1.87	25.01	57.77	1.55	2.32	1.00		2.40	95.53

Таблица 4.14 – Строение и состава стекломассы с выраженным мозаичным строением. Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	10.27	3.08	1.44	68.25	1.22	9.03		0.35	1.08	94.74
2	7.01	1.45	20.54	56.43	2.28		1.00		5.96	94.68

Таблица 4.15 – Строение и состава стекломассы с выраженным мозаичным строением. Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	10.42	3.33	1.55	67.20	1.18	9.89		0.74	1.16	95.47
2	10.85	2.89	2.30	65.69	1.24	9.17			1.35	93.49
3	6.18	1.59	19.62	56.20	1.87	0.85	0.81		8.54	95.65

Таблица 4.16 – Фазы пироксенового состава (рисунок Г.11). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	3.12	12.84	0.96	56.68	0.25	19.68	0.43	0.55	5.22	99.74

Таблица 4.17 – Фазы пироксенового состава (рисунок Г.12). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	3.09	7.17	0.88	57.62	0.28	15.46	2.38	11.72	98.60

Таблица 4.18 – Фазы пироксенового состава (1) и соединений железа, видимо, оксидов (2) (рисунок Г.13). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	3.22	8.64	3.08	52.17	0.27	18.06	0.61	0.60	8.35	95.00

Таблица 4.19 – Оксид железа в стекле (рисунок Г.17). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итого
1	7.40	0.88	24.34	32.71	1.35	0.36	33.56	100.62

Образец 2: стеклофаза характеризуется блоковым строением с примерно одинаковой площадью блоков разного состава (рисунок Г.19 – Г.24), основную площадь занимают высоконатриевые участки. Развитие между «блоками» зон с мелкими «блоками» разного состава не характерно. По границам блоков развиты микрофазы силикатов. Отмечаются небольшие по площади участки, обогащенные легкими элементами (рисунок Г.24, участок 1).

Присутствуют фазы пироксенового состава (рисунок Г.25, Г.26), ферросилиций (рисунок Г.27), оксиды хрома (рисунок Г.28, Г.29), оксиды железа (предположительно магнетит) (рисунок Г.30-Г.31), частицы углеродного состава (рисунок Г.32).

Таблица 4.20 – Вариации состава участков стеклофазы (рисунок Г.19). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	11.70	3.38	1.65	70.41	1.16	9.37	0.03	0.35	1.32	99.38
2	6.46	1.48	21.17	57.89	1.86	1.13	0.89	0.08	8.40	99.37

Таблица 4.21 – Вариации состава участков стеклофазы (рисунок Г.20). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	12.14	3.48	1.68	71.08	1.16	10.28	0.10	0.33	0.61	100.87
2	11.75	3.68	1.88	70.79	1.22	9.51	0.04	0.26	0.88	100.00

Таблица 4.22 – Вариации состава участков стеклофазы (рисунок Г.21). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	6.65	1.55	23.04	56.58	1.69	1.58	0.97	0.08	8.42	100.56
2	10.89	3.80	1.69	70.47	1.21	11.08	0.14	0.32	0.95	100.55

Таблица 4.23 – Вариации состава участков стеклофазы (рисунок Г.22). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	11.51	3.65	2.08	70.93	1.31	8.66	0.36	1.27	99.77
2	11.99	3.38	1.77	70.64	1.24	8.85	0.25	1.29	99.42

Таблица 4.24 – Вариации состава участков стеклофазы (рисунок Г.23). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итого
1	6.65	1.42	21.97	56.87	1.86	0.92	0.86	8.88	99.43
2	10.52	3.73	1.69	70.32	1.10	10.98	0.00	0.73	99.08
3	7.20	1.58	22.09	63.15	2.75	0.11	0.91	1.77	99.56

Таблица 4.25 – Количественный состав участков стекла (рисунок Г.24)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	12.17	2.88	2.14	65.32	1.17	9.29	0.14	0.32	1.81	95.24
2	11.20	3.71	1.75	71.00	1.21	9.20	0.13	0.36	1.15	99.72

Таблица 4.26 – Фазы пироксенового состава (рисунок Г.25). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	4.60	9.99	2.72	57.77	0.58	16.58		1.06	6.40	99.70
2	5.40	9.15	4.41	55.70	0.59	15.38	0.70	0.64	7.41	99.37

Таблица 4.27 – Агрегат кристаллов оксида железа (возможно, магнетита) в ассоциации со стеклом (рисунок Г.31). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итого
1	7.21	1.10	12.09	32.53	1.31	0.39	0.34	44.21	99.17

Образец 3: стеклофаза имеет мозаичное («блоковое») строение, проявленное в наличии отчетливо выраженных блоков (десятки – первые сотни мкм в поперечнике) (рисунок Г.33); на некоторых участках наблюдаются относительно крупные «блоки», окруженные более мелким агрегатом стеклофазы (рисунок Г.36). Между «блоками» отмечаются фазы кремнезема (рисунок Г.34, Г.42). Присутствуют участки относительно обогащенные натрием (рисунок Г.37, Г.38).

Фазы силикатного состава приурочены к границам «блоков», либо насыщают участки относительно высоконатриевого стекла (рисунок Г.39), по составу близки к пироксенам (рисунок Г.40, Г.41).

Таблица 4.28 – Вариации состава «блоков» стеклофазы (рисунок Г.33). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итог
1	5.93	1.46	21.25	57.04	2.10	0.40	0.85	7.11	96.15
2	11.28	2.72	1.56	67.02	1.11	8.63	0.12	2.09	94.53
3	11.66	0.67	22.23	59.58	2.35	0.34	0.82	2.70	100.34
4	11.83	0.86	21.28	57.16	2.40	0.59	1.00	3.88	99.02

Таблица 4.29 – Частица кремнеземового состава между «блоками» стеклофазы (рисунок Г.34). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итог
1	11.25	3.34	1.52	68.70	1.21	8.79	1.32	96.12

Таблица 4.30 – Количественный состав стеклофазы (рисунок Г.35)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итог
1	3.90	1.67	19.87	58.89	2.61	0.06	0.88	8.55	96.43

Таблица 4.31 – Количественный состав крупного «блока» стеклофазы (1), погруженного в мелкоблоковую массу стеклофазы (рисунок Г.36)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итог
1	4.06	1.58	21.28	58.58	1.95	1.32	1.08	6.55	96.40
2	7.06	0.39	22.77	60.65	2.91	0.12	0.89	0.93	95.71
3	3.79	3.38	15.84	46.24	0.96	13.01	0.75	9.99	93.96

Таблица 4.32 – Область высоконатриевого стекла (рисунок Г.37). Количественный состав

Спектр	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO
1	13.82	3.60	1.80	70.46	1.17	6.91			0.72
2	11.99	3.48	1.67	70.10	1.22	9.22	0.13	0.19	1.07
3	9.93	1.07	21.56	58.31	2.51	0.21	0.87	0.00	4.68

Таблица 4.33 – Область высоконатриевого стекла (рисунок Г.38). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итог
1	12.06	3.38	1.58	69.84	1.17	9.30	0.63	97.96

Таблица 4.34 – Стеклофаза (1, 2) и фазы пироксенового состава (3). Количественный состав (рисунок Г.39)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	9.21	0.85	21.63	59.08	2.64	0.04	0.89		3.76	98.10
2	12.12	3.31	1.78	70.45	1.29	8.61	0.00		1.03	98.60
3	4.34	8.67	1.96	60.81	0.60	16.33	0.15	0.37	4.48	97.70

Таблица 4.35 – Фаза пироксенового состава. Количественный состав (рисунок Г.41)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	2.43	9.40	1.64	55.67	0.77	18.41	0.24	0.53	5.33	94.41

Таблица 4.36 – Количественный состав стеклофазы, содержащей циркон (рисунок Г.43)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итого
1	11.45	2.94	2.33	67.73	1.26	7.67	1.76	95.14

Образец 4: стеклофаза имеет мозаичное («блоковое») строение, более крупные блоки относительно обеднены натрием (рисунок Г.45, Г.46, Г.47 и др.). В составе стекла Zr (на уровне чувствительности анализа порядка 0.1 мас%) не идентифицирован.

В стекле присутствуют силикаты: преимущественно кальциевого состава, возможно волластонит (предположительно), и близкого к пироксенам состава (рисунок Г.49-Г.55). При этом по данным элементного картирования выявляется тенденция к отдельному накоплению в силикатных фазах магния и кальция (рисунок Г.48), что не исключает широкого состава пироксеновых минералов.

Часто встречающиеся примесные фазы – циркон (рисунок Г.56, Г.57), ферросилиций (рисунок Г.58) и очень мелкие фазы оксида железа.

Таблица 4.37 – Строение и состава стекломассы с выраженным мозаичным строением (рисунок Г.45). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	6.23	1.39	21.16	51.75	1.87	0.58	1.19		8.32	92.49
2	11.38	2.99	1.77	67.34	1.36	6.25		0.30	1.73	93.13
3	11.58	0.46	19.34	53.93	2.28	0.82	0.99		2.27	91.68

Таблица 4.38 – Строение и состава стекломассы с выраженным мозаичным строением (рисунок Г.46). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	3.84	1.53	20.52	56.18	1.87	0.81	1.25		8.76	94.76
2	6.38	1.17	21.57	54.77	2.30		1.18		5.10	92.47
3	8.73	3.25	1.66	67.69	1.16	8.75	0.10	0.41	2.08	93.84

Таблица 4.39 – Участки обогащенного натрием стекла и стекла, насыщенного легкими элементами (рисунок Г.47). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итого
1	10.72	1.90	5.66	64.29	1.10	7.59	0.15	3.08	94.49
2	6.68	2.53	1.89	58.93	1.12	8.00	0.19	1.79	81.14

Таблица 4.40 – Состав стекла в зоне между «блоками» (рисунок Г.48). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итого
1	9.53	2.67	2.86	67.76	1.20	8.16	0.06	2.26	94.50

Таблица 4.41 – Состав стекла в зоне между «блоками» (рисунок Г.49). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итого
1	1.52	1.45	1.29	50.21	0.26	41.44	0.01	1.22	97.40
2	1.31	2.68	1.40	48.59	0.00	40.99	0.20	1.76	96.94

Таблица 4.42 – Состав силикатных фаз разного состава и вмещающего стекла (рисунок Г.50). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	4.93	12.43	2.15	58.46	0.53	16.90	0.47	0.71	2.82	99.40
2	5.08	5.96	8.45	52.54	1.09	12.52	0.81		11.40	97.86
3	10.18	0.70	18.13	58.44	2.60	1.06	0.87		2.38	94.36

Таблица 4.43 – Состав пироксена (рисунок Г.51). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	4.02	10.35	2.37	52.94	0.36	19.01	0.61	0.37	8.32	98.36

Таблица 4.44 – Состав кальциевого силиката (рисунок Г.52). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итого
1	2.42	1.67	0.70	49.77	0.22	38.63	0.61	94.01

Таблица 4.45 – Состав кальциевого силиката (рисунок Г.53). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итого
1	2.27	1.36	1.63	53.14	0.50	34.55	0.93	94.38

Таблица 4.46 – Состав кальциевого силиката (рисунок Г.54). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итого
1	5.08	1.24	1.58	54.79	0.68	25.85	1.07	90.30

Образец 5: стеклофаза имеет мозаичное («блоковое») строение, проявленное в наличии отчетливо выраженных блоков (первые сотни мкм в поперечнике) (рисунок Г.59, Г.60), «цементированных» отличающейся по составу стекловатой массой (рисунок Г.62; Г.59, участок 1). Соотношение между количеством «блоков» значительно варьирует на разных участках образцах (визуально площадь блоков можно оценить как близкое к 70 %). В пределах блоков вариации состава незначительны (резкие различия в содержания железа объясняются его

неравномерным вхождением в оксидные соединения (рисунок Г.60). В составе «цементирующей» блоки массы вариации состава весьма значительны (рисунок Г.61, Г.62).

Микрофазы представлены силикатами (рисунок Г.63 и др.), оксидами железа, фазами кремнезема, редко – силикатами (вероятно) титана (рисунок Г.65, участок 3). Сосредоточены преимущественно на границах мозаичных блоков и на поверхности внутренних частей пор. Среди силикатов выделяются по составу две группы: 1) близкие по составу к пироксенам диопсид – геденбергитового ряда (рисунок Г.65, Г.66), и 2) Mg-Ca-силикаты близкого к волластониту состава (рисунок Г.64). Мелкие зерна всегда находятся в тесном срастании со стеклофазной, что отражается в результатах микроанализа. Для интенсификации на уровне группы необходимы пересчеты на кристаллоструктурные формулы или/и результаты рентгенофазового анализа.

Оксиды железа по составу близки магнетиту и близким к нему хромшпинелидам. В виде единичных микронных фаз отмечено железо в неокисленной форме (рисунок Г.67).

Кристаллы и агрегаты SiO_2 (рисунок Г.68, Г.62) отмечаются преимущественно в зонах между блоками мозаичной стеклофазы.

Таблица 4.47 – Вариации состава участков стеклофазы. Количественный состав (рисунок Г.59)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	12.10	3.00	2.12	66.09	-	-	1.21	8.47	0.07	0.32	2.13	95.51
2	4.66	1.29	23.39	55.68	-	-	1.35	1.91	1.10	-	8.80	98.17
3	5.67	1.49	5.43	44.43	1.49	0.10	1.24	4.79	0.22	0.15	0.71	65.72

Таблица 4.48 – Пример обычного строения стеклофазы (рисунок Г.60). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	4.26	1.69	19.89	57.70	1.50	1.96	1.00	-	7.68	95.68
2	5.29	1.40	27.89	58.32	2.15	0.51	0.88	0.03	0.38	96.85

Таблица 4.49 – Вариации состава стеклофазы (рисунок Г.61). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	8.75	2.00	2.33	72.41	1.38	5.79	0.20	0.30	3.33	96.48
2	7.87	1.79	20.31	51.64	2.68	0.20	0.40		9.62	94.51
3	5.89	1.92	21.73	55.59	2.64	0.12	1.07		8.51	97.48
4	3.38	8.94	3.50	54.47	0.59	16.85	0.50	0.42	8.71	97.36

Таблица 4.50 – Вариации состава в зоне между «блоками» (рисунок Г.62). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	11.06	3.18	1.49	69.24	1.07	9.97	0.01	0.32	0.81	97.15
2	8.34	0.38	13.31	54.42	2.20	0.41	0.57	-	16.64	96.27
3	6.71	0.65	28.03	53.94	2.15	0.12	1.19	-	3.24	96.03

Таблица 4.51 – Пример участка, насыщенного Fe-Са-силикатами (рисунок Г.63). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Итого
1	1.31	2.10	19.64	30.51	0.18	28.29	0.63	0.09	0.20	13.07	96.01
2	11.74	1.36	11.51	62.37	1.96	4.36	0.50	0.07		0.78	94.65

Таблица 4.52 – Агрегаты Mg-Са-силикатами близкого к волластониту состава (рисунок Г.64). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	0.43	1.58	0.86	53.06	0.15	39.19	0.06	0.43	0.69	96.45
2	0.86	1.41	0.95	54.69	0.17	38.34	0.15	0.00	0.95	97.52

Таблица 4.53 – Типичные фазы (рисунок Г.65). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	1.96	12.38	1.69	55.10	0.22	18.63	0.73	0.58	5.95	97.25
2	2.25	12.07	1.62	55.44	0.35	18.58	0.59	0.43	6.04	97.37
3	2.86	0.40	5.01	28.98	0.28	9.78	50.41	-	1.13	98.85

Таблица 4.54 – Фазы пироксенового состава (рисунок Г.66). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	1.06	10.72	1.58	55.34	0.18	24.63	0.29	0.52	3.50	97.8
2	1.13	11.69	1.93	59.19	0.22	19.98	0.27	0.32	2.16	96.89

Таблица 4.55 – Fe-Mg-Са силикаты. Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	1.54	9.97	1.09	50.63	22.73	2.71	0.57	6.96	96.19
2	1.31	12.83	1.15	51.80	22.01	0.72	0.49	5.41	95.73

Таблица 4.56 – Са-силикаты в стекловатой массе. Количественный состав

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	2.57	1.64	1.97	51.40	0.49	0.37	35.24	0.11	0.31	1.64	95.74
2	1.71	16.92	1.01	53.72		0.15	21.26	0.30	0.25	1.53	96.84
3	8.96	0.73	20.43	58.81		2.83	0.27	1.09	0.08	2.04	95.24

Таблица 4.57 – Агрегат оксидов железа с тонкими включениями стеклофазы (рисунок Г.67). Количественный состав

Участок	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итого
1	4.88	5.35	23.11	0.79	0.50	60.41	95.04

Образец 6: вариации состава стеклофазы приведены на рисунок Г.69-Г.72. Наиболее существенные вариации отмечаются на участках между «блоками» (рисунок Г.73). Среди стекла наблюдаются участки, сложенные карбонатом кальция (рисунок Г.74). В межблоковом пространстве отмечаются агрегаты MgO (или предположительно карбоната магния) (обычно ассоциирует с микрофазами пироксенового состава), пироксены Fe-Mg-Ca группы (расчет кристаллохимической формулы по результатам анализа рисунка Г.86, участок 1 – $\{Na_{0.039}Ca_{0.859}Mg_{0.120}\}_{1.0}[Mg_{0.939}Fe^{3+}_{0.050}Al^{VI}_{0.011}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.023}Si_{1.977})_{2.0}O_6$) (рисунок Г.75, Г.76), фазы волластонитового состава (расчет кристаллохимической формулы по результатам анализа рисунок Г.93: $\{Na_{0.099}Ca_{1.768}\}_{1.9}[Mg_{0.077}Cr_{0.011}Fe^{3+}_{0.083}Al^{VI}_{0.021}]_{0.2}(Al^{IV}_{0.016}Si_{1.984})_{2.0}O_6$) (рисунок Г.93– Г.95), SiO₂ (рисунок Г.77) Отмечается присутствие магнетита (рисунок Г.79), оксидов железа (рисунок Г.78), агрегаты карбоната кальция среди массы стекла (рисунок Г.75), зерен ферросилиция (рисунок Г.80), мелких фаз, близких к самородному или слабоокисленному железу (рисунок Г.81).

Таблица 4.58 – Вариации состава «блоков» мозаичной массы стекла (рисунок Г.69). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Итого
1	7.13	2.10	23.10	50.39	2.21	0.69	1.02		5.78	92.42
2	4.47	1.57	21.01	60.36	2.22	1.98	0.47	0.09	0.54	92.70
3	4.84	1.56	19.46	54.53	1.81	0.97	1.04		8.77	92.97
4	6.14	1.24	22.99	55.99	2.31	0.53	1.00		6.13	96.33

Таблица 4.59 – Вариации состава стеклофазы (рисунок Г.70). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Итого
1	11.31	2.98	1.54	67.52	1.29	6.98	0.07	0.27		2.59	94.55
2	4.04	1.28	22.40	54.20	1.57	1.72	1.17		0.15	6.79	93.33
3	3.61	0.49	11.04	74.71	1.83	0.16	0.27			1.19	93.30

Таблица 4.60 – Вариации состава стеклофазы (рисунок Г.71). Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Итого
1	7.99	0.72	24.68	55.79	0.16	3.02	0.08	1.00		1.11	94.54
2	5.22	1.98	28.82	47.76		1.68	0.91	1.61	0.09	4.50	92.55
3	6.74	1.34	20.30	54.74		2.49	0.40	1.00		5.61	92.61

Таблица 4.61 – Вариации состава стеклофазы (рисунок Г.72). Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Итого
1	8.53	3.29	1.54	68.42	1.15	8.72	0.08	0.34	0.22	1.13	93.42
2	3.80	1.34	26.95	56.10	1.98	1.32	0.87	0.11		1.92	94.38

Таблица 4.62 – Вариации состава стеклофазы (рисунок Г.73). Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Итого
1	3.55	1.56	19.97	57.61	2.04	0.73	0.97		0.01	5.68	92.11
2	8.83	3.09	1.64	67.74	1.19	10.20	0.12	0.26	0.03	0.53	93.64

Таблица 4.63 – Вариации состава стеклофазы в зонах между относительно крупными «блоками» (рисунок Г.74). Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Итого
1	5.00	1.58	19.25	57.23	2.31	0.64	0.87			7.13	94.01
2	3.70	1.23	23.75	59.59	2.05	1.82	0.33		0.04	1.09	93.59
3	6.05	0.95	20.68	42.29	1.90		1.15			22.93	95.94
4	10.64	3.18	1.64	66.73	1.35	8.39		0.35		1.67	93.94

Таблица 4.64 – Агрегат карбоната кальция среди массы стекла (рисунок Г.75). Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	CaO	FeO	Итого
1	1.20	1.43	0.60	4.36	0.88	1.84	0.11	43.14	0.48	54.04

Таблица 4.65 – Агрегат MgO (или карбоната магния) среди массы стекла, ассоциирующий с микрофазами пироксенового состава (рисунок Г.76). Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	Итого
2	0.55	19.46	0.79	54.21	21.98	1.06	98.06
1	0.75	49.44	0.72	11.70	1.41	0.95	64.97

Таблица 4.66 – Тонкие сростания со стеклом MgO (или предположительно карбоната магния) и микрофаз пироксенового состава. Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	3.06	37.14	2.26	18.73	1.10		0.81	63.09
2	1.05	21.63	0.29	48.05	19.90	0.34	0.84	92.11

Таблица 4.67 – Агрегат SiO₂ в составе зоны между «блоками» стеклофазы разного состава (рисунок Г.77). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Итого
1	11.70	3.27	1.60	67.43	1.31	9.09	0.05	0.40		0.67	95.51
2	3.80	1.66	21.40	57.39	1.50	2.93	1.01	0.12	0.15	2.36	92.33

Таблица 4.68 – Агрегат, обогащенный FeO по периферии стеклофазы. Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Итого
1	2.63	4.09	7.68	45.09	0.38	15.88	0.37	15.95	92.07

Таблица 4.69 – Агрегат, обогащенный FeO по периферии стеклофазы. Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Итого
1	2.59	3.32	12.04	40.52	1.00	10.76	0.64	0.42	17.36	88.65

Таблица 4.70 – Агрегат силикатов кальция (возможно, волластонита). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	1.41	1.26	0.78	48.16	40.06	0.33	0.67	92.67

Таблица 4.71 – Кристаллы силикатов кальция в стекле. Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	3.22	1.78	0.89	53.17	0.44	34.03	0.06	0.33	0.75	94.66

Образец 7. Стекломаassa имеет мозаичное строение, проявленное в наличии отчетливо выраженных блоков (первые сотни мкм в поперечнике) (рисунок Г.82-Г.85) с дифференцированным химическим составом, по границам которых развиты кристаллы кальциевых и железо-магний-кальциевых силикатов (пироксенов и пр.). Между крупными относительно однородными по составу блоками иногда отмечаются зоны шириной до 100 мкм, в которых отмечаются еще более мелкие блоки с менее контрастно различающимся составом (рисунок Г.86); в пределах таких зон нередко наблюдаются округлые выделения стекла, концентрирующего легкие элементы, неопределимые электронно-зондовыми методами (предположительно бора) (рисунок Г.84, участок 3; рисунок Г.86, участок 2). Элементное картирование участка контакта блоков указывает на обедненность граничных зон алюминием, и обогащенность железом, кальцием, магнием, входящими в силикатные фазы (рисунок Г.87); иногда отмечается выделение железа в самостоятельные (предположительно, магнетитовые) микрофазы в ряде

мозаичных блоков (рисунок Г.87, б). Отмечаются участки стеклофазы резко контрастного состава (рисунок Г.88).

Микрофазы представлены силикатами, оксидами железа, оксидами хрома, фазами кремнезема, сульфатами натрия. Сосредоточены преимущественно на границах мозаичных блоков и на поверхности внутренних частей пор (рисунок Г.82.а,б).

Силикаты преимущественно относятся к двум группам по составу (рисунок Г.87–Г.88):

1) близкие по составу к пироксенам диопсид – геденбергитового ряда (рисунок Г.88, участок 1);

2) недиагностированные силикаты с низким отношением CaO/SiO_2 , вероятно, гидросиликаты существенно кальциевого состава (рисунок Г.88, участок 2).

Оксиды железа по составу соответствуют магнетиту и близким к нему хромшпинелидам (рисунок Г.89, Г.90). В виде единичных микронных фаз отмечены соединения железа, близкие к фосфидам.

Отмечаются очень мелкие фазы, видимо, Cr_2O_3 (рисунок Г.86), но из-за малых размеров провести количественные изменения невозможно, они диагностированы по фазовому контрасту в ВЕ и высокому содержанию хрома.

Кристаллы и агрегаты SiO_2 (рисунок Г.91, Г.92) отмечаются преимущественно в зонах между блоками мозаичной стеклофазы [204].

Сульфаты натрия присутствуют в микротрещинах среди стеклофазы (рисунок Г.93, Г.94). Возможно, в ассоциации с ними присутствуют и соединения бора (но их диагностика требует специальных измерений с использованием WDX).

Отвечающие по составу нефелину фазы не выявлены. Также не выявлены фазы, соответствующие волластониту, но их уверенная идентификация в массе кальциевых силикатов – очень непростая задача.

Таблица 4.72 – Состав участков образца V-7 Cr₂O₃, мас.% (рисунок Г.83)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	3.57	1.79	20.03	58.71	1.22	2.39	1.05		8.57	97.33
2	11.44	3.40	1.70	70.24	1.24	10.05	0.02	0.28	0.71	99.06
3	7.88	0.70	22.71	58.24	2.77	0.08	0.99	0.06	3.03	96.46

Таблица 4.73 – Состав участков образца V-7 Cr₂O₃, мас.% (рисунок Г.84)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	2.90	1.88	20.44	57.21		1.74	2.91	0.90		8.51	96.49
2	10.05	2.83	1.92	66.59		1.38	9.18			2.25	94.20
3	3.54	1.28	1.15	44.45	0.14	1.23	5.82	0.19	0.31	2.78	60.89
4	10.91	0.52	20.20	56.15		2.66	1.03	0.99		2.11	94.58

Таблица 4.74 – Состав участков образца V-7 Cr₂O₃, мас.% (рисунок Г.85)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	5.16	1.91	18.42	56.15	1.80	1.11	0.90		11.40	96.86
2	8.99	2.67	1.88	67.05	1.16	9.22	0.22	0.27	1.42	92.89

Таблица 4.75 – Состав участков образца V-7 Cr₂O₃, мас.% (рисунок Г.86)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	10.68	0.69	18.54	55.38	2.04	2.29	0.71	-	3.69	94.00
2	10.57	2.98	1.75	63.71	1.12	8.84	0.13	0.31	1.06	90.47

Таблица 4.76 – Результаты полуколичественного анализа (вероятно включение стекла в область анализа, рисунок Г.87)

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	2.83	10.47	1.32	52.10	0.32	18.37	0.42	0.46	6.02	92.30
2	3.01	2.03	2.33	49.63	0.84	14.93	0.06	0.34	1.66	74.82
3(стеклофаза)	8.33	1.76	3.12	58.05	1.19	7.18	0.30		1.59	81.53

Таблица 4.77 – Количественный состав пироксена.

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	3.13	5.95	0.86	51.51	17.28	0.60	1.00	19.60	99.93

Таблица 4.78 – Агрегат оксидов железа (рисунок Г.89). Количественный состав

Участок	Al ₂ O ₃	FeO	Итого
1	2.13	94.41	96.54

Таблица 4.79 – Агрегат хромшпинелидового состава (рисунок Г.91). Количественный состав. Часть элементов, видимо, связана с микровключениями стекла

Участок	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	Итого
1	5.21	11.93	6.17	0.52	67.79	91.62

Таблица 4.80 – Агрегат кристаллов SiO₂ в стеклофазе. Количественный состав (рисунок Г.92)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Итог
1				99.69				99.69
2 (стеклофаза)	5.02	0.48	5.80	70.07	1.95	0.62	12.10	96.04

Таблица 4.81 – Количественный состав стеклофазы и приуроченного к трещине в нему агрегата сульфатов натрия (3), возможно, с присутствием, возможно, соединений бора (рисунок Г.94)

Участок	B(?)	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Итог
1		5.34	1.31	23.74	58.27	0.12	2.14	0.35	1.03	0.05	6.38	98.75
2		2.73	1.79	22.37	60.48	0.15	1.51	2.97	1.26	0.16	5.06	98.49
3	27.14	9.02	0.40		1.61	17.83	0.31	1.61			0.95	58.86

Образец 8. Стекло однородное, без характерного для других образцов мозаичного строения, насыщенное фазами силикатного состава (и легкими элементами). Силикатные частицы преимущественно пироксенового Fe-Mg-Ca состава (рисунок Г.95, участок 1) или Ca состава (рисунок Г.96, участок 2).

Присутствуют агрегаты карбоната (или предположительно оксида) кальция (рисунок Г.98), частицы ферросилициевого и углеродного (рисунок Г.99).

Таблица 4.82 – Состав стекла и кристаллических силикатных фаз. Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	4.74	1.61	2.18	50.69	0.51	0.49	34.09		0.48	0.77	95.55
2	3.36	9.21	2.38	51.62		0.48	20.96	0.40	0.39	5.17	93.98
3	13.62	0.94	18.32	58.44		2.47	0.93	0.85	0.02	1.00	96.59

Таблица 4.83 – Состав стекла и кристаллических силикатных фаз (рисунок Г.95). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	5.37	8.88	3.28	50.84	0.28	18.26	0.86	0.57	10.15	98.49
2	2.56	1.60	1.99	54.50	0.80	30.87			2.74	95.04

Таблица 4.84 – Состав стекла и кристаллических силикатных фаз (рисунок Г.96). Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	4.59	8.37	3.06	52.40			0.53	22.02	0.69	0.42	7.64	99.73
2	9.99	3.69	1.95	44.15	2.25	8.67	0.67	24.44	0.19	0.06	1.60	97.66
3	12.57	2.38	3.58	65.00			1.85	11.06	0.11	0.43	1.23	98.20

Таблица 4.85 – Состав стекла и кристаллических силикатных фаз. Состав в мас.%

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итог
1	6.38	8.62	2.23	55.76		0.45	22.91	0.36	0.34	1.90	98.93
2	13.84	2.83	5.86	66.06	0.33	1.31	5.33	0.09	0.45	0.68	96.77

Таблица 4.86 – Состав стекла и кристаллических силикатных фаз. Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
2	8.78	1.89	4.61	57.02	0.69	21.26	0.23	0.15	3.64	98.26
1	13.75	0.70	10.36	55.25	1.76	6.74	0.81	0.47	6.30	96.14

Таблица 4.87 – Состав стекла и кристаллических силикатных фаз. Состав в мас. %

Участок	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Итого
1	13.92	2.09	5.61	64.68		0.31	1.33	6.56	0.17		2.16	96.82
2	2.80	7.33	1.38	50.76	0.67		0.43	30.87	0.37	0.32	2.91	97.83

Таблица 4.88 – Состав кристаллических силикатных фаз (тесно ассоциирующими со стеклом) (рисунок Г.97). Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Итого
1	3.62	7.89	2.63	52.21	0.68	18.52	0.47	0.50	7.71	94.23

Таблица 4.89 – Агрегат существенно карбонатного (или оксидного) состава (рисунок Г.98). Состав в мас. %

Участок	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	FeO	Итого
1	6.32	1.51	0.58	3.29	3.99	2.42	0.20	0.23	52.50	0.43	71.47

4.3 Выводы по главе 4

Получены результаты исследования модификаций микроструктуры пеностекла, в том числе пространственная макро- и микроструктура.

На основании полученных результатов микротомографического сканирования, для исследуемых образцов была рассчитана общая и закрытая пористость, гистограммы распределения объема пор по количеству, визуализированы картины распределения вещества, наиболее плотных включений и пор в объеме.

Для исследованных образцов величина пористости находится в пределах от 56,1% (образец 0) до 74,9% (образец 5). Отметим, что образцы отличаются по распределению пор в пространстве и по соотношению количества пор разного размера. Особенно выделяется образец 5, который, помимо высокой пористости, демонстрирует большее количество пор, объем которых лежит в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ мм³, в отличие от остальных образцов, в которых максимальное количество пор приходится на диапазон 0 – $1 \cdot 10^{-6}$ мм³. В этом же образце отмечено максимальное количество пор с объемом $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ мм³.

При изменении содержания активатора кристаллизации оксида хрома (составы 0, 1, 2) наблюдается тенденция роста общей пористости от 56,1 % до 70,1 %, а закрытая – напротив, снижается от 1,2 % до 0,5 %. Рассмотрим составы, содержащие мел и различные активаторы кристаллизации. Так, при увеличении содержания мела закрытая пористость возрастает в составах, содержащих диоксид циркония от 0,6 % до 0,8 %, и оксид магния от 0,1 % до 0,8 %. При увеличении содержания мела в образцах 5 и 6 значение закрытой пористости снижается более, чем в два раза (от 1,9% до 0,7% соответственно). Присутствие мела в образцах дает более высокое значение пористости по сравнению с образцами без мела. Общая пористость снижается во всех составах, содержащих активаторы кристаллизации, при увеличении количества мела.

Анализ гистограмм распределения объема пор по количеству (частоте встречаемости) выявил следующие закономерности: в составах 0, 1, 2 количество пор размером $1 \cdot 10^{-6}$ мм³ увеличивается по мере появления и возрастания оксида хрома в составе материала, количество пор размером $1 \cdot 10^{-5}$ мм³ незначительно снижается, а поры размером $1 \cdot 10^{-4}$ мм³ растут по частоте встречаемости при появлении оксида хрома, а при увеличении его на 0,25 % остаются неизменными. При рассмотрении результатов анализа материалов, содержащих мел и активаторы кристаллизации (оксид хрома, диоксид циркония, оксид магния) при увеличении содержания мела обнаружено следующее: количество пор размером $1 \cdot 10^{-6}$ мм³ снижается у составов с диоксидом циркония и оксидом хрома, в составах с оксидом магния напротив, их количество растет. Частота встречаемости пор размером $1 \cdot 10^{-5}$ мм³ снижается в составах с оксидом магния и оксидом хрома, а в присутствие диоксида циркония их количество увеличивается. Общая тенденция снижения частоты встречаемости пор размером $1 \cdot 10^{-4}$ мм³ наблюдается во всех вышеуказанных составах, содержащих активаторы кристаллизации.

Выполненные микротомографические исследования позволяют заключить, что все рассмотренные образцы обладают равномерно распределенной пористостью по объему, имеют кристаллические включения в аморфной матрице материала, расположенные в матрице равномерно, преобладают поры нанометрового объема, межпоровые перегородки имеют толщину в диапазоне десятков нм.

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов, выполненное с использованием растровой электронной микроскопии с системой энергодисперсионного микроанализа, обеспечило получение информации о фазовой и химической неоднородности материала.

Анализ полученных данных показал, что стекломасса образцов имеет мозаичное строение, проявленное в наличии отчетливо выраженных блоков (первые сотни мкм в поперечном размере) с дифференцированным химическим составом, по границам которых развиты кристаллы. Между крупными относительно однородными по составу блоками отмечаются зоны шириной до 100 мкм, в которых отмечаются еще более мелкие блоки с менее контрастно различающимся составом; в пределах таких зон нередко наблюдаются округлые выделения стекла, концентрирующего легкие элементы, предположительно бора. Определены составы микрофаз, идентифицированы силикаты, также обнаружены и идентифицированы микронные фазы. Также обнаружены кристаллы и агрегаты фаз преимущественно в зонах между блоками мозаичной стеклофазы. Таким образом, изучение строения микроструктуры образцов пеностекла показало наличие кристаллических фаз различного размера и принадлежности, расположенных в аморфной структуре матрицы межпоровых перегородок, что и являлось целью работы на данном этапе.

Результаты исследования модификаций микроструктуры пеностекла, в том числе фазовый (качественный и количественный) состав, пространственная макро- и микроструктура, показали образование различной доли кристаллических фаз в аморфном каркасе материала. Показан механизм объемной кристаллизации стекла, характеризующийся химической дифференциацией стекла, обуславливающий неоднородность его структуры. В роли центров кристаллизации выступали как имеющиеся в сырьевых компонентах кристаллические фазы (в ЗШС), так и введенные дополнительно активаторы кристаллизации (оксид хрома, диоксид циркония, оксид магния). Для формирования дополнительных кристаллических фаз и равномерной пористой структуры введены технический мел как источник кальция.

ГЛАВА 5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕНОСТЕКЛА

5.1 Испытания свойств пеностекла

С целью установления закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки в виде регрессионной модели выполнено следующее.

Испытания свойств ранее полученных девяти серий образцов пеностеклового материала (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки) проведены в соответствии с ГОСТ 7076-99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме», ГОСТ EN 1602-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения кажущейся плотности», ГОСТ 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений (Приложение А)», ГОСТ 17177-94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний», ГОСТ EN 1607-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения прочности при растяжении перпендикулярно к лицевым поверхностям», ГОСТ EN 12430-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения прочности при действии сосредоточенной нагрузки».

Результаты измерений и значения эффективной теплопроводности материалов приведены в таблице 5.1.

Результаты значений плотности, водопоглощения и адсорбционной влажности образцов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.1 – Результаты измерений и значения эффективной теплопроводности образцов пеностеклянного материала.

№ образца	q, Вт/м ² (плотность тепл потока)	$\lambda_{эфф}$, Вт/м К (эффективн теплопроводность)	$\lambda_{средн}$, Вт/м К (средняя эффективная теплопроводность по образцу)	$\lambda_{ср}$, Вт/м К (средняя эффективная теплопроводность по составу)	
0	302,7	0,1779	0,1667	0,1580	
	246,7	0,1556			
0	284,9	0,1693	0,1571		
	226,8	0,1449			
0	279,7	0,1639	0,1501		
	217	0,1362			
1	340,7	0,1958	0,1735		
	231,6	0,1512			
1	271,2	0,1845	0,1732		0,1694
	223,6	0,1619			
1	293,3	0,1758	0,1616		
	214,5	0,1473			
2	282,7	0,1476	0,1373		
	224,8	0,1271			
2	312,4	0,1760	0,1636	0,1508	
	247,8	0,1513			
2	254,3	0,1550	0,1515		
	231,3	0,1480			
3	265,2	0,1404	0,1271	0,1231	
	189,8	0,1138			
3	260,3	0,1371	0,1307		
	216,1	0,1242			
3	250	0,1190	0,1116		
	214,7	0,1043			
4	235,4	0,1419	0,1387		0,1362
	210,4	0,1356			
4	261,4	0,1439	0,1343		
	203,3	0,1247			
4	238,8	0,1448	0,1356		
	194	0,1265			
5	173,5	0,1373	0,1212	0,1121	
	132,8	0,1051			
5	249,3	0,1233	0,1131		
	189,9	0,1029			
5	241	0,1063	0,1021		
	214,1	0,0979			
6	247,9	0,1200	0,1156		0,1207
	217	0,1111			
6	277,4	0,1499	0,1366		
	205,9	0,1233			
6	244,6	0,1164	0,1099		
	204,1	0,1034			

Продолжение таблицы 5.1

№ образца	q, Вт/м ² (плотность тепл потока)	λэфф, Вт/м К (эффективн теплопроводность)	λсредн, Вт/м К (средняя эффективная теплопроводность по образцу)	λср, Вт/м К (средняя эффективная теплопроводность по составу)
7	212,9	0,1104	0,1077	0,1242
	193,3	0,1050		
7	229,5	0,1374	0,1332	
	206,8	0,1289		
7	269,6	0,1379	0,1318	
	230,7	0,1257		
8	255,5	0,1363	0,1281	
	210,1	0,1198		
8	278,6	0,1349	0,1262	
	222,1	0,1175		
8	285,2	0,1478	0,1372	
	222,6	0,1265		

При определении предела прочности при сжатии по полученным данным построены кривые зависимости перемещения от нагрузки для образца каждой серии и общий график для девяти составов (рисунок 5.1). Результаты испытаний приведены в таблице 5.3.

Значения предела прочности при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям изделия приведены в таблице 5.4.

Результаты испытаний образцов по определению прочности при действии сосредоточенной нагрузки приведены в таблице 5.5. По полученным данным построены кривые деформации от силы для образца каждой серии и общий график для девяти составов (рисунок 5.2).

Результаты испытаний по определению прочности на растяжение при изгибе приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.2 – Результаты значений плотности, водопоглощения и адсорбционной влажности образцов

№ образца	m _{ест. вл} , г	m _в , г	m _{г.взв.} , г	m _с , г	ρ, г/см ³	ρ, кг/м ³	ρ _{ср} , кг/м ³	W _о ⁿ , %	W _о ⁿ _{ср} , %	W _{ест.} , %	W _{ест.} _{ср} , %
0	107,15	109,22	-18,18	107,11	0,841	840,738	875,383	1,970	0,746	0,037	0,036
0	111,91	112,21	-10,7	111,86	0,910	910,097		0,313		0,045	
0	112,03	112,41	-9,89	112,01	0,916	915,863		0,357		0,018	
0	111,67	112,03	-13,68	111,63	0,888	887,996		0,358		0,036	
0	111,79	112,56	-23,34	111,74	0,822	822,222		0,734		0,045	
1	112,61	112,9	-3,57	112,6	0,967	966,773	900,134	0,266	0,933	0,009	0,018
1	112,49	113,06	-11,81	112,47	0,901	900,697		0,525		0,018	
1	112,57	115,17	-22,26	112,56	0,819	819,035		2,319		0,009	
1	112,58	114,03	-16,57	112,53	0,862	861,639		1,333		0,044	
1	112,77	113,01	-5,37	112,76	0,953	952,526		0,222		0,009	
2	112,88	113,69	-18,02	112,86	0,857	856,883	845,296	0,735	1,007	0,018	0,011
2	112,64	113,19	-16,83	112,62	0,866	866,174		0,506		0,018	
2	112,7	113,85	-17,56	112,68	0,857	857,469		1,038		0,018	
2	112,12	113,07	-22,15	112,12	0,829	829,167		0,847		0,000	
2	112,7	114,85	-23,13	112,7	0,817	816,785		1,908		0,000	
3	113,28	141,03	-16,65	113,25	0,718	718,227	723,749	24,530	26,281	0,026	0,039
3	112,95	152,35	-14,69	112,89	0,676	675,826		34,954		0,053	
3	113,22	145,57	-12,26	113,16	0,717	716,974		28,641		0,053	
3	112,98	131,13	-11,93	112,95	0,790	789,529		16,096		0,027	
3	113,09	143,78	-13,63	113,05	0,718	718,188		27,183		0,035	
4	114,24	147,33	5,66	114,18	0,806	805,958	785,962	29,033	26,644	0,053	0,047
4	114,92	140,89	-5,87	114,88	0,783	782,775		22,641		0,035	
4	114,89	137,34	-6,51	114,82	0,798	798,193		19,613		0,061	
4	114,94	151,32	1,17	114,88	0,765	765,102		31,720		0,052	
4	114,95	149,63	1,89	114,91	0,778	777,785		30,215		0,035	
5	112,64	128,82	-51,15	112,63	0,626	625,827	658,502	14,375	16,344	0,009	0,019
5	113,39	128,02	-38,58	113,37	0,680	680,492		12,922		0,018	
5	113,46	130,72	-38,13	113,43	0,672	671,780		15,243		0,026	
5	113,5	134,05	-35,46	113,48	0,669	669,459		18,127		0,018	

Продолжение таблицы 5.2

№ образца	m _{ест. вл} , Г	m _в , Г.	m _{г.взв.} , Г	m _с , Г.	ρ, г/см ³	ρ, кг/м ³	ρ _{ср} , кг/м ³	W _о ⁿ , %	W _о ⁿ _{ср} , %	W _{ест.} , %	W _{ест. ср} , %
5	113,4	137,24	-38,54	113,37	0,645	644,954		21,055		0,026	
6	114,4	151,37	-0,97	114,38	0,751	750,821	804,476	32,340	28,127	0,017	0,030
6	114,18	142,59	6,45	114,15	0,838	838,475		24,915		0,026	
6	114,65	145,66	4,63	114,62	0,813	812,735		27,081		0,026	
6	114,71	145,1	7,37	114,66	0,832	832,498		26,548		0,044	
6	115,2	149,42	3,25	115,16	0,788	787,850		29,750		0,035	
7	113,79	132,2	-11,02	113,78	0,794	794,442		721,642		16,189	
7	111,13	145,82	-3,32	111,06	0,745	744,669	31,298		0,063		
7	112,62	142,03	-15,07	112,55	0,716	716,423	26,193		0,062		
7	112,98	138,17	-22,79	112,96	0,702	701,789	22,318		0,018		
7	113,61	156,95	-17,55	113,58	0,651	650,888	38,185		0,026		
8	115,04	138,73	-8,37	114,98	0,782	781,645	809,468		20,656	20,299	0,052
8	114,95	140,68	-5,66	114,88	0,785	785,021		22,458	0,061		
8	114,19	139,31	-0,92	114,11	0,814	813,735		22,084	0,070		
8	114,59	131,13	-0,97	114,53	0,867	866,995		14,494	0,052		
8	114,79	139,73	-3,68	114,72	0,800	799,944		21,801	0,061		

Таблица 5.3 – Предел прочности при сжатии

№ образца	P, кН	Rсж, Н/см ²	Rсж, МПа	Rсж, МПа, сред.
0	6.065259	1139,24	11,39	12,51
0	7.070644	1319,15	13,19	
0	6.719428	1258,32	12,58	
0	7.168906	1363,24	13,63	
0	6.364540	1176,44	11,76	
1	3.654692	683,12	6,83	7,52
1	3.772122	706,39	7,06	
1	4.392982	818,06	8,18	
1	4.270289	801,18	8,01	
1	4.040307	751,66	7,52	
2	5.757357	1082,21	10,82	10,27
2	5.536431	1023,37	10,23	
2	5.416910	999,43	9,99	
2	5.353132	1004,34	10,04	
2	5.566219	1026,89	10,27	
3	9.197712	1703,28	17,03	17,76
3	9.461418	1765,19	17,65	
3	9.606526	1775,64	17,76	
3	9.882432	1830,08	18,30	
3	9.662956	1806,16	18,06	
4	13.567398	2503,21	25,03	25,12
4	13.637236	2512,05	25,12	
4	13.141365	2456,33	24,56	
4	13.568482	2503,41	25,03	
4	14.017691	2586,29	25,86	
5	8.710750	1625,14	16,25	16,43
5	8.711074	1637,42	16,37	
5	8.934741	1642,70	16,43	
5	9.068058	1679,27	16,79	
5	8.793246	1631,40	16,31	
6	16.09405	2969,68	29,70	29,70
6	15.78626	2956,23	29,56	
6	15.44191	2897,17	28,97	
6	16.08952	2985,07	29,85	
6	16.42820	3042,26	30,42	
7	12.005494	2248,22	22,48	22,88
7	12.520795	2314,38	23,14	
7	12.639879	2349,42	23,49	
7	12.322457	2287,66	22,88	
7	11.945276	2241,14	22,41	19,88
8	10.796545	1987,64	19,88	
8	10.389555	1949,26	19,49	
8	11.018182	2063,33	20,63	
8	10.788946	1994,26	19,94	
8	10.470287	1946,15	19,46	

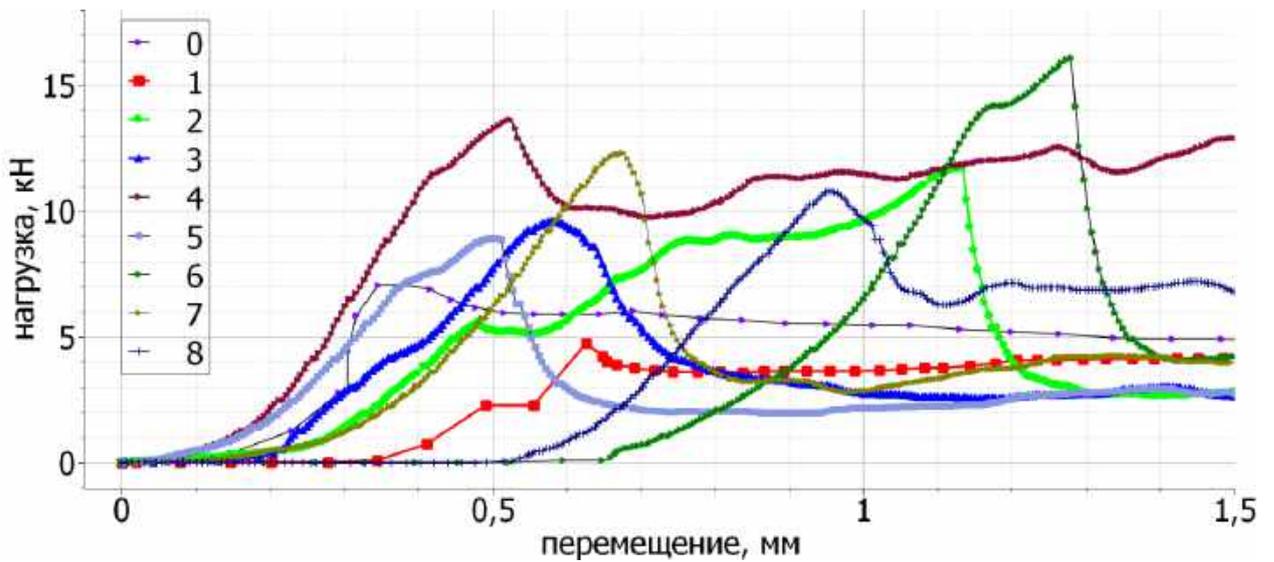


Рисунок 5.1 – Кривые зависимости перемещения от нагрузки для образцов девяти составов

Таблица 5.4 – Предел прочности при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям изделия

№ состава образца	F_m , кН	σ_{mt} , МПа	σ_{mtcp} , МПа
0	0,375	6,63	12,92
0	0,91	22,14	
0	0,45	9,98	
1	0,92	17,00	14,58
1	0,95	17,17	
1	0,52	9,58	
2	0,76	13,88	19,44
2	1,37	25,08	
2	1,07	19,37	
3	0,46	8,88	12,53
3	0,93	16,16	
3	0,72	12,55	
4	0,66	12,27	13,93
4	0,84	15,33	
4	0,78	14,19	
5	0,66	12,03	9,78
5	0,51	9,15	
5	0,45	8,17	
6	0,75	13,32	12,21
6	0,78	14,46	
6	0,51	8,86	
7	0,71	12,61	14,53
7	0,65	11,41	
7	1,07	19,57	
8	1,03	19,28	16,16
8	0,57	9,86	
8	1,08	19,34	

Таблица 5.5 – Результаты испытаний по определению прочности при действии сосредоточенной нагрузки

№ образца	F_p , кН	E_{Fp} , мм	Коэффициент упругости, кН/м
0	14,270633	0,604625	23602,45
1	7,207294	0,263864	27314,43
2	13,790787	0,536155	25721,64
3	4,049904	0,417081	9710,11
4	8,003839	0,677264	11817,90
5	4,923225	0,741677	6637,96
6	6,026871	0,547089	11016,25
7	6,737044	0,43287	15563,67
8	6,765835	0,937763	7214,87

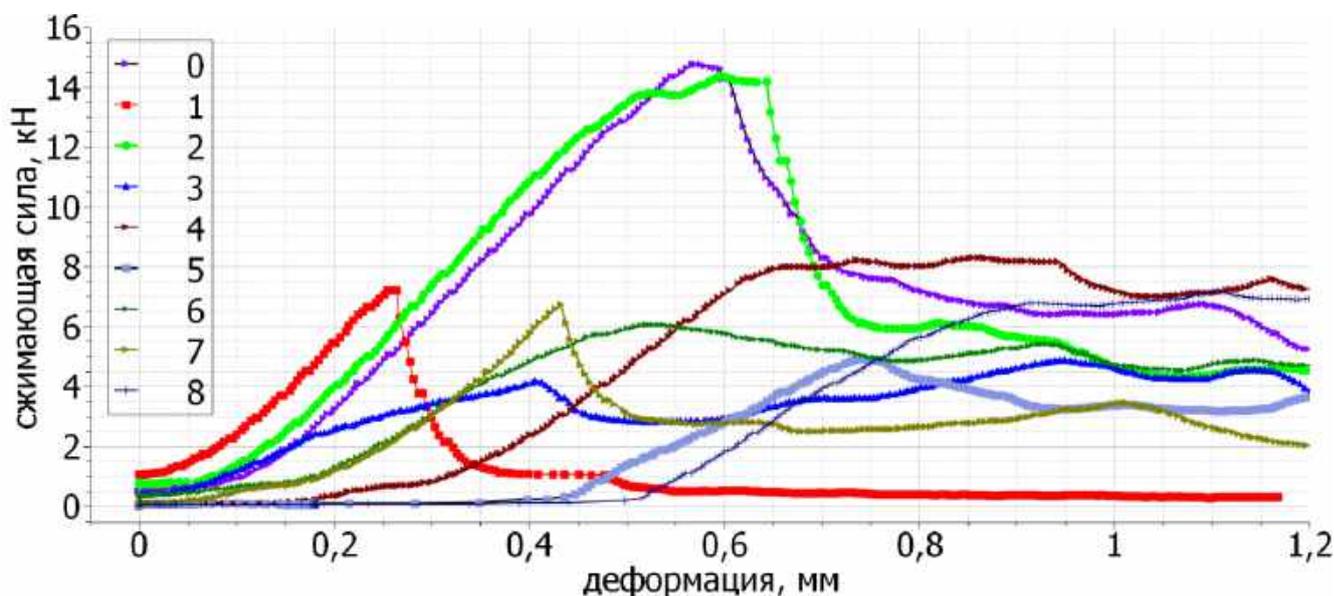


Рисунок 5.2 – Кривые зависимости деформации от силы для образцов девяти составов

Таблица 5.6 – Результаты испытаний по определению прочности на растяжение при изгибе

№ образца	P , Н	$R_{изг}$, МПа	Средняя Прочность, МПа
0	17,577	0,85	0,90
0	17,479	0,87	
0	17,122	0,98	
1	16,045	0,84	0,85
1	20,685	0,85	
1	20,50	0,85	
2	16,309	0,92	0,79
2	16,193	0,73	
2	17,45	0,71	
3	13,605	0,63	0,45
3	11,362	0,34	
3	12,946	0,38	
4	14,30	0,52	0,51
4	14,33	0,56	
4	13,341	0,45	

Продолжение таблицы 5.6

№ образца	P, Н	Ризг, Мпа	Средняя Прочность, МПа
5	9,977	0,36	0,34
5	10,431	0,31	
5	11,521	0,36	
6	12,38	0,56	0,58
6	11,988	0,68	
6	15,209	0,48	
7	13,385	0,56	0,51
7	14,256	0,52	
8	13,783	0,72	0,58
8	13,256	0,46	
8	16,429	0,55	

5.2 Исследование закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства

Исследования закономерности влияния микроструктуры пеностекляного материала на его свойства (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки) проведены с применением регрессионного и корреляционного анализов в среде Jupyter Notebook (JN) на языке программирования Python с применением дополнительных библиотек для обработки таблиц (Pandas) и статистического анализа (SciKit-Learn). Для корреляционного анализа использован критерий Пирсона. Для регрессионного анализа использована модель множественной линейной регрессии с методом градиентного спуска для минимизации ошибки и предварительной нормализацией данных через среднее значение и стандартное отклонение. Для оценки ошибки модели на этапе поиска коэффициентов использована метрика среднеквадратичной разницы (MSE), для оценки качества модели на финальном этапе – квадратный корень из средней квадратичной разницы (RMSE).

План исследования включал:

1) Формирование и предварительное тестирование гипотез о составе векторов независимых переменных (факторах, features) и зависимых переменных для регрессионного анализа.

2) Разработку и тестирование регрессионных моделей [205].

Результаты исследования параметров микроструктуры образцов исследуемых 9 составов, полученные в рамках выполнения проекта, представлены в таблицах 5.7-5.10.

Таблица 5.7 – Базовые параметры микроструктуры образцов

Название параметра и его обозначение в JN	Пористость, %	Толщина межпоровых перегородок, мм	Количественные значения кристаллических фаз, %	Количество аморфной фазы, %
№ образца	<i>porist</i>	<i>tolsch</i>	<i>crystall</i>	<i>amorph</i>
0	56,1	0,28	0.604	43,296
1	69,9	0,26	4.503	25,597
2	70,1	0,32	8,356	21,544
3	72,6	0,30	2.177	25,223
4	68,3	0,17	2.538	29,162
5	74,9	0,36	2.455	22,645
6	71,4	0,32	2.434	26,166
7	77,3	0,30	1.009	21,691
8	71,1	0,32	2.259	26,641

Таблица 5.8 – Расширенные сведения о микроструктуре образцов. Количественный фазовый анализ образцов (вес. %) по данным полнопрофильного анализа методом Ритвельда

Название параметра и его обозначение в JN № образца	Кристаллические фазы					
	Кварц SiO ₂	Пиросен (диопсид) Ca(Mg,Fe)(Si ₂ O ₆)	Кристобалит SiO ₂	Нефелин Na ₃ K(AlSiO ₄) ₄	Эсколаит Cr ₂ O ₃	Волластонит Ca(SiO ₃)
	<i>Kvartz</i>	<i>Pirosen</i>	<i>Kristabolit</i>	<i>Nefelin</i>	<i>Eskolait</i>	<i>Vollastonit</i>
0	10.8	72.4	15.5	1.3	—	—
1	7.7	69.9	9.2	5.3	7.9	—
2	7.6	67.9	12.4	2.0	10.1	—
3	8.9	66.6	5.1	1.3	—	18.0
4	6.1	49.1	2.2	6.7	—	36.0
5	9.7	67.5	4.0	5.0	—	13.8
6	5.3	53.8	1.9	6.1	—	32.9
7	6.2	66.3	3.8	5.1	4.3	13.9
8	6.0	44.8	3.2	5.8	2.3	37.7

Таблица 5.9 – Химический оксидный состав исследуемых образцов

Название параметра и его обозначение в JN № образца	Оксидный состав, %															
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	SO ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZrO ₂
	<i>SiO2</i>	<i>TiO2</i>	<i>Al2O3</i>	<i>Fe2O3</i>	<i>MnO</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>Na2O</i>	<i>K2O</i>	<i>P2O5</i>	<i>BaO</i>	<i>SO3</i>	<i>V2O5</i>	<i>Cr2O3</i>	<i>B2O3</i>	<i>ZrO2</i>
0	63,13	0,27	8,17	3,56	0,04	3,16	6,73	11,50	1,40	0,04	0,04	0,02	0,009	0,006	1,90	-
1	62,96	0,25	7,49	3,27	0,03	2,90	6,16	11,30	1,29	0,03	0,04	0,02	-	0,77	3,48	-
2	62,84	0,25	7,48	3,26	0,04	2,89	6,15	11,28	1,28	0,04	0,05	0,03	0,02	0,97	3,48	-
3	62,28	0,25	7,42	3,23	0,50	2,88	7,13	11,19	1,29	0,04	0,05	0,03	0,02	-	3,45	0,30
4	61,88	0,25	7,29	3,18	0,04	2,84	8,53	11,00	1,25	0,04	0,04	0,03	0,02	-	3,4	0,29
5	62,57	0,25	7,45	3,25	0,04	3,19	7,17	11,25	1,29	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	3,46	-
6	61,88	0,25	7,29	3,18	0,04	3,12	8,53	11,00	1,25	0,04	0,04	0,03	0,02	-	3,40	-
7	62,57	0,25	7,45	3,25	0,04	2,90	7,17	11,25	1,29	0,04	0,05	0,03	0,02	0,31	3,46	-
8	61,88	0,25	7,29	3,18	0,04	2,84	8,53	11,00	1,25	0,04	0,04	0,03	0,02	0,29	3,40	-

Таблица 5.10 – Эксплуатационные свойства (параметры) образцов

Название параметра и его обозначение в JN № образца	Теплопроводность	Плотность, ρ , кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность на растяжение при изгибе, МПа	Прочность при растяжении перп-но лиц. пов., МПа	Прочность при действии сocr. нагр. Коэффициент упругости, Н/м
	<i>teploprov</i>	<i>plotnost</i>	<i>pr_szatie</i>	<i>pr_rast_izgib</i>	<i>pr_rast_perp</i>	<i>pr_soosn</i>
0	0,1580	875,383	12,51	0,90	12,92	23602452,76
1	0,1694	900,134	7,52	0,85	14,58	27314427,13
2	0,1508	845,296	10,27	0,79	19,44	25721642,06
3	0,1231	723,749	17,76	0,45	12,53	9710113,863
4	0,1362	785,962	25,12	0,51	13,93	11817901,14
5	0,1121	658,502	16,43	0,34	9,78	6637963,696
6	0,1207	804,476	29,70	0,58	12,21	11016253,3
7	0,1242	721,642	22,88	0,51	14,53	15563665,77
8	0,1305	809,468	19,88	0,58	16,16	7214866,656

Одной из базовых идей исследования является выполнение расчета для оценки влияния не только отдельного фактора, но их сочетаний. Оценка влияния отдельных факторов представляется достаточно простой задачей, однако, при работе с системами стекол, содержащих 15 и более оксидов, оценить их совместное влияние на структуру и эксплуатационные свойства затруднительно. По этой причине выдвинута гипотеза о выполнении регрессионного анализа в два этапа: получение уравнений регрессии, описывающих влияние химического состава на микроструктуру образца, и уравнений регрессии, описывающих влияние микроструктуры образца на эксплуатационные свойства. Предполагается, что в таком случае значение ошибки в расчетах будет существенно ниже, чем при оценке влияния химического состава на эксплуатационные свойства материала [206].

В соответствии с данной идеей предложено три гипотезы исследования: прогнозирование эксплуатационных свойств (зависимые переменные, таблица 5.10) по информации о химическом составе (независимые переменные, таблица 5.9), прогнозирование параметров микроструктуры (промежуточные зависимые переменные, таблица 5.7, 5.8) по информации о химическом составе (независимые переменные, таблица 5.9) и прогнозирование эксплуатационных свойств (зависимые переменные, таблица 5.10) по информации о микроструктуре (независимые переменные, таблица 5.7, 5.8).

Из представленных гипотез, основной принята следующая: в качестве независимых переменных принимаются параметры микроструктуры пеностеклового материала: значения пористости, толщины межпоровых перегородок, качественные и количественные значения кристаллических фаз, химический состав и количество аморфной фазы), в качестве зависимых переменных – значения показателей, которые закреплены ГОСТом 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений»: значения теплопроводности, плотности, прочности при сжатии, прочности на растяжение при изгибе, прочности при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочности при действии сосредоточенной нагрузки.

Для проведения статистического исследования, в частности, передачи данных в среду Jupyter Notebook, все имеющиеся сведения были объединены в единую csv-таблицу «data.csv». Стоит отметить, что при обработке данных в среде Jupyter Notebook все переменные были закодированы (условные обозначения см. в таблице 5.7-5.10).

Подготовительный этап обработки данных в Jupyter Notebook включал подключение (импорт) необходимых библиотек функций (в том числе – отдельных функций библиотеки для статистической обработки данных sklearn). Кроме того, для исключения влияния размерностей отдельных параметров, они были подвергнуты нормализации.

Для предварительного тестирования гипотез о составе векторов независимых переменных (факторах, features) и зависимых переменных для последующего регрессионного анализа проведен корреляционный анализ по методу Пирсона [207]. Построена матрица корреляций, отражающая все возможные связи переменных, но не учитывающая возможные сочетания переменных. Для упрощения восприятия, из всех матриц исключены коэффициенты корреляции, имеющие относительно невысокие уровни (абсолютное значение которых меньше 0,4). С той же целью исключены очевидно единичные значения главных диагоналей (корреляция переменной с самой собой) и сокращен состав столбцов и строк – в столбцах таблицы оставлены только представленные в исходных гипотезах «входные» и «промежуточные» данные (исключены столбцы, соответствующие результирующим / зависимым переменным), в строках исключены очевидные «входные» данные (оксидный состав). Также были рассчитаны и проанализированы: матрица корреляций, отражающая зависимости между параметрами микроструктуры (таблица 5.7, 5.8) и химическим составом (включая сочетания элементов – столбцов таблица 5.9); матрица корреляций, отражающая зависимости между эксплуатационными свойствами (таблица 5.10) и параметрами микроструктуры (таблица 5.7, 5.8).

Анализ полученных значений в матрице корреляций позволяет сделать вывод о непротиворечивости результатов экспериментов теоретическим положениям и

логике, а также подтвердить адекватность полученной статистической модели. Например, из полученных данных очевидно, что количество кристаллических фаз находится в сильной обратной взаимозависимости с количеством аморфной фазы; увеличение пористости снижает теплопроводность, плотность, прочность; повышение количества Cr_2O_3 в исходном составе положительно влияет на количество кристаллических фаз, в первую очередь за счет образования эсколаита. Вывод об адекватности полученной статистической (корреляционной) модели позволяет говорить о возможностях использования имеющихся экспериментальных данных для:

а) выявления неочевидных зависимостей, а также влияния взаимодействий факторов на эксплуатационные свойства;

б) создания адекватной регрессионной модели для установления формы и изучения зависимости между входными (оксидный состав), промежуточными (конкретные кристаллические фазы, параметры микроструктуры) и выходными величинами (эксплуатационными параметрами).

Дальнейшие исследования были направлены на разработку регрессионных моделей в соответствии с исходно выдвинутыми гипотезами. Разработка всех регрессионных моделей состояла из следующих этапов:

- 1) формирование входных и выходных в виде отдельных таблиц;
- 2) нормализация входных данных;
- 3) поиск коэффициентов модели;
- 4) расчет выходных данных с помощью полученной модели;
- 5) расчет и вывод ошибки моделирования в сравнении с исходными (эталонными, экспериментальными) данными;

б) вывод коэффициентов уравнения регрессии в порядке возрастания значений / важности отдельного элемента химического состава.

При разработке регрессионных моделей, учитывающих сочетание факторов, после п. 1 выполнялось дополнение матрицы входных данных полиномиальными параметрами второй степени (X_iX_j), исключая квадратичные зависимости (X_i^2).

Результаты представлены в приложении Д, создана программа для ЭВМ [207] (Приложение Е).

Приведем анализ регрессионных моделей зависимостей эксплуатационных параметров от химического состава.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на теплопроводность материала позволяет сделать следующие выводы. Наибольшим по значению коэффициента определен Cr_2O_3 (0.0038) с положительным знаком. Это указывает на тот факт, что при повышении количества Cr_2O_3 в составе шихты для пеностекла значение теплопроводности материала будет возрастать и Cr_2O_3 имеет наибольшее влияние на теплопроводность из всех анализируемых оксидов. Далее в порядке убывания влияния оксиды расположены следующим образом: MgO , -0.0031; BaO , -0.0033; V_2O_5 , -0.0031; SO_3 , -0.003; P_2O_5 , -0.0026; CaO , -0.0017; SiO_2 , 0.0016; MnO , -0.0015; ZrO_2 , 0.0013; B_2O_3 , -0.0013; Fe_2O_3 , 0.0013; Al_2O_3 , 0.0013; TiO_2 , 0.0013; Na_2O , 0.0007; K_2O , 0.0005. На повышение значения теплопроводности образцов будет влиять увеличение в составе шихты Cr_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Na_2O , K_2O и снижение количества MgO , BaO , V_2O_5 , SO_3 , P_2O_5 , CaO , B_2O_3 , MnO . При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных добавлены полиномиальные переменные к исходным независимым, нормализованы значения независимых и полиномиальных переменных, рассчитаны коэффициенты линейной регрессионной модели с полиномиальными переменными, предсказан результат с помощью полученных коэффициентов, рассчитана ошибка модели в сравнении с исходными данными. Для регрессионного уравнения зависимости теплопроводности от хим. состава введение полиномиальных переменных снизило значение ошибки. Выведены 15 коэффициентов уравнения регрессии, имеющих наибольшее абсолютное значение, а значит соответствующих наиболее важным элементам и сочетаниям элементов химического состава. Согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания CaO_BaO , причем снижение его содержания повышает значения теплопроводности. Далее по степени значимости (в порядке уменьшения)

совместного влияния можно отметить сочетания Cr_2O_3 с V_2O_5 , BaO , SO_3 , P_2O_5 , MnO , K_2BaO , и опять же сочетания Cr_2O_3 с B_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2 , MgO , SiO_2 , TiO_2 . Из перечисленных все, кроме K_2BaO , повышают значение теплопроводности материала.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на плотность материала позволяет сделать следующие выводы. Cr_2O_3 является наиболее значимым для плотности, при увеличении его содержания значение плотности будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: BaO , B_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , MnO , CaO , K_2O , SO_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 , ZrO_2 , MgO . На повышение плотности будет влиять увеличение содержания таких соединений, как Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO , Al_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , MgO , и снижение содержания BaO , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , SO_3 , SiO_2 , V_2O_5 . При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания CaO_BaO , снижение его содержания повышает значения плотности. Далее (по степени значимости): увеличение содержания сочетаний Cr_2O_3 с BaO , V_2O_5 , SO_3 , P_2O_5 , MnO и снижение содержания сочетаний BaO с MgO , K_2O , Na_2O , сам оксид BaO и опять же его сочетаний с SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 приведет к возрастанию значения плотности.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на прочность при сжатии материала позволяет сделать следующие выводы. Cr_2O_3 является наиболее значимым для значений прочности на сжатие, при снижении его содержания значение прочности на сжатие будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: CaO , SiO_2 , MnO , V_2O_5 , Na_2O , SO_3 , P_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , BaO , MgO , B_2O_3 , K_2O . На повышение прочности на сжатие будет влиять увеличение содержания таких соединений, как CaO , V_2O_5 , SO_3 , P_2O_5 , BaO , B_2O_3 , K_2O , и снижение содержания Cr_2O_3 , SiO_2 , MnO , Na_2O , Al_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO . При исследовании сочетаний факторов в виде

полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания $\text{CaO_Cr}_2\text{O}_3$, снижение его содержания повышает значения прочности на сжатие. Далее (по степени значимости): увеличение содержания сочетаний MgO_CaO , $\text{CaO_K}_2\text{O}$, $\text{CaO_Na}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3_CaO$ и снижение содержания сочетаний MgO_BaO , $\text{SO}_3_Cr_2O_3$, $\text{P}_2O_5_Cr_2O_3$, MnO_Cr_2O_3 , $\text{TiO}_2_Cr_2O_3$, Cr_2O_3 , $\text{SiO}_2_Cr_2O_3$, $\text{V}_2O_5_Cr_2O_3$, MgO_Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2O_3_B_2O_3$ приведет к возрастанию прочности на сжатие.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на прочность на растяжение при изгибе позволяет сделать следующие выводы. Самым значимым является Cr_2O_3 , при увеличении значения Cr_2O_3 возрастает прочность на растяжение при изгибе. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: BaO , MgO , B_2O_3 , TiO_2 , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , CaO , ZrO_2 , MnO , SiO_2 , Na_2O , P_2O_5 , K_2O . При увеличении количества Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , K_2O и снижении количества BaO , MgO , B_2O_3 , SO_3 , V_2O_5 , CaO , ZrO_2 , MnO , Na_2O , P_2O_5 значение прочности на растяжение при изгибе будет увеличиваться. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания CaO_BaO , при его снижении прочность на растяжение при изгибе будет возрастать. Далее (по степени значимости) при увеличении содержания взаимодействий $\text{V}_2O_5_Cr_2O_3$, BaO_Cr_2O_3 , $\text{SO}_3_Cr_2O_3$, $\text{P}_2O_5_Cr_2O_3$, MnO_Cr_2O_3 , $\text{Al}_2O_3_Cr_2O_3$, $\text{Na}_2O_Cr_2O_3$, $\text{Fe}_2O_3_Cr_2O_3$, $\text{Cr}_2O_3_B_2O_3$ и снижении K_2O_BaO , Na_2O_BaO , BaO , MgO_BaO , SiO_2_BaO величина прочности на растяжение при изгибе будет возрастать.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на прочность при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности позволяет сделать следующие выводы. Cr_2O_3 является наиболее значимым для значений прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности, при увеличении его содержания значение прочности при растяжении перпендикулярно лицевой

поверхности будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: MgO, P₂O₅, BaO, V₂O₅, B₂O₃, TiO₂, CaO, ZrO₂, Na₂O, SO₃, K₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, SiO₂. На повышение прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности будет влиять увеличение содержания таких соединений, как Cr₂O₃, P₂O₅, V₂O₅, TiO₂, SO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ и снижение содержания MgO, BaO, B₂O₃, CaO, ZrO₂, Na₂O, K₂O, MnO, SiO₂. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания V₂O₅-Cr₂O₃, увеличение его содержания повышает значения прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности. Далее (по степени значимости): увеличение содержания сочетаний SO₃-Cr₂O₃, P₂O₅-Cr₂O₃, MnO-Cr₂O₃, BaO-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃, Na₂O-Cr₂O₃, Fe₂O₃-Cr₂O₃, K₂O-Cr₂O₃, TiO₂-Cr₂O₃, Cr₂O₃-B₂O₃, и снижение MgO, SiO₂-MgO, MgO-Na₂O, MgO-BaO приведет к увеличению величины прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на прочность при действии сосредоточенной нагрузки позволяет сделать следующие выводы. Cr₂O₃ является наиболее значимым для значений прочности при действии сосредоточенной нагрузки, при увеличении его содержания значение прочности при действии сосредоточенной нагрузки будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: CaO, ZrO₂, BaO, SiO₂, MnO, TiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃, SO₃, V₂O₅, P₂O₅, Na₂O, MgO. На повышение прочности при действии сосредоточенной нагрузки будет влиять увеличение содержания таких соединений, как ZrO₂, Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, P₂O₅, Na₂O, MgO и снижение содержания CaO, BaO, MnO, B₂O₃, K₂O, SO₃, V₂O₅. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания BaO-Cr₂O₃, увеличение его содержания повышает значения прочности при действии сосредоточенной нагрузки. Далее (по степени значимости): увеличение содержания сочетаний MgO-CaO, K₂O-Cr₂O₃, Na₂O-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃,

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ и снижение MgO-BaO , $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$, CaO-BaO , $\text{CaO-K}_2\text{O}$, $\text{CaO-Na}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ приведет к росту величины прочности при действии сосредоточенной нагрузки.

Далее приведем анализ регрессионных моделей зависимостей микроструктуры от химического состава.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на пористость позволяет сделать следующие выводы. BaO является наиболее значимым для значений пористости, при увеличении его содержания значение пористости будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: Cr_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , CaO , SO_3 , K_2O , V_2O_5 , SiO_2 , MnO . На повышение пористости будет влиять увеличение содержания таких соединений, как B_2O_3 , Na_2O , CaO , SO_3 , K_2O , SiO_2 и снижение содержания Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , MnO . При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания CaO-BaO , увеличение его содержания повышает значения пористости. Далее (по степени значимости): увеличение содержания сочетаний $\text{K}_2\text{O-BaO}$, BaO , $\text{Na}_2\text{O-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-BaO}$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-BaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ и снижение MgO , $\text{TiO}_2\text{-MgO}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ приведут к росту величины пористости.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на толщину межпоровой перегородки позволяет сделать следующие выводы. ZrO_2 является наиболее значимым для значений толщины межпоровой перегородки, при снижении его содержания значение толщины межпоровой перегородки будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: MgO , BaO , MnO , V_2O_5 , SO_3 , P_2O_5 , B_2O_3 , CaO , TiO_2 , Na_2O , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O . На повышение толщины межпоровой перегородки будет влиять увеличение содержания таких соединений, как MgO , BaO , MnO , V_2O_5 , SO_3 , P_2O_5 ,

B_2O_3 , Na_2O , Cr_2O_3 , SiO_2 , K_2O и снижение содержания CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 . При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания CaO_ZrO_2 , снижение его содержания повышает значения толщины межпоровой перегородки. Далее (по степени значимости): увеличение содержания сочетаний MgO , SiO_2_MgO и снижение $V_2O_5_ZrO_2$, $SO_3_ZrO_2$, $P_2O_5_ZrO_2$, $TiO_2_ZrO_2$, ZrO_2 , $SiO_2_ZrO_2$, $B_2O_3_ZrO_2$, MgO_ZrO_2 , $Na_2O_ZrO_2$, $Fe_2O_3_ZrO_2$, $Al_2O_3_ZrO_2$, $K_2O_ZrO_2$ приведут к росту величины толщины межпоровой перегородки.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на количество кристаллической фазы позволяет сделать следующие выводы. Cr_2O_3 является наиболее значимым для значений количества кристаллической фазы, при увеличении его содержания значение количества кристаллической фазы будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: CaO , MgO , ZrO_2 , P_2O_5 , K_2O , BaO , V_2O_5 , SO_3 , Na_2O , SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO . На повышение количества кристаллической фазы будет влиять увеличение содержания таких соединений, как MgO , ZrO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , SO_3 , SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO и снижение содержания CaO , K_2O , BaO , Na_2O , B_2O_3 . При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания MgO , увеличение его содержания повышает значения количества кристаллической фазы. Далее (по степени значимости): увеличение содержания сочетаний $V_2O_5_Cr_2O_3$, SiO_2_MgO , $SO_3_Cr_2O_3$, $BaO_Cr_2O_3$, $P_2O_5_Cr_2O_3$, $MnO_Cr_2O_3$, MgO_Na_2O , TiO_2_MgO , $MgO_P_2O_5$, $Cr_2O_3_B_2O_3$, $Al_2O_3_Cr_2O_3$, $Na_2O_Cr_2O_3$, $Fe_2O_3_Cr_2O_3$ и снижение CaO_BaO приведут к росту величины количества кристаллической фазы.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на количество аморфной фазы позволяет сделать следующие выводы. Cr_2O_3 является наиболее значимым для значений количества аморфной фазы, при снижении его содержания значение количества аморфной фазы будет возрастать. Далее по

снижению значимости оксиды расположены следующим образом: CaO, K₂O, SO₃, V₂O₅, MgO, P₂O₅, B₂O₃, TiO₂, BaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, ZrO₂, MnO. На повышение количества аморфной фазы будет влиять увеличение содержания таких соединений, как CaO, K₂O, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, MnO и снижение содержания SO₃, V₂O₅, MgO, P₂O₅, B₂O₃, BaO, SiO₂, ZrO₂. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания BaO-Cr₂O₃, снижение его содержания повышает значения количества аморфной фазы. Далее (по степени значимости): снижение содержания сочетаний V₂O₅-Cr₂O₃, MgO, SiO₂-MgO, SO₃-Cr₂O₃, P₂O₅-Cr₂O₃, MnO-Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃, Cr₂O₃-B₂O₃, Na₂O-Cr₂O₃, Fe₂O₃-Cr₂O₃, K₂O-Cr₂O₃, SiO₂-Cr₂O₃, MgO-Cr₂O₃, Cr₂O₃ приведет к росту величины количества аморфной фазы.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на количество кварца позволяет сделать следующие выводы. MgO является наиболее значимым для значений количества кварца, при повышении его содержания значение количества кварца будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: ZrO₂, MnO, CaO, BaO, Na₂O, SiO₂, K₂O, Cr₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃, TiO₂, V₂O₅, B₂O₃, P₂O₅. На повышение количества кварца будет влиять увеличение содержания таких соединений, как ZrO₂, MnO, BaO, Na₂O, SiO₂, K₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, и снижение содержания CaO, Cr₂O₃, SO₃, V₂O₅, B₂O₃, P₂O₅. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания MgO-BaO, повышение его содержания повышает значения количества кварца. Далее (по степени значимости): повышение содержания сочетаний MgO-Na₂O, CaO-Cr₂O₃, SiO₂-MgO, MgO-K₂O, MgO, Al₂O₃-MgO, Fe₂O₃-MgO, TiO₂-MgO, MgO-P₂O₅ и снижение BaO-Cr₂O₃, MgO-CaO, CaO-Na₂O, SiO₂-CaO, CaO приведут к росту величины количества кварца.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на

количество пироксена позволяет сделать следующие выводы. BaO является наиболее значимым для значений количества пироксена, при повышении его содержания значение количества пироксена будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: CaO, MgO, SiO₂, Na₂O, P₂O₅, MnO, K₂O, B₂O₃, ZrO₂, V₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃, Cr₂O₃. На повышение количества пироксена будет влиять увеличение содержания таких соединений, как MgO, SiO₂, Na₂O, MnO, K₂O, B₂O₃, ZrO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, и снижение содержания CaO, P₂O₅, V₂O₅, TiO₂, SO₃, Cr₂O₃. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания CaO-Cr₂O₃, снижение его содержания повышает значения количества пироксена. Далее (по степени значимости): повышение содержания сочетаний BaO-Cr₂O₃, MgO, Fe₂O₃-BaO, K₂O-BaO, Al₂O₃-BaO, Na₂O-BaO, SiO₂-BaO и снижение TiO₂-CaO, Al₂O₃-CaO, Fe₂O₃-CaO, CaO-K₂O, CaO, SiO₂-CaO, CaO-Na₂O приведут к росту величины количества пироксена.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на количество кристобалита позволяет сделать следующие выводы. Cr₂O₃ является наиболее значимым для значений количества кристобалита, при повышении его содержания значение количества кристобалита будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: CaO, BaO, TiO₂, B₂O₃, P₂O₅, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂, MnO, MgO, SiO₂, V₂O₅, K₂O, SO₃, Na₂O. На повышение количества кристобалита будет влиять увеличение содержания таких соединений, как TiO₂, P₂O₅, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂, MnO, MgO, SiO₂, V₂O₅ и снижение содержания CaO, BaO, B₂O₃, K₂O, SO₃, Na₂O. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания V₂O₅-Cr₂O₃, повышение его содержания повышает значения количества кристобалита. Далее (по степени значимости): повышение содержания сочетаний SO₃-Cr₂O₃, P₂O₅-Cr₂O₃, MnO-Cr₂O₃, BaO-Cr₂O₃, MgO, SiO₂-MgO, TiO₂-Cr₂O₃, Cr₂O₃,

$\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3$ и снижение CaO-BaO приведут к росту величины количества кристобалита.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на количество нефелина позволяет сделать следующие выводы. MnO является наиболее значимым для значений количества нефелина, при снижении его содержания значение количества нефелина будет возрастать. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: Cr_2O_3 , CaO , P_2O_5 , TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , SO_3 , SiO_2 , Na_2O , ZrO , BaO . На повышение количества нефелина будет влиять увеличение содержания таких соединений, как CaO , B_2O_3 , BaO и снижение содержания Cr_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , SO_3 , SiO_2 , Na_2O , ZrO . При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$, повышение его содержания снижает значения количества нефелина. Далее (по степени значимости): снижение содержания сочетаний MnO-MgO , $\text{MnO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, $\text{TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, $\text{MnO-K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-MnO}$, $\text{MnO-Na}_2\text{O}$, MnO , $\text{MnO-V}_2\text{O}_5$, MnO-SO_3 , MnO-CaO , MnO-BaO , $\text{MnO-B}_2\text{O}_3$ приведет к росту величины количества нефелина.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на количество эсколаита позволяет сделать следующие выводы. Cr_2O_3 является наиболее значимым для значений количества эсколаита, при повышении его содержания значение количества эсколаита будет повышаться. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: MgO , CaO , ZrO_2 , SiO_2 , MnO , K_2O , B_2O_3 , SO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Na_2O , P_2O_5 , BaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 . На повышение количества эсколаита будет влиять увеличение содержания таких соединений, как SiO_2 , B_2O_3 , SO_3 , V_2O_5 , Na_2O , P_2O_5 , Al_2O_3 и снижение содержания MgO , CaO , ZrO_2 , MnO , K_2O , TiO_2 , BaO , Fe_2O_3 . При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания $\text{BaO-Cr}_2\text{O}_3$, повышение его содержания

повышает значения количества эсколаита. Далее (по степени значимости): повышение содержания сочетаний $V_2O_5-Cr_2O_3$, $SO_3-Cr_2O_3$, $P_2O_5-Cr_2O_3$, $MnO-Cr_2O_3$, $K_2O-Cr_2O_3$, $Na_2O-Cr_2O_3$, $Al_2O_3-Cr_2O_3$, $Fe_2O_3-Cr_2O_3$, $Cr_2O_3-B_2O_3$, $MgO-Cr_2O_3$, $SiO_2-Cr_2O_3$, $TiO_2-Cr_2O_3$, Cr_2O_3 , $CaO-Cr_2O_3$ приведет к росту величины количества эсколаита.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных компонентов химического состава на количество волластонита позволяет сделать следующие выводы. CaO является наиболее значимым для значений количества волластонита, при повышении его содержания значение количества волластонита будет повышаться. Далее по снижению значимости оксиды расположены следующим образом: Cr_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , MgO , BaO , ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 , K_2O , SO_3 , B_2O_3 , TiO_2 , MnO . На повышение количества волластонита будет влиять увеличение содержания таких соединений, как P_2O_5 , V_2O_5 , SO_3 , TiO_2 , MnO и снижение содержания Cr_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , MgO , BaO , ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , B_2O_3 . При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания $CaO-K_2O$, повышение его содержания повышает значения количества волластонита. Далее (по степени значимости): повышение содержания сочетаний Fe_2O_3-CaO , Al_2O_3-CaO , $CaO-Na_2O$, TiO_2-Ca , SiO_2-CaO , CaO , $CaO-P_2O_5$, $CaO-SO_3$ и снижение SiO_2-MgO , MgO , $MgO-Na_2O$, SiO_2 , $BaO-Cr_2O_3$, SiO_2-Na_2O приведет к росту величины количества волластонита.

Далее приведем анализ регрессионных моделей зависимостей эксплуатационных параметров от микроструктуры. К микроструктуре относятся пористость, %; толщина межпоровых перегородок, мм; количественные значения кристаллических фаз, %; количество аморфной фазы, %; кристаллические фазы (кварц SiO_2 ; пироксен (диопсид) $Ca(Mg,Fe)(Si_2O_6)$; кристобалит SiO_2 ; нефелин $Na_3K(AlSiO_4)_4$; эсколаит Cr_2O_3 ; волластонит $Ca(SiO_3)$).

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных параметров микроструктуры на

теплопроводность позволяет сделать следующие выводы. Эсколаит является наиболее значимым для значений теплопроводности, при увеличении его содержания значение теплопроводности будет возрастать. Далее по снижению значимости параметры микроструктуры расположены следующим образом: пористость, кристобалит, толщина межпоровых перегородок, Vollastonit, amorph, cristall, Pirozen, Kvartz, Nefelin. На повышение теплопроводности будет влиять увеличение значений таких параметров микроструктуры, как Kristabolit, amorph, cristall, Pirozen, Nefelin, и снижение tolsch, porist, Vollastonit, Kvartz. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания porist_tolsch, снижение данного комплекса параметров повышает значения теплопроводности. Далее (по степени значимости): увеличение Kristabolit_Nefelin, amorph_Kristabolit, amorph, amorph_Nefelin, Kristabolit, Pirozen_Kristabolit, и снижение tolsch, porist, tolsch_Pirozen, tolsch_Kvartz, porist_Pirozen, porist_Kvartz, Kristabolit_Vollastonit, Eskolait_Vollastonit приведут к росту величины теплопроводности.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных параметров микроструктуры на плотность позволяет сделать следующие выводы. Eskolait является наиболее значимым для значений плотности, при увеличении его содержания значение плотности будет возрастать. Далее по снижению значимости параметры микроструктуры расположены следующим образом: porist, Kvartz, amorph, Kristabolit, Pirozen, Vollastonit, Nefelin, tolsch, cristall. На повышение плотности будет влиять увеличение значений таких параметров микроструктуры, как amorph, Kristabolit, Nefelin, tolsch, cristall и снижение porist, Kvartz, Pirozen, Vollastonit. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания Eskolait_Vollastonit, его снижение повышает значения плотности. Далее по степени значимости увеличение сочетаний cristall_amorph, tolsch_amorph, amorph_Eskolait, Kristabolit_Nefelin, Nefelin_Eskolait, tolsch_Vollastonit, amorph, porist_amorph,

cristall_Nefelin и снижение porist_Kvartz, porist, Kvartz_Nefelin, porist_Pirosen, Kvartz приведут к росту величины плотности.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных параметров микроструктуры на прочность при сжатии позволяет сделать следующие выводы. Kvartz является наиболее значимым для значений прочности при сжатии, при увеличении его содержания значение прочности при сжатии будет снижаться. Далее по снижению значимости параметры микроструктуры расположены следующим образом: Eskolait, Pirosen, Kristabolit, Vollastonit, cristall, Nefelin, porist, tolsch, amorph. На повышение прочности при сжатии будет влиять увеличение значений таких параметров микроструктуры, как Pirosen, Vollastonit, cristall, tolsch и снижение Eskolait, Kristabolit, Nefelin, porist, tolsch. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания porist_Kvartz, снижение данного параметра повышает значения прочности при сжатии. Далее по степени значимости увеличение сочетания Pirosen_Nefelin и снижение Kristabolit_Nefelin, Kvartz, amorph_Eskolait, cristall_amorph, Kristabolit_Vollastonit, tolsch_Kvartz, Nefelin_Eskolait, Kvartz_Pirosen, Kvartz_Nefelin, Kvartz_Vollastonit, Kvartz_Eskolait, amorph_Kvartz, cristall_Nefelin приведут к росту величины прочности при сжатии.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных параметров микроструктуры на прочность на растяжение при изгибе позволяет сделать следующие выводы. porist является наиболее значимым для значений прочности на растяжение при изгибе, при ее увеличении значение прочности на растяжение при изгибе будет снижаться. Далее по снижению значимости параметры микроструктуры расположены следующим образом: Kristabolit, Eskolait, Kvartz, amorph, Vollastonit, cristall, tolsch, Nefelin, Pirosen. На повышение прочности на растяжение при изгибе будет влиять увеличение значений таких параметров микроструктуры, как Kristabolit, Eskolait, amorph, cristall, Nefelin и снижение Kvartz, Vollastonit, tolsch, Pirosen. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно

значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания `porist_Kvartz`, снижение данного параметра повышает значения прочности на растяжение при изгибе. Далее по степени значимости увеличение сочетания `tolsch_amorph`, `amorph_Kristabolit`, `Kristabolit`, `amorph`, `Pirosen_Kristabolit`, `Kristabolit_Nefelin`, `amorph_Eskolait`, `Kvartz_Kristabolit`, и снижение `porist`, `porist_Pirosen`, `Kristabolit_Vollastonit`, `Kvartz_Nefelin`, `Kvartz_Vollastonit` приведут к росту величины прочности на растяжение при изгибе.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных параметров микроструктуры на прочность при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности позволяет сделать следующие выводы. `Eskolait` является наиболее значимым для значений прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности, при его увеличении значение прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности будет повышаться. Далее по снижению значимости параметры микроструктуры расположены следующим образом: `Pirosen`, `Nefelin`, `Kvartz`, `Kristabolit`, `cristall`, `Vollastonit`, `tolsch`, `amorph`, `porist`. На повышение прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности будет влиять увеличение значений таких параметров микроструктуры, как `Kristabolit`, `cristall`, `Vollastonit` и снижение `Pirosen`, `Nefelin`, `Kvartz`, `tolsch`, `amorph`, `porist`. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания `Eskolait_Vollastonit`, повышение данного параметра повышает значения прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности. Далее по степени значимости увеличение сочетания `tolsch_Eskolait`, `porist_Eskolait`, `Eskolait`, `Kristabolit_Vollastonit`, `cristall_Eskolait`, `Pirosen_Eskolait`, `cristall_Kristabolit`, `tolsch_Kristabolit`, `Kvartz_Eskolait` и снижение `porist_Pirosen`, `tolsch_Pirosen`, `Pirosen`, `Pirosen_Nefelin`, `porist_Kvartz` приведут к росту величины прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии разработанной модели, учитывающей влияние отдельных параметров микроструктуры на прочность при

действию сосредоточенной нагрузки позволяет сделать следующие выводы. Kvartz является наиболее значимым для значений прочности при действии сосредоточенной нагрузки, при его снижении значение прочности при действии сосредоточенной нагрузки будет повышаться. Далее по снижению значимости параметры микроструктуры расположены следующим образом: Eskolait, Vollastonit, Pirozen, Kristabolit, porist, tolsch, amorph, Nefelin, cristall. На повышение прочности при действии сосредоточенной нагрузки будет влиять увеличение значений таких параметров микроструктуры, как Eskolait, Pirozen, Kristabolit, amorph, Nefelin, cristall и снижение Vollastonit, porist, tolsch. При исследовании сочетаний факторов в виде полиномиальных переменных согласно значениям коэффициентов, наиболее значимым является влияние сочетания porist_Kvartz, снижение данного параметра повышает значения прочности при действии сосредоточенной нагрузки. Далее по степени значимости увеличение сочетания amorph_Pirozen, amorph_Eskolait, Nefelin_Eskolait, amorph_Kristabolit, Pirozen_Kristabolit, Pirozen_Eskolait и снижение Kristabolit_Vollastonit, tolsch_Kvartz, Eskolait_Vollastonit, Kvartz_Vollastonit, Kvartz, Kvartz_Nefelin, porist, porist_tolsch приведут к росту величины прочности при действии сосредоточенной нагрузки.

Анализ полученных значений в регрессионных моделях позволяет, по аналогии с корреляционными матрицами сделать вывод о непротиворечивости результатов экспериментов теоретическим положениям и логике, что позволяет косвенно подтвердить адекватность полученных моделей. Стоит отметить, что гипотеза о необходимости выполнении регрессионного анализа в два этапа (получение уравнений регрессии, описывающих влияние химического состава на микроструктуру образца, и уравнений регрессии, описывающие влияние микроструктуры образца на эксплуатационные свойства) подтвердилась. При использовании прямого расчета «хим. состав» – «эксплуатационные параметры», погрешность достигала 30 %, использование указанного подхода позволяет снижать погрешность в некоторых случаях на порядок (в частности, значительное повышение точности обеспечено для моделирования зависимости прочности при

действии сосредоточенной нагрузки / коэффициента упругости). Кроме того, использование в качестве независимых переменных сочетаний факторов также позволяет снизить ошибку моделирования. Максимальные ошибки составляют величины до 15 %, что позволяет говорить о достаточной точности интерполяции в диапазонах исходных (независимых) переменных. Кроме того, модели были проверены на воспроизводимость, которая вызывала сомнения ввиду отсутствия достаточной априорной информации о характере аппроксимируемых функций. Расчет значений модели (выполняется по методу градиентного спуска) выполнялся не менее 5 раз и полученные значения показали стабильность в пределах ± 10 %.

5.3 Оценка экономической эффективности применения пеностекла

Проектирование зданий и сооружений должно осуществляться с учетом определенных требований к ограждающим конструкциям проектируемого объекта, в целях обеспечения заданных параметров микроклимата, необходимых для жизнедеятельности людей; тепловой защиты; эффективности расхода тепловой энергии на отопление и вентиляцию и т.д. [208]. Теплоустойчивости ограждающих конструкций зданий способствуют различные теплоизоляционные материалы, принимаемые при проектировании составов наружных стен.

Долговечность ограждающих конструкций следует обеспечивать применением материалов, имеющих надлежащую стойкость (морозостойкость, влагостойкость, биостойкость, коррозионную стойкость, и др.) [208]. В зависимости от категории зданий и присвоении им соответствующих степени огнестойкости и класса конструктивной пожарной опасности возникает необходимость в использовании негорючих строительных материалов в составе наружной стены [209, 210]. Необходимо учитывать наличие экологических, качественных и функциональных характеристик теплоизоляционного материала при проектировании и строительстве объекта [211].

Подробный анализ приведенных требований нормативно-правовой документации рассмотрен на примере жилого дома, запроектированного в городе

Новочеркасске Ростовской области. Трехсекционный жилой дом представлен в виде семиэтажного здания «Г»-образной формы и имеет размеры в осях 32,0 х 71,6 м. В жилой части здания, расположенной со второго по седьмой этажи, запроектировано 98 квартир с высотой помещений в чистоте 2,7 м, что важно при подсчете объемов используемых строительных материалов, Первый этаж здания предполагает планировочные решения по размещению офисов и магазинов. (рисунок 5.3, 5.4).

Жилой дом запроектирован II степени огнестойкости и С0 класса конструктивной пожарной опасности. Каждый из семи этажей имеет в составе наружного стенового ограждения теплоизоляционный материал, используемый для улучшения энергосбережения, облегчения нагрузки на фундамент и экономичному использованию других строительных материалов. В качестве теплоизоляции, используемой при проектировании состава наружных ограждающих конструкций, предполагается применение образца № 7.

Расчетное сопротивление теплопередаче и толщина теплоизоляционного материала определены методом теплотехнического расчета с помощью расчетной программы «LIT THERMO ENGINEER Ограждающие конструкции», учитывающей требования СП 50.13330.2012 «Тепловая защита зданий. Актуализированная редакция СНиП 23-02-2003» и СП 23-101-2004 «Проектирование тепловой защиты зданий» [208, 212]. (рисунок 5.5, 5.6).

Проводя сравнение приведенного ($2,69 \text{ м}^2 \cdot \text{°C/Вт}$) и требуемого ($2,57 \text{ м}^2 \cdot \text{°C/Вт}$) значений сопротивления теплопередаче, полученных в расчетной программе, можно сделать вывод, что условия энергосбережения при выбранном составе наружной ограждающей конструкции выполняются ($2,69 \text{ м}^2 \cdot \text{°C/Вт} > 2,57 \text{ м}^2 \cdot \text{°C/Вт}$) [208, 212].

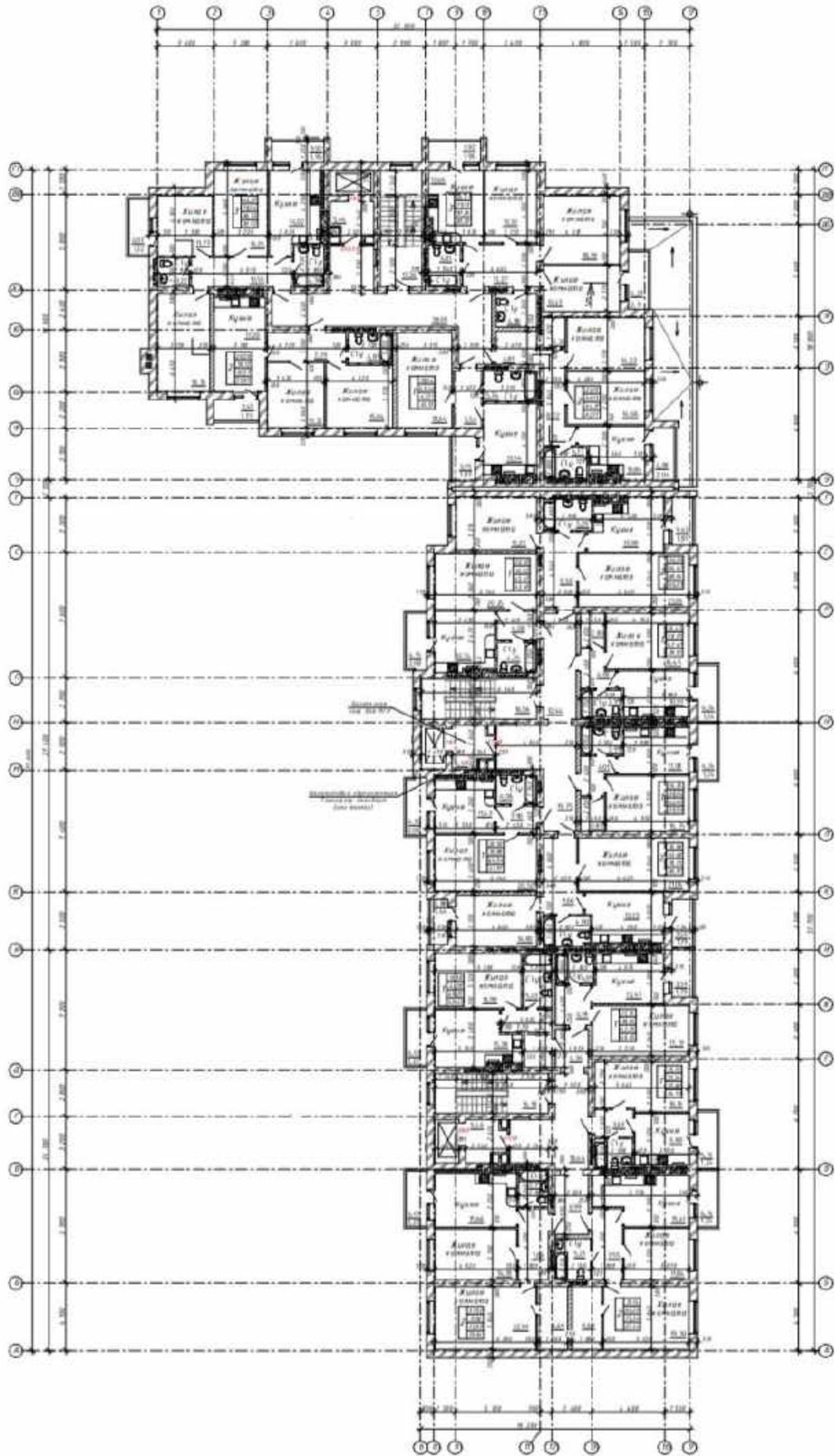


Рисунок 5.3 – План типового этажа семиэтажного жилого дома

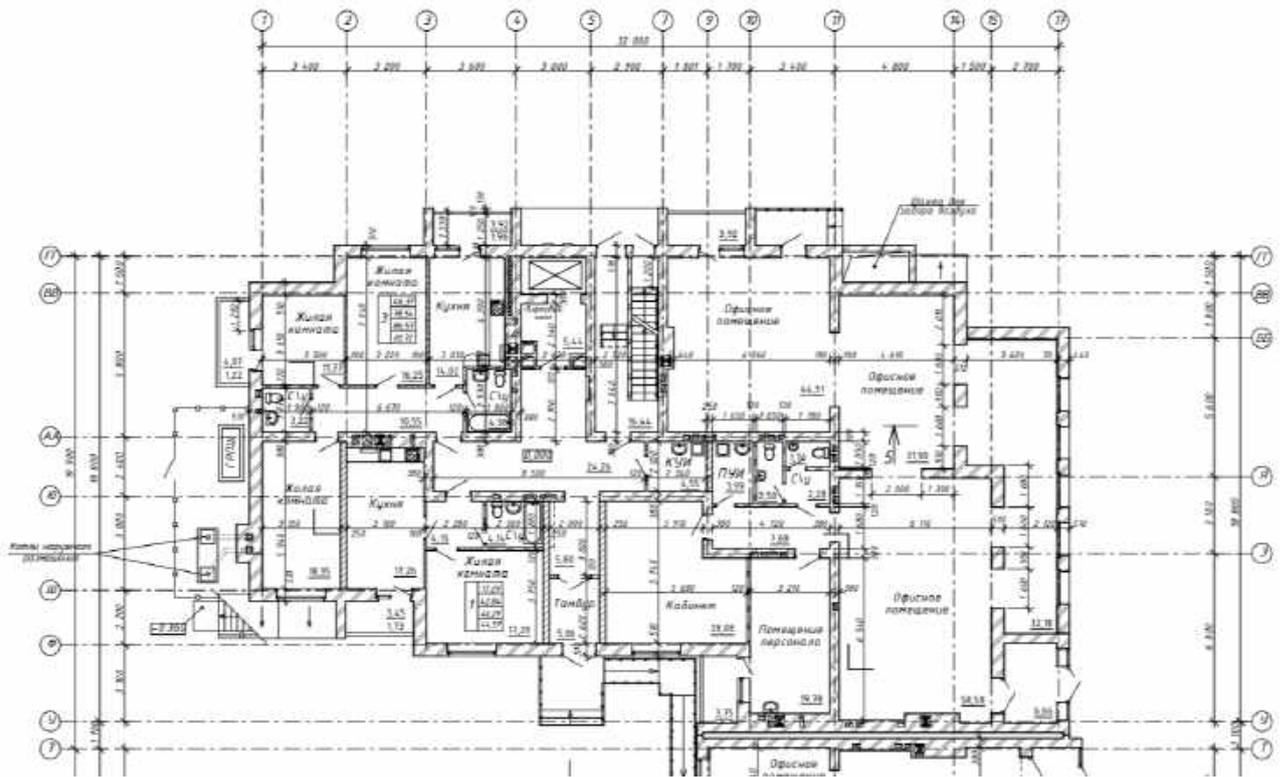


Рисунок 5.4 – План первого этажа верхней части блок-секции жилого дома

Материал слоя		Толщина, мм	Результаты	
	Пеностекло	200	Термическое сопротивление слоя	0,23 $\text{м}^2 \cdot \text{°C} / \text{Вт}$
	Заклепанная воздушная прослойка	30	Изменение температуры в слое	3,25 °C
	Кирпичная кладка из сплошного кирпича I	380	Сопротивление паропроницаемости слоя	0,75 $\text{м}^2 \cdot \text{чПа} / \text{мг}$
	Кирпичная кладка из сплошного кирпича ?	120	Термическое сопротивление конструкции	2,53 $\text{м}^2 \cdot \text{°C} / \text{Вт}$
			Сопротивление теплопередаче конструкции	2,69 $\text{м}^2 \cdot \text{°C} / \text{Вт}$
			Тепловой поток через конструкцию	14,11 $\text{Вт} / \text{м}^2$
			Сопротивление паропроницаемости конструкции	10,59 $\text{м}^2 \cdot \text{чПа} / \text{мг}$
			Поток влаги через конструкцию	102,35 $\text{мг} / \text{м}^2$
			Выпадение конденсата	Присутствует
			Нормируемая удельная теплозащитная характеристика (из расчета отапливаемого элемента и ГСОП)	0,89 $\text{Вт} / \text{м}^2 \cdot \text{°C}$
			Расчетная удельная теплозащитная характеристика (из расчета отапливаемого элемента здания и ГСОП)	0,08 $\text{Вт} / \text{м}^2 \cdot \text{°C}$
			Требуемое сопротивление теплопередаче	2,57 $\text{м}^2 \cdot \text{°C} / \text{Вт}$
			Приведенное сопротивление теплопередаче	2,69 $\text{м}^2 \cdot \text{°C} / \text{Вт}$

Рисунок 5.5 – Результаты теплотехнического расчета, выполненные в программе «LIT THERMO ENGINEER Ограждающие конструкции»

Планировочная организация семиэтажного жилого дома предполагает его расположение на участке вдоль улицы с интенсивным транспортным потоком автомобилей и трамваев (рисунок 5.7). В границах отведенного земельного участка рационально размещены площадки для отдыха взрослых, для игр детей и занятия спортом, парковки для легкового автотранспорта, котлы наружного

размещения, газорегуляторный пункт и другие объекты, выступающие в качестве источников шума для проектируемого жилого здания.

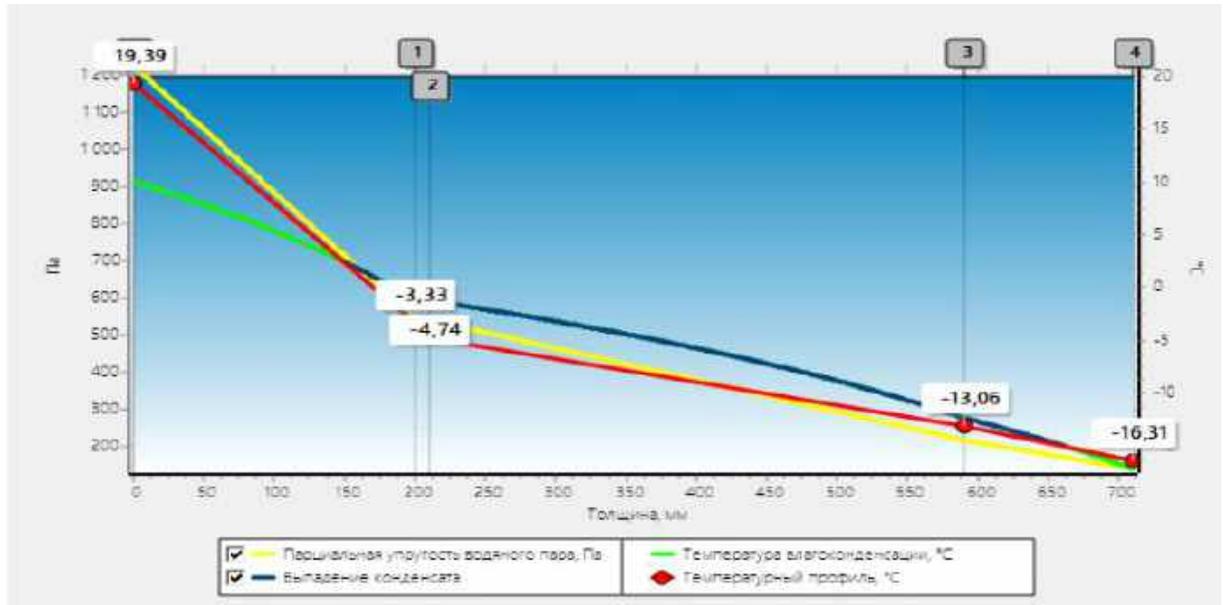


Рисунок 5.6 – График изменения температуры, влажности и парциального давления в проектируемом составе наружной стены, скомпилированный расчетной программой «LIT THERMO ENGINEER Ограждающие конструкции»

В общем случае мероприятия по защите от шума должны предусматривать в помещениях жилых зданий рациональные объемно-планировочные решения и применение при строительстве ограждающих конструкций, обеспечивающих нормативную звукоизоляцию [213].

Конструктивные особенности и применяемые материалы наружных элементов жилого дома должны учитывать значения характеристик, обеспечивающих защиту людей от шума, создаваемого как внешними, так и внутренними источниками [213, 214].



Рисунок 5.7 – Схема планировочной организации земельного участка

Возможность исследования характера и мощности распространения источников шума с использованием программы «ЭКО центр – Шум» позволяет провести анализ использования образца № 7 (плотность $721,6 \text{ кг/м}^3$) не только в качестве теплоизоляции, но также в качестве звуко- и шумоизоляционного материала.

Оценка воздействия источников шума на объект строительства выполнена в программе, выполняющей расчеты в соответствии с ГОСТ 31295.2-2005 «Шум. Затухание звука при распространении на местности. Часть 2. Общий метод расчета» [215] без учета использования пеностекольного материала в качестве звукоизоляционного материала.

Результаты отчета автоматически сформированы с использованием программы «ЭКО центр – Шум».

Сведения о типе и координатах точек, в которых выполнялся расчет загрязнения атмосферы, приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Параметры расчетных точек

Наименование	Координаты		Высота, м	Тип точки
	x	y		
1	2	3	4	5
1.	-15,6	21,5	1,5	Пользовательская
2.	13,5	16,5	1,5	Пользовательская
3.	11,9	-19,7	1,5	Пользовательская
4.	-1,9	-17,1	1,5	Пользовательская
5.	-8,3	8,7	1,5	Пользовательская
6.	-1,4	-3,8	1,5	Пользовательская
7.	12,7	-4,2	1,5	Пользовательская
8.	4,6	21,2	1,5	Пользовательская

Сведения о координатах расчетных площадок, шаге расчетной сетки, каждый узел которой образует расчетную точку, приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Параметры расчетных площадок

Наим-ние	Координаты срединной линии				Ширина, м	Высота, м	Шаг сетки, м
	точка 1		точка 2				
	x ₁	y ₁	x ₂	y ₂			
1.	124,125	16,694	-134,285	16,694	180,709	2	50

Потенциальными источниками шума, учтенными в программном расчете, являются легковые автомобили, размещенные на парковке и транспортные потоки, проходящие вдоль проектируемого объекта. Параметры источников шума, учитываемых в данном варианте расчета, приведены в таблице 5.13 [216, 217].

Таблица 5.13 – Параметры источников шума

Источник	Тип	Высота, м	Координаты			Уровень звуковой мощности (дБ, дБ/м, дБ/м ²) в октавных полосах со среднегеометрическими частотами в Гц										LpA
			x1 x2	y1 y2	ширина, м	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000			
1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
2. Поток трамваев	Л	2,5	25,292	4,627	-	55,4	52,5	49,6	62,4	64,3	61,6	56,5	44,6	67,804		
3. Поток автомобилей	Л	2	31,7	0,686	-	88,4	82	79	76,2	76,3	72,6	67,7	59,7	80,463		
4. Легковой автомобиль	П	1,5	- 14,906	2,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
5. Легковой автомобиль	П	1,5	- 14,906	0,398	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
6. Легковой автомобиль	П	1,5	- 14,906	-1,61	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
7. Легковой автомобиль	П	1,5	- 14,906	-3,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
8. Легковой автомобиль	П	1,5	- 14,906	- 5,303	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
9. Легковой автомобиль	П	1,5	- 14,906	-7,2	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
10. Легковой автомобиль	П	1,5	- 14,906	4,304	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
11. Легковой автомобиль	П	1,5	- 11,205	2,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
12. Легковой автомобиль	П	1,5	- 11,205	0,398	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
13. Легковой автомобиль	П	1,5	- 11,205	-1,61	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
14. Легковой автомобиль	П	1,5	- 11,205	-3,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		
15. Легковой автомобиль	П	1,5	- 11,205	- 5,303	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475		

Продолжение таблицы 5.13

1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	15	16
16. Легковой автомобиль	П	1,5	- 11,205	-7,2	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
17. Легковой автомобиль	П	1,5	- 11,205	4,304	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
18. Легковой автомобиль	П	1,5	- 23,808	2,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
19. Легковой автомобиль	П	1,5	- 23,808	0,398	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
20. Легковой автомобиль	П	1,5	- 23,808	-1,61	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
21. Легковой автомобиль	П	1,5	- 23,808	-3,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
22. Легковой автомобиль	П	1,5	- 23,808	- 5,303	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
23. Легковой автомобиль	П	1,5	- 23,808	-7,2	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
24. Легковой автомобиль	П	1,5	- 23,808	4,304	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475

Продолжение таблицы 5.15

1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15
9.1.9	Поль	-25,875	57,049	2	56,5	50	47,2	44,2	44,2	40,3	34,5	22,4	48,3
10.1.10	Поль	-75,875	57,049	2	50,9	44,4	43,1	39,6	39,5	35,3	28,9	0	43,5
11.1.11	Поль	- 125,875	57,049	2	47,6	40,9	38,8	35	35,6	31,2	23,4	0	39,3
12.1.12	Поль	124,125	7,049	2	57,8	51,4	48,3	45,4	45,4	41,3	34,9	20,7	49,4
13.1.13	Поль	74,125	7,049	2	63,6	57,2	54,1	51,3	51,4	47,5	41,8	30,9	55,4
14.1.14	Поль	24,125	7,049	2	73,6	67,2	64,1	62,1	62,6	59,1	53,9	44,4	66,6
15.1.15	Поль	-25,875	7,049	2	52,8	49	53,8	45,8	44,8	40,8	36,5	29,9	50,3
16.1.16	Поль	-75,875	7,049	2	47,5	40,6	41,3	34,5	33,5	29	23	0	38,6
17.1.17	Поль	- 125,875	7,049	2	46,6	39,8	38,5	33,6	33	28,5	19,9	0	37,4
18.1.18	Поль	124,125	-42,952	2	57,1	50,7	47,5	44,7	44,6	40,5	33,9	18,2	48,6
19.1.19	Поль	74,125	-42,952	2	61,8	55,4	52,3	49,5	49,6	45,7	39,8	28,3	53,6
20.1.20	Поль	24,125	-42,952	2	67,7	61,4	58,5	55,8	55,9	52,1	46,9	37,6	60
21.1.21	Поль	-25,875	-42,952	2	56,9	50,1	48,7	44,5	44,2	40,2	34,6	22,9	48,6
22.1.22	Поль	-75,875	-42,952	2	50,1	43,6	42,4	37,8	37,6	34	27,5	0	42
23.1.23	Поль	- 125,875	-42,952	2	46,6	40	38,5	33,8	33,4	29	21,6	0	37,7

Сформированные графические данные по результатам расчета представлены на рисунке 5.8.

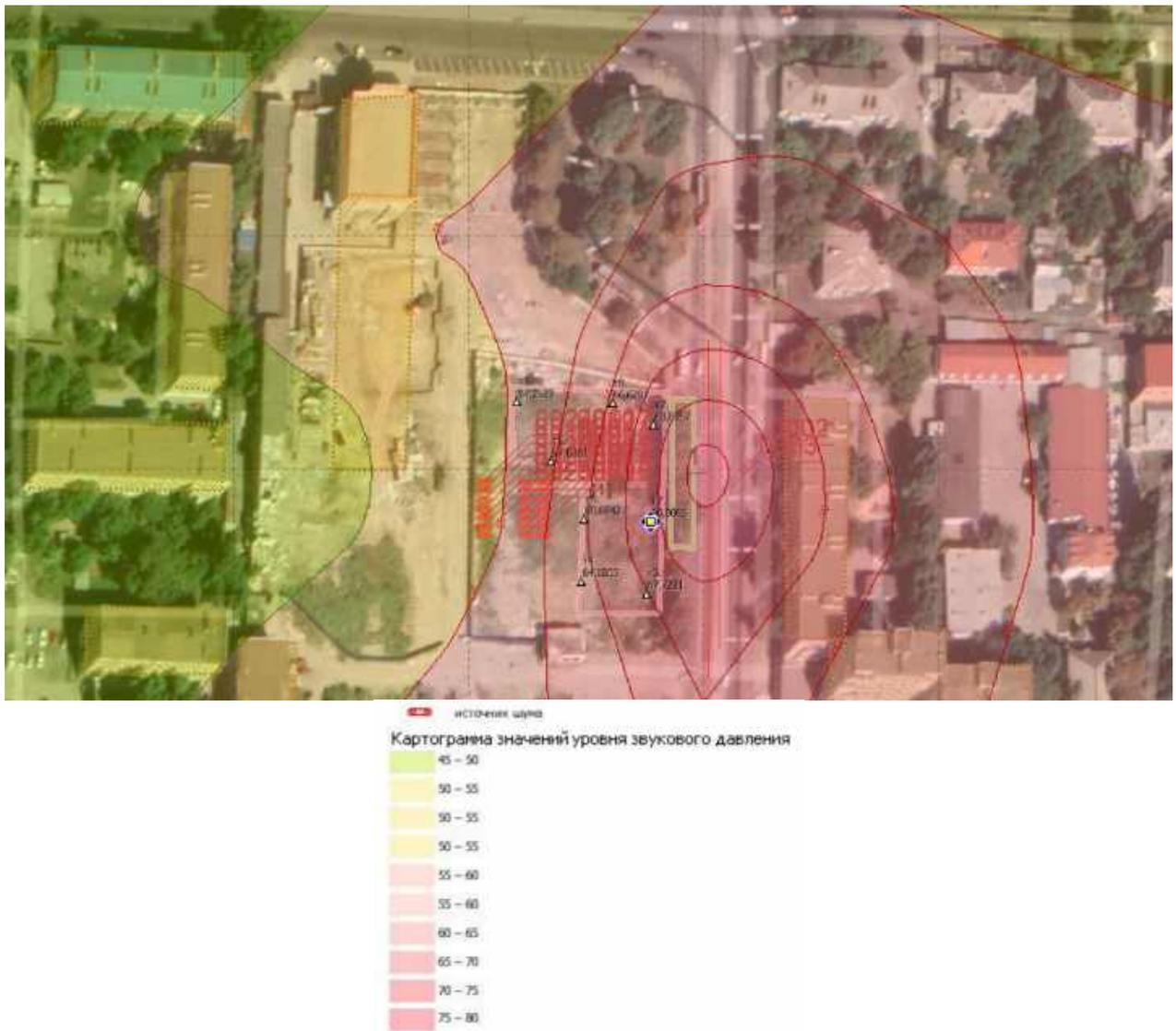


Рисунок 5.8 – Шумовая карта объекта строительства, сформированная с использованием программы «ЭКО центр – Шум»

По картограмме значений уровня звукового давления выявлено попадание границы жилого дома в изополе, находящееся в пределах от 75 до 80 Дб, что противоречит требованиям, в которых допустимое значение изоляции наружных стен с учетом расположения жилых комнат в неблагоприятной зоне (рисунок 5.6) должно достигать значения, не превышающего 55 Дб [11].

Отмеченная в программе точка 7  (рисунок 5.6), близко расположенная к эпицентру шума в спальном комнате жилого дома, имеет значения, вычисленные программой и представленные на рисунке 5.9.

7.			
№:	7 Назн.:		
Тип:			1
X:	12,7	Y:	-4,2
Высота, м:			1,5
31,5:	0	63:	60,8
125:	54,5	250:	52,2
500:	48,9	1000:	49
2000:	45,2	4000:	40,2
8000:	31,4	ГрА экв., дБА:	53,2

Рисунок 5.9 – Результаты расчета в точке 7 при различных значениях частоты без использования пеностекла в качестве шумоизоляции

Как видно из рисунка 5.9, при частоте 63 Гц уровень звукового давления составляет 60,8 Дб, что превышает допустимое значение 55 Дб.

Коэффициенты звукопоглощения, вычисленные для образца № 7, представлены в таблице 5.16.

Таблица 5.16 – Коэффициенты звукопоглощения, вычисленные при различной частоте

Частота, Гц	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
α	0,33	0,31	0,37	0,38	0,36	0,43	0,42	0,45	0,40	0,44	0,37	0,33	0,33	0,37	0,45	0,60	0,48	0,46	0,41

Учитывая звукоизоляционный материал и имеющийся коэффициент звукопоглощения пеностекольного материала, произведен расчет в программе «ЭКО центр – Шум» в соответствии с ГОСТ 31295.2-2005 «Шум. Затухание звука при распространении на местности. Часть 2. Общий метод расчета» [215].

Сведения о типе и координатах точек, в которых выполнялся расчет загрязнения атмосферы, приведены в таблице 5.17.

Сведения о координатах расчетных площадок, шаге расчетной сетки, каждый узел которой образует расчетную точку, приведены в таблице 5.18.

Таблица 5.17 – Параметры расчетных точек

Наименование	Координаты		Высот а, м	Тип точки
	х	у		
1	2	3	4	5
1.	-15,6	21,5	1,5	Пользовательская
2.	13,5	16,5	1,5	Пользовательская
3.	11,9	-19,7	1,5	Пользовательская
4.	-1,9	-17,1	1,5	Пользовательская
5.	-8,3	8,7	1,5	Пользовательская
6.	-1,4	-3,8	1,5	Пользовательская
7.	12,7	-4,2	1,5	Пользовательская
8.	4,6	21,2	1,5	Пользовательская

Таблица 5.18 – Параметры расчетных площадок

Наименование	Координаты срединной линии				Ширин а, м	Выс ота, м	Шаг сетк и, м	Шаг СЗЗ, м
	точка 1		точка 2					
	х ₁	у ₁	х ₂	у ₂				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	124,125	16,694	-134,285	16,694	180,70 9	2	50	0

Параметры источников шума, учитываемых в данном варианте расчета, приведены в таблице 5.19 [216, 217].

Результаты расчета уровня звукового давления в расчетных точках, приведены в таблице 5.20.

Результаты расчета по расчетной площадке приведены в таблице 5.21.

Таблица 5.19 – Параметры источников шума

Источник	Тип	Высота, м	Координаты			Уровень звуковой мощности (дБ, дБ/м, дБ/м ²) в октавных полосах со среднегеометрическими частотами в Гц								LpA
			x ₁	y ₁	ширина, м	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
			x ₂	y ₂		8	9	10	11	12	13	14	15	
1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	15	16
2. Поток трамваев	Л	2,5	25,292	4,627	-	55,4	52,5	49,6	62,4	64,3	61,6	56,5	44,6	67,804
3. Поток автомобилей	Л	2	31,7	0,686	-	88,4	82	79	76,2	76,3	72,6	67,7	59,7	80,463
4. Легковой автомобиль	П	1,5	-14,906	2,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
5. Легковой автомобиль	П	1,5	-14,906	0,398	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
6. Легковой автомобиль	П	1,5	-14,906	-1,61	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
7. Легковой автомобиль	П	1,5	-14,906	-3,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
8. Легковой автомобиль	П	1,5	-14,906	-5,303	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
9. Легковой автомобиль	П	1,5	-14,906	-7,2	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
10. Легковой автомобиль	П	1,5	-14,906	4,304	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
11. Легковой автомобиль	П	1,5	-11,205	2,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
12. Легковой автомобиль	П	1,5	-11,205	0,398	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
13. Легковой автомобиль	П	1,5	-11,205	-1,61	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
14. Легковой автомобиль	П	1,5	-11,205	-3,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
15. Легковой автомобиль	П	1,5	-11,205	-5,303	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475

Продолжение таблицы 5.19

1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	15	16
16. Легковой автомобиль	П	1,5	-11,205	-7,2	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
17. Легковой автомобиль	П	1,5	-11,205	4,304	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
18. Легковой автомобиль	П	1,5	-23,808	2,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
19. Легковой автомобиль	П	1,5	-23,808	0,398	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
20. Легковой автомобиль	П	1,5	-23,808	-1,61	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
21. Легковой автомобиль	П	1,5	-23,808	-3,5	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
22. Легковой автомобиль	П	1,5	-23,808	-5,303	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
23. Легковой автомобиль	П	1,5	-23,808	-7,2	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475
24. Легковой автомобиль	П	1,5	-23,808	4,304	1	68	65	70	62	61	57	53	47	66,475

Таблица 5.20 – Уровень звукового давления в расчетных точках

1	Тип	Координаты		Высота, м	Уровень звукового давления, Дб								
		х	у		63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	La, дБА
1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1.	Поль	-15,6	21,5	1,5	47,6	43,3	46,8	39,3	38,6	34,6	30	22	43,8
2.	Поль	13,5	16,5	1,5	48,5	42,5	42,3	37,5	37,4	33,6	28,4	18,1	41,8
3.	Поль	11,9	-19,7	1,5	58,5	42	41,3	36,4	36,2	32,3	26,9	15,4	41,2
4.	Поль	-1,9	-17,1	1,5	45,9	39	38,9	35,2	35,7	32,1	26,5	12,7	39,7
5.	Поль	-8,3	8,7	1,5	54,3	49,9	44,8	37,4	35,4	27,2	21,4	5,4	41,7
6.	Поль	-1,4	-3,8	1,5	46,4	39,2	39,7	34,3	34,1	30,1	24,7	12,3	38,5
7.	Поль	12,7	-4,2	1,5	48,5	42,3	40,1	36,5	36,4	32,7	27,3	14,9	40,7
8.	Поль	4,6	21,2	1,5	54,1	47,9	45	40,3	38,6	34,7	29,3	13,8	43,9

Таблица 5.21 – Уровень звукового давления в узлах сетки расчетной площадки

Точка	Тип	Координаты		Высота, м	Уровень звукового давления, Дб								
		х	у		63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	La, дБА
1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0. 1.0	Поль	124,125	107,049	2	53,8	47,5	44,4	41,5	41,3	37	30,1	0	45,3
1. 1.1	Поль	74,125	107,049	2	55,5	49,2	46,3	43,4	43,4	39,3	32,8	17,2	47,4
2. 1.2	Поль	24,125	107,049	2	56,3	49,8	46,8	44	43,9	39,9	33,7	19,5	48
3. 1.3	Поль	-25,875	107,049	2	54,1	47,6	44,6	41,6	41,5	37,4	30,9	14,9	45,5
4. 1.4	Поль	-75,875	107,049	2	50,2	43,7	41	37,7	37,5	33,3	26,3	0	41,6
5. 1.5	Поль	-125,875	107,049	2	47,2	41	38,4	34,9	34,6	30,2	22,5	0	38,7
6. 1.6	Поль	124,125	57,049	2	56	49,7	46,6	43,7	43,6	39,5	33	16,6	47,6
7. 1.7	Поль	74,125	57,049	2	60,2	53,8	50,8	48	48	44	38,2	26,4	52
8. 1.8	Поль	24,125	57,049	2	63,6	57,2	54,2	51,5	51,6	47,8	42,4	32,3	55,7
9. 1.9	Поль	-25,875	57,049	2	56,2	49,8	46,9	43,9	43,9	40	34,2	22,2	48
10. 1.10	Поль	-75,875	57,049	2	50,9	44,3	42,6	39	38,7	34,5	28,2	0	42,8
11. 1.11	Поль	-125,875	57,049	2	47,6	40,9	38,6	34,7	34,9	30,5	22,8	0	38,8
12. 1.12	Поль	124,125	7,049	2	57,1	50,8	47,8	44,9	44,8	40,7	34,5	20,7	48,8
13. 1.13	Поль	74,125	7,049	2	63,1	56,8	53,7	50,9	51	47,1	41,5	30,5	55
14. 1.14	Поль	24,125	7,049	2	73,2	66,9	63,9	61,9	62,4	58,9	53,8	44,3	66,3
15. 1.15	Поль	-25,875	7,049	2	52,6	48,9	53,6	45,7	44,6	40,6	36,4	29,7	50,1

Продолжение таблицы 5.21

1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15
16. 1.16	Поль	-75,875	7,049	2	47,1	40	40,6	33,7	32,6	28	21,7	0	37,7
17. 1.17	Поль	-125,875	7,049	2	46,5	39,7	38,1	33,3	32,7	28,1	19,8	0	37,1
18. 1.18	Поль	124,125	-42,952	2	56,4	50,1	47	44,1	44	39,9	33,6	18,2	48,1
19. 1.19	Поль	74,125	-42,952	2	61,3	55	51,9	49,1	49,1	45,2	39,5	28	53,2
20. 1.20	Поль	24,125	-42,952	2	67,7	61,3	58,4	55,6	55,7	52	46,8	37,5	59,8
21. 1.21	Поль	-25,875	-42,952	2	55,9	49,5	47,9	43,8	43,7	39,6	34	22,5	47,9
22. 1.22	Поль	-75,875	-42,952	2	49,9	43,4	42	37,4	37,5	33,3	27	0	41,7
23. 1.23	Поль	-125,875	-42,952	2	46,5	39,8	38,1	33,6	33,2	28,7	21,2	0	37,4

Сформированные графические данные по результатам расчета представлены на рисунке 5.10.

По картограмме значений уровня звукового давления выявлено попадание границы жилого дома в изополе, находящееся в пределах от 55 до 60 Дб, что соответствует требованиям, в которых допустимое значение изоляции наружных стен с учетом расположения жилых комнат в неблагоприятной зоне (рисунок 5.10) должно достигать значения, не превышающего 55 Дб [216].

Проанализировав результаты программы в семи расчетных точках, отмеченных на рисунке 8 и находящихся в пределах границ жилого дома, можно сделать вывод, что благодаря использованию пеностекла в качестве шумо- и звукоизоляции, ни одно из значений не превышает нормативное (таблица 5.22).

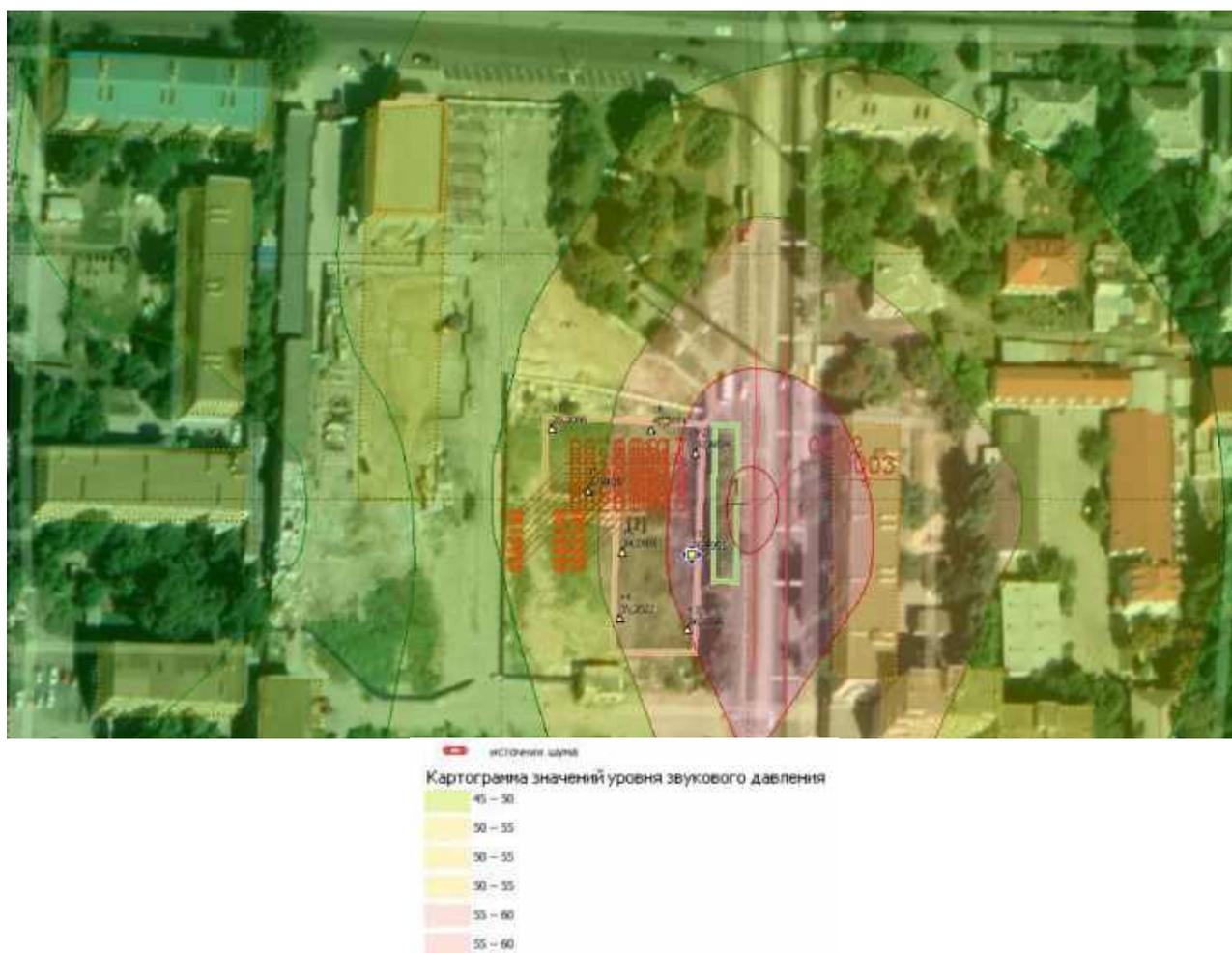


Рисунок 5.10 – Шумовая карта объекта строительства с использованием пеностекла, сформированная с использованием программы «ЭКО центр – Шум»

Отмеченная в программе точка 7  (рисунок 5.11), близко расположенная к эпицентру шума в одной из спальных комнат жилого дома, имеет значения, вычисленные программой и представленные на рисунке 5.11.

7.			
№:	7 Наим.:		
Тип:			1
X:	12,7	Y:	-4,2
Высота, м:			1,5
31.5:	0	63:	48,5
125:	42,3	250:	40,1
500:	36,5	1000:	36,4
2000:	32,7	4000:	27,3
8000:	14,9	ЛрА экв., дБА:	40,7

Рисунок 5.11 – Результаты расчета в точке 7 при различных значениях частоты с использованием пеностекла в качестве шумоизоляции

Как показывает рисунок 5.11, ни одно из значений звукового давления в расчетной точке 7 при различных уровнях частоты не превышает нормативные.

Выполненный расчет позволяет сделать вывод, что использование пеностеклянного материала в составе ограждающей конструкции решает проблему по борьбе с внешними источниками шума и обеспечивает требуемый уровень звукового давления в жилом доме. Таким образом, рассматриваемый пеностеклянный материал может быть использовано не только в качестве теплоизоляционного, но и в качестве звукоизоляционного материала, что сокращает расходы на дополнительные меры защиты помещений от шума в случае использования другого материала в качестве утеплителя.

Произведен расчет себестоимости образца № 7 и показана экономическая целесообразность применения в качестве тепло- и звукоизоляционного материала.

Возможным производителем предлагаемого образца № 7 следует принять наиболее близко расположенное к объекту строительства предприятие, а именно ООО «Объединенная промышленная инициатива» (Московская обл.), так как данное предприятие оснащено современным специальным оборудованием, предназначенным для выпуска фасонных изделий из пеностекла FOAMGLAS®

[218]. Следовательно, изготовление рекомендуемого материала (образца № 7) не потребует технического переоснащения производства.

Таким образом, для расчета себестоимости одного блока образца № 7 будет использоваться метод калькулирования на основе бухгалтерских и финансовых отчетных документов выбранного предприятия.

В первую очередь необходимо рассчитать стоимость материалов, используемых для изготовления одного образца. Оборудование и инвентарь, действующие на указанном предприятии, позволят изготовить блоки размером 600×450×130 мм. Указанный блок с плотностью 721,6 кг/м³ будет иметь примерную массу 25,3 кг. Расчет стоимости материалов для изготовления образца №7 приведены в таблице 5.22.

Таблица 5.22 – Данные по шихтовым составам смесей для расчета экономической эффективности

Компоненты	Место закупки	Стоимость компонентов	Необходимое кол-во в 1 ед. продукции, кг	Стоимость компонента в 1 ед. продукции
Золошлаковая смесь	ООО «РегионСервис» [219]	1700 руб./т	6,581	11,19 руб.
Стеклобой	АО «ПЕТРОМАКС» [220]	8200 руб./т	15,365	125,99 руб.
Бура	Компания «Спектропласт» [221]	270 руб./кг	2,194	592,38 руб.
Антрацит	ООО «Ростовуголь» [222]	8500 руб./т	1,536	13,07 руб.
Мел	Торговая компания «VESTAtreid» [223]	2850 руб./т	0,439	1,25 руб.
Cr ₂ O ₃	Группа компаний «Химпэк» [224]	1250 руб./кг	0,066	82,5 руб.
Итого:				826,38 руб.

Полученная сумма затрат на необходимые сырье и материалы одного блока образца не дает полного представления о цене продукта. Стоимость компонентов может варьироваться в зависимости от производителей, поставщиков и расстояния транспортировки.

Полная производственная себестоимость одного блока будет включать в себя стоимость компонентов, заработную плату производственных рабочих, затраты на энергоресурсы, амортизацию оборудования, коммунальные услуги и т.д.

По данным ООО «Объединенная промышленная инициатива» (Московская обл.) численность основных рабочих, задействованных в производстве аналогичной продукции по данным [225] Производственный процесс осуществляется в 2 смены. В соответствии с финансовой отчетностью ожидаемая ежемесячная заработная плата [226] составит приблизительно 2,2 млн. руб., следовательно годовой фонд оплаты труда – 26.4 млн. руб.

Сведения об уплаченных организацией суммах налогов и сборов составляет 6,92 млн. руб./год. Годовой расход электроэнергии на производство аналогичной продукции в среднем будет равен около 23,1 млн. руб./год.

Изучив бухгалтерскую отчетность и финансовый анализ, можно сделать вывод, что максимальный объем потенциально выпускаемых образцов в год составит около 50000 м³. По имеющимся данным можно получить среднее количество выпускаемых блоков в рабочие сутки – 3450 шт. Следовательно, годовой выпуск составит: 3450 *248 (количество рабочих дней в 2024 г.) = 855600 шт., где 248 – количество рабочих дней в 2024 г.

Таблица 5.23 – Себестоимость образца № 7, руб.

Наименование	Затраты	
	На единицу продукции	На годовой выпуск
Сырье и материалы	826,38	707 410 080
Заработная плата*	30,8	26 400 000
Оплата налогов и социальные отчисления*	8,08	6 920 000
Электроэнергия на технологические нужды и коммунальные услуги*	26,9	23 100 000
Расходы на эксплуатацию и содержание оборудования*	4,6	3 960 000
Прочие затраты*	9,3	7 920 000
Итого	906,6	775 710 080
Непроизводственные расходы*	162,3	208 253 040
Прибыль предприятия*	81,1	69 389 160
Всего: цена предприятия	1150	983 963 120

*Вышеперечисленные стоимостные значения приняты на основании финансовой и бухгалтерской отчетности ООО «Объединенная промышленная инициатива».

Для рассматриваемого жилого дома необходимое количество блоков, входящих в состав наружных ограждений, обеспечивающих тепло- и звукоизоляцию, составит 14870 шт. при площади наружных стен 4014,5 м².

Затраты на приобретение блоков составят:

$$З = 14870 * 1150 = 17\ 100\ 500 \text{ руб.}$$

Затраты на проведение монтажных работ следует принять в размере 20 – 25% от стоимости материала на основании мониторинга рынка производственных услуг подобного типа, то есть $17\ 100\ 500 * 0,2 = 3\ 420\ 100 \text{ руб.}$

Принятие мер по борьбе с наружным шумом приводит к необходимости закупки звукоизоляционного материала и к дополнительной оплате его монтажа в квартирах жилого дома, что увеличивает сметную стоимость объекта строительства при использовании других теплоизоляционных материалов.

Сравнение стоимости спроектированного состава наружного ограждения с использованием образца № 7 в качестве тепло- и звукоизоляции и наружного ограждения с применением другого теплоизоляционного материала и дополнительной шумозащитой внутри помещения сведены в таблицу 5.24.

Таблица 5.24 – Стоимость применения различных составляющих состава наружного ограждения

Состав наружного ограждения с использованием образца № 7 в качестве тепло- и шумоизоляции		Состав наружного ограждения с использованием мин.ваты в качестве теплоизоляции и дополнительной шумоизоляции квартир	
Стоимость блоков размером 600×450×130мм	17,1 млн. руб.	Стоимость мин.ваты** [227]	10,1 млн.руб
Стоимость монтажа*	3,42 млн. руб.	Стоимость монтажа мин.ваты	2,02 млн. руб.
		Стоимость шумоизоляции [228]	9,98 млн. руб.
		Стоимость монтажа шумоизоляции	1,9 млн. руб.
Итого: 20,52 млн. руб.		Итого: 24,0 млн. руб.	

*Стоимость монтажа материалов будет варьироваться в зависимости от спроса и сезона строительства, от расценок монтажных организаций.

**В качестве теплоизоляционного материала может быть использован другой утеплитель, удовлетворяющий противопожарные и энергосберегающие требования.

Из таблицы 5.24 видно, что применение ограждающей конструкции с использованием в составе наружного ограждения образца № 7 экономически

целесообразнее (выгоднее), чем другого материала, так как позволяет застройщику уменьшить сметную стоимость работ на 3,48 млн. руб. ($24,0 - 20,52 = 3,48$, расчеты стоимости произведены на момент 2 квартала 2024 г.), то есть на 17% и сократить время проведения работ.

Показатели затрат по сравниваемым вариантам рассчитывались для условий одного и того же района строительства, в едином уровне цен на аналогичные конструкции и материалы, с применением единой сметно-нормативной базы.

Преимущества рассматриваемого материала ограничены не только эффективной тепло- и звукоизолирующей способностью, экологичностью, негорючестью, материал так же способен не корродировать, что позволяет использовать его в районах с особо влажным климатическим режимом, в целях изоляции помещений с различными режимами влажности (Приложение Ж).

5.4 Выводы по главе 5

1. Выполнены испытания эксплуатационных свойств девяти серий образцов пеностеклового материала (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки) в соответствии с требованиями ГОСТ 7076-99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме», ГОСТ EN 1602-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения кажущейся плотности», ГОСТ 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений», ГОСТ 17177-94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний», ГОСТ EN 1607-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения прочности при растяжении перпендикулярно к лицевым поверхностям», ГОСТ EN 12430-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения прочности при действии сосредоточенной

нагрузки». Значения величин лежат в следующих диапазонах: эффективная теплопроводность 0,1121 – 0,1694 Вт/м К, плотность 658,502 – 900,134 кг/м³, прочность при сжатии 7,52 – 29,70 МПа, прочность на растяжение при изгибе 0,34 – 0,90 МПа, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям 9,78 – 19,44 МПа, прочность при действии сосредоточенной нагрузки (коэффициент упругости) 6637,97 – 27314,43 кН/м, водопоглощение 0,746 – 28,127 %, адсорбционная влажность 0,011 – 0,059 %.

2. Определены закономерности влияния микроструктуры пеностеклянного материала на его свойства (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки). Работа выполнена с применением регрессионного и корреляционного анализов в среде Jupyter Notebook на языке программирования Python с применением дополнительных библиотек для обработки таблиц (Pandas) и статистического анализа (SciKit-Learn). Для корреляционного анализа использован критерий Пирсона. Для регрессионного анализа использована модель множественной линейной регрессии с методом градиентного спуска. План исследования включал формирование и предварительное тестирование гипотез о составе векторов независимых переменных (факторах, features) и зависимых переменных для регрессионного анализа, разработку и тестирование регрессионных моделей. Адекватность полученной статистической модели подтверждена анализом полученных значений в матрице корреляций, непротиворечивостью результатов экспериментов теоретическим положениям и логике. Основной гипотезой принята следующая: в качестве независимых переменных принимаются параметры микроструктуры пеностеклянного материала: значения пористости, толщины межпоровых перегородок, качественные и количественные значения кристаллических фаз, химический состав и количество аморфной фазы), в качестве зависимых переменных – значения показателей, которые закреплены ГОСТом 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений»: значения теплопроводности, плотности, прочности при сжатии,

прочности на растяжение при изгибе, прочности при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочности при действии сосредоточенной нагрузки. Полученные регрессионные модели можно считать адекватными, воспроизводимыми и достаточно точными, что позволяет использовать их для установления формы и изучения зависимости между входными (оксидный состав), промежуточными (конкретные кристаллические фазы, параметры микроструктуры) и выходными величинами (эксплуатационными параметрами).

2.1. По результатам регрессионного анализа установлено влияние химического состава на эксплуатационные свойства. При повышении количества Cr_2O_3 и снижении MgO , BaO приведет к повышению значения теплопроводности образцов. Снижение сочетания CaO_BaO и повышение сочетаний $\text{BaO+Cr}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3$ в составе шихты для пеностекла приведет к возрастанию значения теплопроводности материала. При увеличении содержания Cr_2O_3 и снижении содержания BaO , V_2O_5 значение плотности будет возрастать. Снижение содержания сочетания CaO_BaO , MgO+BaO и повышение $\text{BaO+Cr}_2\text{O}_3$ приведет к возрастанию значения плотности. При снижении содержания Cr_2O_3 , SiO_2 и увеличении содержания CaO прочности на сжатие будет повышаться. При снижении сочетания $\text{CaO+Cr}_2\text{O}_3$, MgO+BaO и увеличении содержания сочетания MgO+CaO значение прочности на сжатие будет возрастать. При увеличении значения Cr_2O_3 и снижении количества BaO , MgO возрастает прочности на растяжение при изгибе. При снижении сочетания CaO+BaO и увеличении содержания взаимодействий $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{BaO+Cr}_2\text{O}_3$ возрастает прочности на растяжение при изгибе. При увеличении содержания Cr_2O_3 , P_2O_5 и снижении содержания MgO значение прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности будет возрастать. Увеличение содержания сочетаний $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ и снижение MgO значение прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности будет возрастать. При увеличении содержания Cr_2O_3 , ZrO_2 и снижении содержания CaO значение прочности при действии сосредоточенной нагрузки будет возрастать. При увеличении сочетания $\text{BaO+Cr}_2\text{O}_3$ и снижении

MgO+BaO, CaO+Cr₂O₃ значение прочности при действии сосредоточенной нагрузки будет возрастать.

2.2. Анализ регрессионных моделей зависимостей микроструктуры от химического состава выявил следующие закономерности. При увеличении его содержания BaO и снижении содержания Cr₂O₃, ZrO₂ значение пористости будет возрастать. При увеличении содержания сочетаний CaO+BaO, K₂O+BaO, BaO значение пористости будет возрастать. При снижении содержания ZrO₂ и увеличении содержания таких соединений, как MgO, BaO, значение толщины межпоровой перегородки будет возрастать. При снижении сочетаний CaO+ZrO₂, V₂O₅+ZrO₂ и увеличение содержания сочетаний MgO, значение толщины межпоровой перегородки будет возрастать. При увеличении содержания Cr₂O₃, MgO и снижении содержания CaO значение количества кристаллической фазы будет возрастать. Увеличение содержания сочетаний MgO, V₂O₅+Cr₂O₃, SiO₂+MgO приведут к росту величины количества кристаллической фазы. При снижении содержания Cr₂O₃ и увеличении содержания таких соединений, как CaO, K₂O, значение количества аморфной фазы будет возрастать. Снижение содержания сочетаний BaO+Cr₂O₃, V₂O₅+Cr₂O₃, MgO приведет к росту величины количества аморфной фазы. При повышении содержания MgO, ZrO₂, MnO и снижении содержания CaO значение количества кварца будет возрастать. Повышение содержания сочетаний MgO+BaO MgO+Na₂O и снижение BaO+Cr₂O₃ повышает значения количества кварца. При повышении содержания BaO, MgO снижение содержания CaO значение количества пироксена будет возрастать. Снижение содержания сочетания CaO+Cr₂O₃ и TiO₂+CaO и повышение содержания сочетания BaO+Cr₂O₃ повышает значения количества пироксена. При повышении содержания Cr₂O₃ и снижении содержания CaO, BaO значение количества кристобалита будет возрастать. Повышение содержания сочетания V₂O₅+Cr₂O₃ SO₃+Cr₂O₃ и снижение CaO+BaO приведут к росту величины количества кристобалита. При снижении содержания MnO, Cr₂O₃ и увеличение содержания CaO значение количества нефелина будет возрастать. Снижение содержания сочетаний V₂O₅+Cr₂O₃, MnO+MgO, MnO+P₂O₅ повышает значения количества

нефелина. При повышении содержания Cr_2O_3 и снижении содержания MgO , CaO значение количества эсколаита будет повышаться. повышение содержания сочетаний $\text{BaO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ повышает значения количества эсколаита. При повышении содержания CaO и снижении содержания Cr_2O_3 , SiO_2 значение количества волластонита будет повышаться. Повышение содержания сочетания $\text{CaO}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ повышает значения количества волластонита.

2.3. Анализ регрессионных моделей зависимостей эксплуатационных параметров от микроструктуры выявил следующие закономерности. При увеличении содержания эсколаита, кристобалита и снижении пористости, толщины межпоровой перегородки значение теплопроводности будет возрастать. При увеличении содержания эсколаита, количества аморфной фазы, толщины межпоровых перегородок и снижении пористости, кварца, эсколаита, волластонита значение плотности будет возрастать. При снижении содержания кварца, пористости, кристобалита, нефелина, эсколаита значение прочности при сжатии будет возрастать. На повышение прочности при сжатии будет влиять увеличение пироксена. При снижении пористости, кварца значение прочности на растяжение при изгибе будет увеличиваться. Увеличение значений таких параметров микроструктуры, как содержание кристобалита, эсколаита, толщины межпоровых перегородок и количества аморфной фазы приведет к росту величины прочности на растяжение при изгибе. При увеличении содержания эсколаита и волластонита, пористости, толщины межпоровых перегородок происходит рост значения прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности. Аналогично, снижение содержания пироксена, нефелина приведет к повышению значения данного параметра. При снижении содержания кварца, волластонита, кристобалита, толщины межпоровых перегородок и пористости значение прочности при действии сосредоточенной нагрузки будет повышаться. Аналогично, увеличение содержания эсколаита приведет к повышению значения данного параметра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности взаимодействия факторов, влияющих на управляемую кристаллизацию в стекле, заключающиеся в выявлении отличительных характеристик кристаллического формирования, таких как гомогенные и гетерогенные процессы, кинетика кристаллизации и стационарные параметры зарождения. Также разработаны методики исследования микроструктуры пеностекла и формирования нанокристаллов, позволяющие применять твердые производственные отходы для его создания.

2. Установлено, что золошлаковая смесь ТЭС (г. Новочеркасск, Ростовская область, РФ) относится к I классу строительных материалов и может быть применена в различных сферах строительства, включая жилые и общественные здания. Определены ее химические компоненты, заключающиеся в доминирующих оксидах кремния, алюминия, железа, калия и кальция. По классификации золошлаковых отходов тепловых электрических станций, данная смесь относится к группе инертных материалов и рекомендуется для дорожного строительства и производства строительных материалов без вяжущих свойств. Степень кристалличности образца составила 59,6 %, в то время как аморфная фаза достигла 40,4 %. Выявлено практически полное сгорание органической составляющей, при этом рентгеноаморфная фаза играет важную роль наряду с кристаллическими компонентами. Основная масса материала представлена сферическими частицами различного диаметра.

3. Получены результаты термодинамического расчета и анализа золошлаковой смеси, направленные на разработку методики эффективного применения технологических добавок. Выявлены вероятные фазы и компоненты, образующиеся при плавлении данной смеси. Рассмотрен процесс структурно-вещественного преобразования кремнийсодержащих отходов для создания высококачественных строительных материалов. Имитационные модели переработки позволили установить оптимальную температуру плавления и состав расплавов, а также акцентировали внимание на окислительно-восстановительных

процессах и причинах снижения температуры плавления золошлаков по сравнению с кристаллическими фазами.

4. В результате термодинамического исследования золошлаковой смеси установлено, что расплав формируется при 450 °С, значительно увеличиваясь при 850 °С. При кристаллизации расплава образуется минеральная ассоциация, включающая альбит, фаялит, андалузит, магнетит, энстатит, кварц и калисилит. При кристаллизации расплава, полученного при температуре выше температуры плавления твердых фаз, образуется следующая минеральная ассоциация: альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, фаялит Fe_2SiO_4 , андалузит Al_2SiO_5 , магнетит Fe_3O_4 , энстатит MgSiO_3 , кварц SiO_2 , калисилит KAlSiO_4 .

5. Разработаны составы исходной шихты для синтеза пеностекла, прошедшие термическую обработку, получено 9 модификаций с равномерной пористой структурой. Образцы сохранили геометрическую форму, имеют ровную поверхность и удовлетворительную макроструктуру. Включают кварц, пироксен, кристобалит, нефелин, эсколаит и волластонит.

6. Результаты исследования модификаций микроструктуры пеностекла показывают, что пористость варьируется в диапазонах от 56,1 % до 74,9 %. Обнаружена закономерность к росту общей пористости при увеличении оксида хрома и различия в закрытой пористости (1,2 % до 0,5 %). Увеличение мела снижает общую пористость, при этом поры $1 \cdot 10^{-6}$ мм³ увеличиваются в присутствии оксида хрома, и изменяются в составах с диоксидом циркония и оксидом магния.

7. Доказано, что мел оказывает существенное влияние на минералогический состав пеностекла помимо бора. Установлено, что воздействие микропримесей приводит к образованию новых алюмосиликатных фаз и к перераспределению основных химических элементов между минеральными компонентами пеностекла, что сопровождается изменениями плотности и состава морфологических фаз.

8. Определено, что бура оказывает определяющее влияние на формирование минерального состава пеностекла. Выявлено, что натрий способствует снижению температуры плавления и определению состава стекла, особенно в отношении

аморфных фаз. Доказано, что введение мела приводит к незначительному уменьшению количества стеклофаз и способствует образованию волластонита, нефелина и эскалоита.

9. Показано, что стекломасса изготовленных образцов имеет мозаичное строение, проявленное в наличии отчетливо выраженных блоков (первые сотни мкм в поперечном размере) с дифференцированным химическим составом, по границам которых развиты кристаллы. Между крупными относительно однородными по составу блоками отмечаются зоны шириной до 100 мкм, в которых отмечаются еще более мелкие блоки с менее контрастно различающимся составом; в пределах таких зон нередко наблюдаются округлые выделения стекла, концентрирующего легкие элементы.

10. Показан механизм объемной кристаллизации стекла, характеризующийся химической дифференциацией стекла, обуславливающий неоднородность его структуры. В роли центров кристаллизации выступали как имеющиеся в сырьевых компонентах кристаллические фазы (в золошлаковой смеси), так и введенные дополнительно активаторы кристаллизации (оксид хрома, диоксид циркония, оксид магния). Для формирования дополнительных кристаллических фаз и равномерной пористой структуры введены технический мел как источник кальция.

11. Выполнены испытания эксплуатационных свойств девяти серий образцов пеностекла в соответствии с требованиями ГОСТ. Значения величин лежат в следующих диапазонах: эффективная теплопроводность 0,1121 – 0,1694 Вт/м К, плотность 658,502 – 900,134 кг/м³, прочность при сжатии 7,52 – 29,70 МПа, прочность на растяжение при изгибе 0,34 – 0,90 МПа, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям 9,78 – 19,44 МПа, прочность при действии сосредоточенной нагрузки (коэффициент упругости) 6637,97 – 27314,43 кН/м, водопоглощение 0,746 – 28,127 %, адсорбционная влажность 0,011 – 0,059 %.

12. Разработана система регрессионных моделей, описывающая зависимости оксидного состава, параметров макро- и микроструктуры и эксплуатационных параметров строительных материалов. Полученные регрессионные модели можно

считать адекватными, воспроизводимыми и достаточно точными, что позволяет использовать их для установления формы и проектирования новых составов материалов и прогнозирования свойств.

13. Определены закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства – значения показателей, которые закреплены ГОСТом 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений»: значения теплопроводности, плотности, прочности при сжатии, прочности на растяжение при изгибе, прочности при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочности при действии сосредоточенной нагрузки.

14. Получены результаты испытаний звукоизоляционных свойств образцов. Сформированы рекомендации по данному типу применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилл Ф. Пеностекло. М.: Стройиздат, 1965. 307 с.
2. Мухетдинова А.В. Оптимизация аналитических исследований состава и свойств электролитов метода Эру-Холла : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04, 02.00.02 / Мухетдинова Анастасия Викторовна; [Место защиты: Иркут. гос. ун-т]. Иркутск, 2010. 158 с.
3. Яценко Л.А. Разработка технологии пористых силикатных материалов на основе природных аморфных кремнеземистых пород и комплексного порообразователя : диссертация ... кандидата технических наук : 2.6.14. / Яценко Любовь Александровна; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» ; Диссовет 24.2.383.02 (Д 212.230.07)]. Новочеркасск, 2022. 149 с.
4. Пат. 2011145960 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для получения пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А.; № 2011145960/03; заявл. 11.11.2011; опубл. 20.05.2013, Бюл. № 14.
5. Пат. 2016139904 Российская Федерация, МПК С03С11/00. Шихта для получения пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю. А.; № 2016139904; заявл. 10.10.2016; опубл. 10.04.2018, Бюл. № 10.
6. Пат. 2018119901 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для получения пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А.; № 2018119901; заявл. 29.05.2018; опубл. 02.12.2019, Бюл. № 34.
7. Пат. 2018135151 Российская Федерация, МПК С03С 1/00. Сырьевая смесь для изготовления пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А.; № 2018135151; заявл. 05.10.2018; опубл. 06.04.2020, Бюл. № 10.
8. Пат. 2018119896 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для получения пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю. А.; № 2018119896; заявл. 29.05.2018; опубл. 29.11.2019, Бюл. № 34.

9. Пат. 2011139974 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для получения пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю. А.; № 2011139974/03; заявл. 30.09.2011; опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32.

10. Пат. 2011139940 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для изготовления пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю. А.; № 2011139940/03; заявл. 30.09.2011; опубл.: 20.11.2013, Бюл. № 32.

11. Пат. 2011151197 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для получения пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю. А.; № 2011151197/02; заявл. 14.12.2011; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.

12. Пат. 2487842 Российская Федерация, МПК С03С 11/0. Шихта для изготовления пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А.; № 2011154508/03; заявл. 29.12.2011; опубл. 20.07.2013, Бюл. № 20.

13. Пат. 2625828 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С04В 38/00. Шихта для получения пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А.; № 2016139902; заявл. 10.10.2016; опубл. 19.07.2017, Бюл. № 20.

14. Пат. 2563847 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для изготовления пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю. А.; № 2014142504/03; заявл. 21.10.2014; опубл. 20.09.2015, Бюл. № 26.

15. Пат. 2011127758 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00. Способ изготовления пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А.; № 2011127758/03; заявл. 06.07.2011; опубл. 10.11.2013, Бюл. № 31.

16. Пат. 2012104619 Российская Федерация, МПК С03С 1/00. Способ изготовления пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель

Щепочкина Ю. А.; № 2012104619/03; заявл. 09.02.2012; опубл. 20.08.2013, Бюл. № 23.

17. Пат. 2018108736 Российская Федерация, МПК С03С11/00. Шихта для пеношлакостекла / Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Паршуков В.И., Смолий В. А., Косарев А. С., Гольцман Н.С., Яценко Л.А.; заявитель и патентообладатель ООО НПП «Донские технологии»; № 2018108736; заявл. 12.03.2018; опубл. 12.09.2019, Бюл. № 26.

18. Пат. 2614993 Российская Федерация, МПК С03С11/00. Теплоизоляционное ячеистое стекло / Яценко Е.А., Смолий В.А., Косарев А.С., Гольцман Б.М.; заявитель и патентообладатель Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова; № 2015148117; заявл. 09.11.2015; опубл. 03.04.2017, Бюл. № 10.

19. Пат. 2751525 Российская Федерация, МПК С03С11/00. Композиция для производства пористого теплоизоляционного силикатного материала / Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Смолий В.А., Рябова А.В., Климова Л.В.; заявитель и патентообладатель Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова; № 2020127768; заявл. 18.08.2020; опубл. 14.07.2021, Бюл. № 20.

20. Пат. 2500631 Российская Федерация, МПК С03С11/00. Пеношлакостекло / Смолий В.А., Косарев А.С., Яценко Е.А., Гольцман Б.М.; заявитель и патентообладатель Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова; № 2012117630/03; заявл. 27.04.2012; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 34.

21. Пат. 2627516 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для синтеза теплоизоляционного ячеистого стекла / Яценко Е.А., Смолий В.А., Косарев А.С., Гольцман Б.М.; заявитель и патентообладатель Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова; № 2016121734; заявл. 01.06.2016; опубл. 08.08.2017, Бюл. № 22.

22. Пат. 2614993 Российская Федерация, МПК С03С11/00. Теплоизоляционное ячеистое стекло / Яценко Е.А., Смолий В.А., Косарев А.С., Гольцман Б. М.; заявитель и патентообладатель Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т

(НПИ) имени М.И. Платова; № 2015148117; заявл. 09.11.2015; опубл. 03.04.2017, Бюл. № 10.

23. Пат. 2500632 Российская Федерация, МПК С03С11/00. Пеношлакостекло / Смолий В.А., Косарев А.С., Яценко Е.А.; заявитель и патентообладатель ООО НПП «Донские технологии»; № 2012116800/03; заявл. 24.04.2012; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 34.

24. Пат. 2579078 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03С 6/04. Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностекла на основе колеманита / Пучка О.В., Лесовик В.С., Вайсера С.С., Орхан Й., Юджел Я., Онур Э.К., Хлыстов С. П.; заявитель и патентообладатель Белгородский гос. технологический ун-т им. В.Г. Шухова; № 2014153456/03; заявл. 26.12.2014; опубл. 27.03.2016, Бюл. № 9.

25. Пат. 2655499 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Состав шихты для получения вспененного теплоизоляционного материала / Кутугин В.А., Лотов В.А., Курсилев К.В.; заявитель и патентообладатель Курсилев К.В.; № 2017121975; заявл. 22.06.2017; опубл. 28.05.2018, Бюл. № 16.

26. Пат. 2478586 Российская Федерация, МПК С03С11/00, С03В19/08. Способ получения теплоизоляционного материала и шихта для его изготовления / Лотов В.А., Кутугин В.А.; заявитель и патентообладатель Национ. Иссл. Томский политехн. ун-т; № 2011128253/03; заявл. 07.07.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2.

27. Пат. 2478587 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ получения пеностекла и шихта для его изготовления / Лотов В.А., Кутугин В.А.; заявитель и патентообладатель "Национальный иссл. Томский политехн. ун-т"; № 2011128255/03; заявл. 07.07.2011; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10.

28. Пат. 2522606 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00. Способ изготовления пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А.; № 2013131377/03; заявл. 08.07.2013; опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20.

29. Пат. 2513823 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ изготовления цветного пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и

патентообладатель Щепочкина Ю.А.; № 2013107351/03; заявл. 19.02.2013; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11.

30. Пат. 2502686 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ изготовления пеностекла / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю. А.; № 2011150983/03; заявл. 14.12.2011; опубл. 27.12.2013, Бюл. № 36.

31. Пат. 2746337 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00. Способ получения теплоизоляционного материала / Здоренко Н.М., Бессмертный В.С., Самсонова А.О., Черкасов А.В., Пучка О.В., Бондаренко М.А., Макаров А.В.; заявитель и патентообладатель авт. Некомм.орг-ция высш.обр-ния «Белгородск. Ун-т кооперации, экономики и права»; № 2020119138; заявл. 09.06.2020; опубл. 12.04.2021, Бюл. № 11.

32. Пат. 2187473 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00. Способ получения блочного пеностекла / Суворов С.А., Шевчик А.П., Можегов В.С., ЛИ Чы-Тай; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); № 2000118649/03; заявл. 12.07.2000; опубл. 20.08.2002, Бюл. № 23.

33. Пат. 2417170 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ получения блочного пеностекла / Бессмертный В.С., Симачев А.В., Пучка О. В., Дюмина П.С., Маслов А.А., Степанова М.Н.; заявитель и патентообладатель ООО «Пеностекло»; № 2009104671/03; заявл. 11.02.2009; опубл. 20.08.2010, Бюл. № 23.

34. Пат. 2483035 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ активации шихты для производства пеностекла / Пучка О.В., Минько Н.И., Кузьменко А.А., Наумова Я.Г., Вайсера С.С.; заявитель и патентообладатель Белгородский гос. технологический ун-т им. В.Г. Шухова; № 2011145009/03; заявл. 07.11.2011; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 15.

35. Пат. 2485058 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00. Способ получения теплоизоляционного облицовочного материала на основе пеностекла / Пучка О.В., Бессмертный В.С., Степанова М.Н., Калмыкова Е.В.,

Сергеев С. В.; заявитель и патентообладатель Белгородский гос. технологический ун-т им. В.Г. Шухова; № 2011145010/03; заявл. 07.11.2011; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.

36. Пат. 2592002 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, В82У 30/00. Состав пеностеклового композита / Закревская Л.В., Еропова Е.А., Петрунин С.Ю., Киселева С.Ю.; заявитель и патентообладатель Владимирский гос. ун-т им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых; № 2015124213/03; заявл. 22.06.2015; опубл. 20.07.2016, Бюл. № 20.

37. Пат. 2671582 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ получения теплоизоляционного материала – пеностекла и шихта для его изготовления / Дамдинова Д.Р., Лизунов А.А., Дружинин Д.К., Павлов В.Е., Анчилов Н.Н., Вторушин Н.С., Оксехоева Э.А.; заявитель и патентообладатель ПАО "Территориальная генерирующая компания N 14; № 2017118896; заявл. 30.05.2017; опубл. 02.11.2018, Бюл. № 31.

38. Пат. 2503647 Российская Федерация, МПК С04В 38/08. Способ получения строительного материала / Дамдинова Д.Р., Давлетбаев М.А., Павлов В.Е., Алексеева Э.М.; заявитель и патентообладатель Восточно-Сибирский гос. ун-т технологий и управления; № 2012133577/03; заявл. 06.08.2012; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1.

39. Пат. 2684654 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Шихта для производства пеностекла / Фефелов А.Б., Никулин М.Л.; заявитель и патентообладатель ООО "АЙСИЭМ ГЛАСС КАЛУГА"; № 2017126681; заявл. 26.07.2017; опубл. 11.04.2019, Бюл. № 11.

40. Пат. 2697981 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00. Способ получения пеностекла / Онищук В.И., Гливуку А.С., Гливуку Е.А., Дороганов В.А., Коробанова Е.В., Мишин Д.А.; заявитель и патентообладатель Белгородский гос. технолог. ун-т им. В.Г. Шухова; № 2018143212; заявл. 05.12.2018; опубл. 21.08.2019, Бюл. № 24.

41. Пат. 2730236 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Способ получения блочного термостойкого пеностекла / Бессмертный В.С., Здоренко Н.М.,

Самсонова А.О., Бондаренко Н.И., Бондаренко Д.О., Макаров А.В.; заявитель и патентообладатель Белгородский ун-т кооперации, экономики и права; № 2019144556; заявл. 27.12.2019; опубл. 19.08.2020, Бюл. № 23.

42. Пат. 2695429 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ получения пеностекла / Онищук В. И., Гливуку А. С., Гливуку Е. А., Дороганов В.А., Лебедева С.В., Коробанова Е.В.; заявитель и патентообладатель Белгородский гос. технолог. ун-т им. В.Г. Шухова; № 2018141015; заявл. 21.11.2018; опубл. : 23.07.2019, Бюл. № 21.

43. Пат. 2701951 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00, С03С 6/02. Способ получения пеностекла / Лазарев Е.В.; заявитель и патентообладатель АО "Компания "СТЭС-ВЛАДИМИР"; № 2019121517; заявл. 09.07.2019; опубл. 03.10.2019, Бюл. № 28.

44. Пат. 2515520 Российская Федерация, МПК С03С11/00. Гранулированное пеношлакостекло / Смолий В.А., Яценко Е.А., Косарев А.С., Гольцман Б.М.; заявитель и патентообладатель Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова; № 2012138833/03; заявл. 10.09.2012; опубл. 10.05.2014, Бюл. № 13.

45. Пат. 2528798 Российская Федерация, МПК С03С11/00. Гранулированное пеношлакостекло / Яценко Е.А., Смолий В.А., Косарев А.С., Гольцман Б.М.; заявитель и патентообладатель Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова; № 2013119748/03; заявл. 26.04.2013; опубл. 20.09.2014, Бюл. № 26.

46. Пат. 2508255 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Шихта для изготовления стеклогранулята для производства гранулированного пеностекла / Ефременков В.В., Маневич В.Е., Субботин Р.К., Никифоров Е. А.; заявитель и патентообладатель ЗАО "Стромизмеритель"; № 2012119400/03; заявл. 11.05.2012; опубл. : 27.02.2014, Бюл. № 6.

47. Пат. 2608095 Российская Федерация, МПК С03С11/00, С03В19/08. Состав шихты и способ получения пеностекла / Лотов В.А., Кутугин В.А.;

заявитель и патентообладатель ООО "Новитех"; № 2015142386; заявл. 06.10.2015; опубл. 13.01.2017, Бюл. № 2.

48. Пат. 2657577 Российская Федерация, МПК С03С 11/00, С03В 19/08. Способ получения вспененного теплоизоляционного материала / Кутугин В.А., Лотов В.А., Курсилев К.В.; заявитель и патентообладатель Курсилев К.В; № 2017121976; заявл. 22.06.2017; опубл. 14.06.2018, Бюл. № 17.

49. Пат. 2484029 Российская Федерация, МПК С03С 11/00. Сырьевая смесь для изготовления пеностекла / Верещагин В. И., Казьмина О. В., Абияка А.Н., Аверкова А.В., Кузнецова Н.А.; заявитель и патентообладатель Национ. иссл. Томск. политехн. ун-т; № 2011140665/03; заявл. 06.10.2011; опубл. 20.04.2013, Бюл. № 11.

50. Пат. 2490219 Российская Федерация, МПК С03В 19/08, С03С 11/00. Способ изготовления пеностекла / Казанцева Л.К., Железнов Д.В.; заявитель и патентообладатель Институт геологии и минералогии СО РАН; № 2012107049/03; заявл. 27.02.2012; опубл. 20.08.2013, Бюл. № 23.

51. Леонович С.Н., Свиридов Д.В., Беланович А.Л., Карпушенкова Л.С., Карпушенков С.А., Ким Л.В. Использование щелочной активации для получения пористого стеклокерамического материала из глинистого сырья // Вестник ИШ ДВФУ. 2020. №2 (43). С. 132-140.

52. Пат. 2484063 Российская Федерация, МПК С04В 38/02, С04В 33/00. Способ изготовления пеностекла / Селиванов Ю.В., Шильцина А.Д., Логинова Е.В., Селиванов В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет"; № 2012104036/03; заявл. 06.02.2012; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16.

53. Сайт производителя пеностекла компании Гранулин [Электронный ресурс]. URL: <http://granulin.ru/> (дата обращения 12.03.2024).

54. Сайт производителя строительных материалов Etiz [Электронный ресурс]. URL: <https://etiz.ru/> (дата обращения 12.03.2024).

55. Сайт компании ООО «Объединенная промышленная инициатива» [Электронный ресурс]. URL: <http://o-p-i.ru/> (дата обращения 12.03.2024).
56. Сайт компании НПО Силикат [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nposilicat.ru/> (дата обращения 10.01.2022).
57. Сайт компании Сталькон-Д [Электронный ресурс]. URL: <https://stalkond.ru/> (дата обращения 12.03.2024).
58. Сайт производителя пеностекла [Электронный ресурс] URL: <http://spbpenosteklo.ru/> (дата обращения 12.03.2024).
59. Сайт производителя пеностекла [Электронный ресурс]. URL: <https://icmglass.ru/> (дата обращения 12.03.2024).
60. Сайт производителя блоков из пеностекла [Электронный ресурс]. URL: [изостек.рф](http://izostek.rf) (дата обращения 12.03.2024).
61. Сайт производителя теплоизоляционных материалов [Электронный ресурс]. URL: <https://amaxmir.ru/> (дата обращения 12.03.2024).
62. Сайт производителя пеностекла [Электронный ресурс]. URL: <https://www.penosytal.com/> (дата обращения 12.03.2024).
63. Жугинисов М.Т., Айдос Омарбек. Аналитический обзор исследований по технологии пеностекла // Молодой ученый. 2022. № 48 (443). С. 51-56.
64. Сулейменов С. Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах из минеральных отходов промышленности. – М.: Манускрипт, 1996. 298 с.
65. Соколов Э.М., Москвичев Ю.А., Фролова Е.А. и др. Утилизация отходов производства и потребления. Учебное издание. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2006. 388 с.
66. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат, 1990. 352 с.
67. Китайгородский И.И. и его труды в области химии и химической технологии стекла, керамики и ситаллов: монография / А.М. Смолеговский. Пермь: НП "Базальтовые технологии", 2005. 143 с.

68. Смолий В.А. Разработка ресурсосберегающей технологии теплоизоляционного ячеистого золотшлякового стекла строительного назначения : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.11 / Смолий Виктория Александровна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. технол. ин-т]. Санкт-Петербург, 2012. 165 с.
69. Grushko I.S., Maslakov M.P. Crystalline Phase Formation in a Foam Glass Matrix and its Effect on Material Performance // Glass and Ceramics. 2019. Vol. 75. № 11-12. P. 465-470. DOI 10.1007/s10717-019-00113-6.
70. Павлушкин Н.М. Основы получения ситаллов. Часть вторая. Учебное пособие. М.: Стройиздат, 1967. 209 с.
71. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Под ред. Б.Г. Варшала. Ленинград: Наука, 1991. 275 с.
72. Сычева Г.А., Полякова И.Г. Поверхностная кристаллизация стекол на основе доменных шлаков // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 4. С. 512-520.
73. Сычева Г.А. Гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов серебросодержащих стекол и их оптические свойства // Физика и химия стекла. 2014. Т. 41. № 4. С. 530-535.
74. Сычева Г.А., Полякова И.Г., Костырева Т.Г. Объемное зарождение кристаллов, катализированное Cr_2O_3 , в стеклах на основе доменных шлаков // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 3. С. 334-343.
75. Филипович В.Н., Калинина А.М., Сычева Г.А. Стеклообразование и катализированное зарождение кристаллов // Стеклообразное состояние. Труды VIII Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. Л.: Наука, 1988. С. 87-96.
76. Сычева Г.А., Полякова И.Г. Объемное зарождение кристаллов в стеклах на основе доменных шлаков // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 370-386.
77. Мурашкевич А.Н. Теория и методы выращивания монокристаллов: учеб. пособие для студентов специальности “Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий” / А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский. Минск: БГТУ, 2010. 214 с.

78. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С. Структура и прочность пеностеклокристаллических материалов из низкотемпературного стеклогранулята // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 4. С. 501-509.

79. 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. № 6. P. 549-561. DOI 10.31857/S013266512006010.

80. Казьмина О.В., Семухин Б.С., Иванов Ю.Ф., Казьмин В.П. Особенности образования наноструктуры пеностеклокристаллических материалов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2013. № 12. С. 43–46.

81. Казьмина О.В., Кузнецова Н.А. Получение высокоэффективного теплоизоляционного строительного материала на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 1–2. С. 78-82.

82. Казьмина О.В., Кузнецова Н.А., Верещагин В.И., Казьмин В.П. Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 3. С. 52-56.

83. Сусяев В.И., Казьмина О.В., Семухин Б.С., Землянухин Ю.П., Дорожкин К.В. Исследование электромагнитных характеристик стеклокристаллического пеноматериала // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 9/2. С. 312-314.

84. Семухин Б.С., Казьмина О.В., Волкова А.Ю., Сусяев В.И. Физические свойства пеностекла, модифицированного диоксидом циркония // Известия высших учебных заведений. Физика. 2016. Т. 59. № 12. С. 133-138.

85. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.

86. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1966. 348 с.

87. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А. Явление ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974. 220 с.

88. Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., Martín M.I., Rincón J.M., Romero M. Thermal approach to evaluate the sintering-crystallization ability in a nephelineforsterite-based glass-ceramics // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. V. 123. Iss. 1. P. 241-248.
89. Taurino R., Lancellotti I., Barbieri L., Leonelli C. Glass-ceramic foams from borosilicate glass waste // *International J. Applied Glass Science*. 2014. V. 5. Iss. 2. P. 136-145.
90. Zhang W., Liu H. A Low-Cost Route for Fabrication of Wollastonite GlassCeramics Directly Using Soda-Lime Waste Glass by Reactive Crystallization-Sintering // *Ceram. Int*. 2013. V. 39. № 2. P. 1943-1949.
91. Agathopoulos S., Tulyaganov D.U., Ventura J.M.G., Kannan S., Saranti A.,
92. Karakassides M.A., Ferreira J.M.F. Structural Analysis and Devitrification of Glasses Based on the CaO–MgO–SiO₂ System with B₂O₃, Na₂O, CaF₂ and P₂O₅ Additives // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. V. 352. № 4. P. 322-328.
93. Schabbach L.M., Andreola F., Karamanova E., Lancellotti I., Karamanov A., Barbieri L. Integrated approach to establish the sinter-crystallization ability of glasses from secondary raw material // *J. Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. Iss. 1. P. 10-17.
94. Karamanov A., Maccarini Schabbach L., Karamanova E., Andreola F., Barbieri L., Ranguelov B., Avdeev G., Lancellotti I. Sinter-crystallization in air and inert atmospheres of a glass from pre-treated municipal solid waste bottom ashes // *J. NonCrystalline Solids*. 2014. V. 389. P. 50-59.
95. Smiljanić S., Karamanova E., Grujić S., Rogan J., Stojanović J., Matijašević S., Karamanov A. Sintering, crystallization and foaming of La₂O₃ · SrO · 5B₂O₃ glass powders – effect of the holding temperature and the heating rate // *J. Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 481. P. 375-382.
96. Kamusheva A., Hamzawy E.M.A., Karamanov A. Crystallization and structure of glass – ceramic from electric arc furnace slag // *J. Chemical Technology and Metallurgy*. 2015. V. 50. Iss. 4. P. 512-519.

97. Avramova K., Karamanov A., Avramov I. Variations in non-isothermal surface crystallization kinetics due to minor composition changes // *J. Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 42815. № 17514. P. 49-53.

98. Karamanov A., Avramov I., Arrizza L., Pascova R., Gutzow I. Variation of Avrami parameter during non-isothermal surface crystallization of glass powders with different sizes // *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. Iss. 12–13. P. 1486-1490.

99. Karamanov A., Paunović P., Rangelov B., Ljatif E., Kamusheva A., Načevski G., Karamanova E., Grozdanov A. Vitrification of hazardous Fe–Ni wastes into glassceramic with fine crystalline structure and elevated exploitation characteristics // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2017. V. 5. Iss. 1. P. 432-441.

100. Веницкий А.Л., Рябов Г.К., Сеник Н.А. и др. Использование кремнеземсодержащего сырья для изготовления гранулированных теплоизоляционных материалов по технологии низкотемпературного вспенивания // *Современное промышленное и гражданское строительство*. 2012. Т. 8. № 3. С. 137-148.

101. Ибраев М.К., Нугужинов Ж.С., Рахимов А.М. и др. Сравнительная характеристика одностадийного и двухстадийного получения пеностеклокристаллических материалов // *COLLOQUIUM-JOURNAL*. 2017. № 8 (8). С. 47-52.

102. Апкарьян А.С., Кульков С.Н. Формирование структуры и закрытой пористости в процессе высокотемпературного обжига гранул пористого стеклокерамического материала // *Перспективные материалы*. 2017. № 10. С. 62-68.

103. Береговой В.А., Сорокин Д.С., Береговой А.М. Эффективные теплоизоляционные материалы с регулируемыми декоративными свойствами на основе опочных горных пород // *Региональная архитектура и строительство*. 2014. № 2. С. 84-88.

104. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск: Наука и техника, 1975. 248 с.

105. Разработка эффективных строительных конструкций, материалов и изделий в условиях сейсмичности и сурового климата Республики Бурятия : отчет о НИР (промежуточ.) / ФГБОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный

университет технологий и управления»; рук. Дамдинова Д.Р.; исполн.: Павлов В.Е. [и др.]. Улан-Удэ, 2014. 85 с.

106. Сопегин Г.В., Семейных Н.С. Подготовка исходных компонентов шихты в производстве гранулированного пеностекла // *Master`s Journal*. 2016. V. 2. P. 44-54.

107. Sarkisov P. D., Semin M. A., Egorova L. S. Vitrification and crystallization of glasses in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})\text{-CaO-MgO-R}_2\text{O}$ system // *Glass and Ceram.* 1995. V. 52. № 11. P. 294-295.

108. Дадминова Д.Р., Хардаев П.К., Карпов Б.А. и др. Технологические подходы к получению пеностекол с регулируемой поровой структурой // *Строительные материалы*. 2007. № 3. С. 68-70.

109. Казьмина О.В., Семухин Б.С., Иванов Ю.Ф., Казьмин В.П. Особенности образования наноструктуры пеностеклокристаллических материалов // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2013. № 12. С. 43-46.

110. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н. Оценка составов и компонентов для получения пеностеклокристаллических материалов на основе алюмосиликатного сырья // *Стекло и керамика*. 2009. № 3. С. 6-8.

111. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов // *Стекло и керамика*. 2009. № 10. С. 5-8.

112. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н. Перспективы использования тонкодисперсных кварцевых песков в производстве пеностеклокристаллических материалов // *Стекло и керамика*. 2008. № 9. С. 28-30.

113. Елистратова А.В., Казьмина О.В. Исследование кристаллизационных процессов, протекающих в стеклогрануляте при получении пеностеклового материала // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2014. Т. 57. № 9/3. С. 34-37.

114. Пучка О.В., Вайсера С.С., Лесовик В.С., Сергеев С.В. Управление процессом структурообразования как фактор формирования стеклокомпозитов

функционального назначения // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2017. № 9. С. 6-14.

115. Пучка О.В., Сергеев С.В., Вайсера С.С., Калашников Н.В. Высокоэффективные теплоизоляционные материалы на основе техногенного сырья // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2013. № 2. С. 51-55.

116. Пучка О.В., Лесовик В.С., Вайсера С.С. Использование стеклокомпозитов для строительства в условиях Арктики // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства: сб. докл. междунар. науч.-практ. конф., посв. 70-летию В. С. Лесовика: в 3 ч. / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Белгород, 2016. С. 29-36.

117. Пучка О.В., Вайсера С.С. К вопросу о повышении прочности пористых материалов // Научные технологии и инновации: сб. докл. междунар. науч.-практ. конф. в 3 ч. / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Белгород, 2016. С. 332-337.

118. Francis A.A., Abdel Rahman M.K. Structure Characterization and Optimization of Process Parameters on Compressive Properties of Glass-Based Foam Composites // Environmental Progress and Sustainable Energy. 2014. V. 33. Is. 3. P. 800-807.

119. Lebullenger R., Chenu S., Rocherullé J. et al. Glass foams for environmental applications (Conference Paper) // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. Is. 44-49. P. 2562-2568.

120. Xu B., Liang K. M., Cao J. W., Li Y. H. Preparation of foam glass ceramics from phosphorus slag (Conference Paper) // Advanced Materials Research. 6th China International Conference on High-Performance Ceramics, CICC-6; Harbin; China; 2009. V. 105-106. Is. 1. 2010. P. 600-603.

121. Грушко И.С. Теоретические и технологические основы процессов формирования микроструктуры пеностекла с использованием вторичного минерального сырья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. № 11. С. 16-25. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-4-16-25

122. Сопегин Г.В., Рустамова Д.Ч., Федосеев С.М. Анализ существующих технологических решений производства пеностекла // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. Вып. 12. С. 1584-1609. DOI: 10.22227/1997- 0935.2019.12.1584-1609
123. Грушко И.С., Маслаков М.П. Формирование кристаллической фазы в матрице пеностекла и ее влияние на эксплуатационные свойства материала // Стекло и керамика. 2018. № 12. С. 10–16.
124. Латынцева Е. А., Подойникова Я. Р., Безрукова Т. А., Муртазина А. А. Влияние сырья на свойства пеностекла и перспективы развития // Строительные материалы и изделия. 2020. Т. 3, № 1. С. 44-48.
125. Грушко И.С. Установление закономерностей влияния гетерогенной микроструктуры пеностекольного материала на его теплофизические и прочностные свойства // Современные строительные материалы и технологии: Сборник научных статей III Международной конференции, Калининград, 26–29 мая 2020 года / Под редакцией М.А. Дмитриевой. Том Выпуск 3. – Калининград: Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, 2021. С. 71-77.
126. Guo Y., Zhang Y., Huang H. et al. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent // Construction and Building Materials. 2016. No. 125. P. 1093-1100.
127. Грушко И.С. Факторы, оказывающие влияние на процесс управляемой кристаллизации в различных системах стекол // Информационные технологии в обследовании эксплуатируемых зданий и сооружений: Материалы XIX международной научно-технической конференции, Новочеркасск, 22–23 октября 2020 года. Новочеркасск: ООО "Лик", 2020. С. 189-193.
128. Семухин Б.С., Вотинов А.В., Казьмина О.В., Ковалев Г.И. Влияние малых добавок диоксида циркония на акустические свойства пеностекольных материалов // Вестник ТГАСУ. 2014. №6 (47). С. 123-131.
129. О. А. Добринская, Н. И. Минько. Реакционная способность аморфных горных пород с точки зрения их взаимодействия в шихтах для стеклокристаллических материалов // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 5. С. 607-615.

130. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск: Изд-во БГУ, 1974. 224 с.
131. Китайгородский И.И., Качалов Н.Н., Варгин В.В. и др. Технология стекла. Издательство: Стройиздат. 1967. 564 с.
132. Справочник «Наилучшие доступные технологии в производстве стекла» Издание официальное. М.: Стандартинформ, 2015. 267 с.
133. ГОСТ 30108-94 Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов.
134. Майконов А., Абдыров А.М., Шаншарова Л.С. и др. Исследование химического состава «летучей» золы и ее влияние на прочность цементного камня // Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия: Химия. География. Экология. 2023. № 3(144). С. 42-50. DOI 10.32523/2616-6771-2023-144-3-42-50.
135. Кравченко В.Н., Кунилова И.В. Вещественный состав золы от сжигания углей как основа выбора технологии переработки // Минералы: строение, свойства, методы исследования. 2021. № 12. С. 82.
136. Shaun T. Lancaster, Eskil Sahlin, Marcus Oelze, Markus Ostermann et al. Evaluation of X-ray fluorescence for analysing critical elements in three electronic waste matrices: A comprehensive comparison of analytical techniques // Waste Management. 2024. V. 190. P. 496-505.
137. Gonzalez-Fernandez O., Queralt I., Carvalho M.L., Garcia G. Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2007. V. 262, Is. 1. P. 81-86.
138. Никашина В.А., Новакова А.А., Демьяненко А.В. и др. Исследование физико-химических свойств цеолитсодержащих туфов, модифицированных магнетитом // Геохимия. 2021. Т. 66. № 1. С. 81-88.
139. Белькова О.Н., Бычинский В.А., Щадов И.М., Котельников Н.В. Физико-химическое моделирование процессов горения углей черемховского

месторождения методом минимизации энергии Гиббса // Изв. вузов Горный журнал. 2000. Вып. 2. С. 78-84.

140. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.

141. Тупицын А.А. Развитие и применение методов физико-химического моделирования природных и технологических процессов : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04 / Тупицын Алексей Альбертович; [Место защиты: Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН"]. Иркутск, 2011. 354 с.

142. Grushko I.S. Mathematical modeling of the technological stages of porous glass production (review) // Glass and Ceramics. 2017. Vol. 73. № 9-10. P. 355-360. DOI 10.1007/s10717-017-9888-1.

143. Грушко И.С. Исследование напряжений пеностекла с учетом тепловых нагрузок при отжиге // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2018. № 2(198). С. 90-95. DOI 10.17213/0321-2653-2018-2-90-95.

144. Grushko I. The influence of the annealing mode on stress elimination in a foam glass structure // Journal of the Serbian Chemical Society. 2021. Vol. 86. № 1. P. 103-113. DOI 10.2298/JSC191218034G.

145. Grushko I. Definition of the strain-stress distribution of porous glass in the retarded cooling temperature range // MATEC Web of Conferences, Rostov-on-Don, 13–15 сентября 2017 года. Rostov-on-Don: EDP Sciences, 2017. P. 03006. DOI 10.1051/matecconf/201713203006.

146. Шеин А.Б., Габов А.Л. Физические методы исследования. Металлография, микроскопия, электронная спектроскопия: учебное пособие // Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. Пермь, 2023. 168 с.

147. Саперова Э.И. Особенности учета себестоимости в строительстве / Э. И. Саперова // Молодой ученый. 2018. № 18 (204). С. 362-364.

148. Приходько К.Н. Отраслевые особенности учета затрат в строительстве // Актуальные проблемы науки: взгляд студентов. 2023. С. 87-89.

149. Пантелеев В.Г., Ларина Э.А., Мелентьев В.А., Сергеева Т.Е., Мокрушин А.Р. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справочное пособие / Под ред. В.А. Мелентьева. Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. 288 с.

150. Vijay Kumar Thakur Manju Kumari Thakur Michael R. Kessler, Handbook of Composites from Renewable Materials, Polymeric. 2017. P. 357. DOI:10.1002/9781119441632

151. Сайт компании НчГРЭС [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ogk2.ru/rus/branch/novocherkgres/> (дата обращения 23.01.2025).

152. Лунев А.А. Обоснование расчетных значений механических характеристик золошлаковых смесей для проектирования земляного полотна : диссертация ... кандидата технических наук : 05.23.11. Омск, 2019. 192 с.

153. Данилович И.Ю., Сканава Н.А. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов: Учеб. пособие для СПТУ. М.: Высш.шк., 1988. 72 с.

154. Грушко И.С. Теоретическое и практическое изучение золошлаковой смеси ТЭС Ростовской области как сырьевого материала для производства пеностекла // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2020. № 4(81). С. 168-186.

155. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Структура минералов. М.: Издательство «МИР», 1967. 389 с.

156. Франк-Каменецкий В.А., Каменцев И.Е. Микроизоморфизм и условия образования кварца. В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного образования. Л.: Наука, 1967. С. 68-76.

157. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. 239 с.

158. Daniele Mazza and Mario Vallino Mullite-Type Structures in the Systems Al₂O₃-Me₂O (Me = Na, K) and Al₂O₃-B₂O₃, J Am Lrram Soc. 1992. V. 75. P. 1929-1934.

159. Bragg W.H. X-rays and crystal structure. Philos. Trans. R. Soc. A: Math, Phys. Eng. Sci., 1915.

160. Nishikava S. Structure of Some Crystals of Spinel Group. Struct // Spinel Magnetite. 1915. V. 8(7). P. 199-209.

161. Грушко И.С. Термодинамический расчет процесса плавления кремнийсодержащих отходов // Стекло: наука и практика (GlasSP2021): сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 года / Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Санкт-Петербург: ООО "Издательство "ЛЕМА", 2021. С. 27-29.

162. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. 287 с.

163. Головных Н.В., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Шепелев И.И. Совершенствование технологии переработки растворов и отходов газоочистки алюминиевого производства // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 10. С. 453-461. DOI: 10.31044 / 1684-5811-2019-20-10-453-461.

164. Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач : диссертация ... доктора геолого-минералогических наук : 25.00.35 / Чудненко Константин Вадимович; [Место защиты: Иркут. гос. техн. ун-т]. Иркутск, 2007. 385 с.

165. Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А., Авченко О.В., Бычинский В.А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. № 11. С. 1207-1219.

166. Ramesh C.P., Vageesh H.P., Raghavendra T., Udayashankar B.C., Shashishankar, A. Self-compacting concrete containing large volumes of class C flyash and processed slag sand for carbon foot print mitigation // International Journal of Engineering Research and Technology. 2019. V. 12. Iss. 5. P. 636-641.

167. Patel S., Shahu, J.T. Comparison of industrial waste mixtures for use in subbase course of flexible pavements // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2018. V. 30. Iss. 7. P. 04018124. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002320.
168. Chase M.W., Jr., Davies C.A., Downey J.R. et al. JANAF Thermodynamical Tables Third Edition // *J. Phys. & Chem. Reference Data*. 1985. V. 14(1). P. 926.
169. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. *The Properties of Gases and Liquids*; McGraw-Hill Book Company: New York, 1987. 753 p.
170. Каганович Б.М., Филипов С.П., Анциферов Е. Эффективность химических технологий, термодинамика, экология прогнозы. Новосибирск: Наука, 1989. 256 с.
171. Асланян Г.С., Шпильрайн Э.Э., Кузьминнов В.Л. *Твердое солнце земли* М. Наука, 1990. 176 с.
172. Введенский А.А. *Термодинамические расчеты в топливной промышленности*. М.: Гостехиздат, 1949. 330 с.
173. Лавров Н.В. *Физико-химические основы горения и газификации топлив*. М. Металлиздат, 1957. 340 с.
174. Котельников Н.В. *Утилизация органоминеральных твердых отходов углеобогащательной фабрики : диссертация ... кандидата технических наук : 25.00.36*. Иркутск, 2002. 191 с.
175. Кизилыптейн Л.Я., Левченко С.В., Перетяцько А.Г. Формирование газовой фазы элементов-примесей при сжигании углей на ТЭС // *Химия твердого топлива*. 1990. № 6. С. 136-139.
176. Grushko I.S., Vychinskii V.A., Chudnenko K.V. Physicochemical Simulation of the Melting Process of Silicon-Containing Waste from the Energy Complex // *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*. 2021. V. 73(10). P. 3000-3009. DOI 10.1007/s11837-021-04820-w.
177. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019667109 Российская Федерация. Расчет режимов отжига пеностекла: № 2019662539: заявл. 10.10.2019: опубл. 19.12.2019 / И. С. Грушко; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего

образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова».

178. Грушко И.С. Исследование процесса формирования структуры золошлакового пористого стекла на стадии отжига с применением математического моделирования // Стекло: наука и практика: Сборник тезисов международной конференции. Санкт-Петербург: ООО "Издательство "ЛЕМА", 2017. С. 122-124.

179. Федосов С.В., Баканов М.О., Грушко И.С. Использование методов сетевого моделирования для технологии производства пеностекла // Автоматизация, телекоммуникации, информационные технологии и программное обеспечение 2023 (АТИТС 2023): Материалы международной научно-практической конференции. Симферополь: ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», 2023. С. 47-59.

180. Федорова Н.Н., Вальгер С.А., Данилов М.Н., Захарова Ю.В. Основы работы в ANSYS 17. М.: ДМК Пресс, 2017. 210 с.

181. GMSH Reference Manual. Gmsh 3.0. URL: <http://gmsh.info/doc/texinfo/gmsh.html> (дата обращения 23.01.2025).

182. Grushko I.S. Mathematical model of the foaming process of porous slag glass // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2017. Vol. 52(1). P. 87-92.

183. Грушко И.С. Математическое моделирование в процессах теплообмена пористых тел // Моделирование. Теория, методы и средства: Материалы 16-ой Международной научно-практической конференции, посвященной 110-летию Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова. Новочеркасск: ООО "Лик", 2016. С. 208-211.

184. Диоксид углерода. Коэффициенты вязкости, теплопроводности и число Прандтля разреженного газа в диапазоне температур 150...2000 К. Таблицы справочных стандартных данных. ГСССД 101-86. М. : Изд-во стандартов, 1986. 18 с.

185. Теплопроводность газов и жидкостей / Н.В. Цедерберг. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. 408 с.

186. Излучательные свойства твердых материалов: справочник / Л.Н. Латыев, В.А. Петров, В.Я. Чеховский, Е.Н. Шестаков. М.: Энергия, 1974. 472 с.
187. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968. 464 с.
188. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1981. 492 с.
189. Grushko I.S. Ash-And-Slag-Waste-based Porous Glass: Synthesis and Properties // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: 2018 2nd International Conference on Advanced Technologies in Manufacturing and Materials Engineering, ATMME 2018, Harbin, 04–06 мая 2018 года. Harbin: Institute of Physics Publishing, 2018. P. 012001. DOI 10.1088/1757-899X/389/1/012001.
190. Баканов М.О., Грушко И.С., Кузнецов И.А. Моделирование нелинейных процессов динамики теплопереноса на стадии изотермической выдержки пеностекла // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2023. № 3-4(92). С. 103-115.
191. Grushko I.S. Computation of Foam Glass Thermal Field in the Annealing Process // Glass Physics and Chemistry. 2018. Vol. 44(3). P. 228-233. DOI 10.1134/S1087659618030045.
192. Grushko I.S. Mathematical Simulation of Porous Glass Thermal Processes at Annealing Stage // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Chelyabinsk. Chelyabinsk: Institute of Physics Publishing, 2017. P. 012027. DOI 10.1088/1757-899X/262/1/012027.
193. Грушко И.С. Влияние технологических добавок на структуру пеностекла // Строительные материалы. 2022. № 4. С. 44-49. DOI 10.31659/0585-430X-2022-801-4-44-48.
194. Грушко И.С., Скибин Г., Дружинина Е. Обоснование и проектирование составов теплоизоляционного материала (пеностекла) с использованием вторичных ресурсов // Строительство и техногенная безопасность. 2019. № 15(67). С. 87-100.

195. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. Nat. Chem. Lab. Indust. 1988. V. 60. P. 27-121.
196. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1977. 592 p.
197. Helgeson H.C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures // American Journal of Science. 1985. V. 285 (9). P. 845-855.
198. 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. V. 29. P. 445-552.
199. Федосов С.В., Баканов М.О., Грушко И.С., Бычинский В.А. Моделирование физико-химических процессов при синтезе пеностекла различных модификаций: фазовый анализ и прогнозирование свойств // Construction and Geotechnics. 2023. Т. 14, № 4. С. 19-33. DOI 10.15593/2224-9826/2023.4.02.
200. Федосов С.В., Баканов М.О., Грушко И.С. Применение техногенного сырья в процессе синтеза пеностекла с гетерогенной микроструктурой // Вестник МГСУ. 2024. Т. 19, № 2. С. 258-269. DOI 10.22227/1997-0935.2024.2.258-269.
201. Грушко И.С. Изучение структуры пеностекла с аморфно-кристаллическим каркасом // Информационные технологии в обследовании эксплуатируемых зданий и сооружений: Материалы XX международной научно-технической конференции, Новочеркасск. Новочеркасск: ООО "Лик", 2021. С. 219-222.
202. Федосов С.В., Баканов М.О., Грушко И.С. Анализ влияния принципов гетерогенной кристаллизации на формирование структуры и свойств пеностекла. Часть 1. Введение в методологию исследования // Academia. Архитектура и строительство. 2024. № 1. С. 171-179. DOI 10.22337/2077-9038-2024-1-171-179.
203. Федосов С.В., Баканов М.О., Грушко И.С. Анализ влияния принципов гетерогенной кристаллизации на формирование структуры и свойств пеностекла. Часть 2. Влияние состава сырья и технологических параметров производства на

свойства пеностекла // Academia. Архитектура и строительство. 2024. № 3. С. 128-136. DOI: 10.22337/2077-9038-2024-3-128-136.

204. Федосов С.В., Баканов М.О., Грушко И.С. Структура и свойства пеностекла, модифицированного оксидом хрома Cr_2O_3 // Фундаментальные поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2022-2023 годы: Научные труды РААСН. В 2-х томах. М.: Издательство АСВ, 2024. С. 455-489.

205. Федосов С.В., Баканов М.О., Грушко И.С. Использование регрессионного анализа для прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла // Эксперт: теория и практика. 2023. № 3(22). С. 121-130. DOI 10.51608/26867818_2023_3_121.

206. Федосов С.В., Баканов М.О., Грушко И.С. Предиктивное моделирование эксплуатационных свойств пеностекла с использованием моделей машинного обучения на основе линейной регрессии // Умные композиты в строительстве. 2024. Т. 5, № 2. С. 20-38. DOI: 10.52957/2782-1919-2024-5-2-20-38.

207. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024612578 Российская Федерация. Автоматизированная аналитическая система для исследования эксплуатационных свойств пеностекла: № 2024611180: заявл. 22.01.2024; опубл. 02.02.2024 / С.В. Федосов, М.О. Баканов, И.С. Грушко, И.А. Кузнецов.

208. СП 50.13330.2012 Тепловая защита зданий.

209. Приказ МЧС России от 12.03.2020 N 151 «Об утверждении свода правил СП 2.13130 «Системы противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты».

210. СП 2.13130.2020. Свод правил. Системы противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты.

211. Федеральный закон от 5 апреля 2013 г. N 44-ФЗ «О контрактной системе в сфере закупок товаров, работ, услуг для обеспечения государственных и муниципальных нужд».

212. СП 23-101-2004 Проектирование тепловой защиты зданий.
213. СП 51.13330.2011. Защита от шума. Актуализированная редакция СНиП 23-03-2003.
214. Федеральный закон от 30.12.2009 N 384-ФЗ (ред. от 02.07.2013) «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений».
215. ГОСТ 31295.2-2005. Шум. Затухание звука при распространении на местности. Часть 2. Общий метод расчета.
216. СП 276.1325800.2016. Здания и территории. Правила проектирования защиты от шума транспортных потоков (Приказ Минстроя России от 3 декабря 2016 г. № 893/пр).
217. Осипов Г.Л., Коробков В.Е., Климухин А.А. и др. Справочник проектировщика. Защита от шума в градостроительстве. М.: Стройиздат. 1993. 96 с.
218. Сайт компании ООО «Объединенная промышленная инициатива» [Электронный ресурс]. URL: <http://o-p-i.ru/> (дата обращения 23.01.2025).
219. Сайт компании ООО «РегионСервис» [Электронный ресурс]. URL: <https://eco-logist.ru/> (дата обращения 23.01.2025).
220. Сайт компании АО «Петромакс» [Электронный ресурс]. URL: <https://petromaxi.com/> (дата обращения 23.01.2025).
221. Сайт компании НПП Спектропласт [Электронный ресурс]. URL: <https://www.splast.ru/> (дата обращения 23.01.2025).
222. Сайт компании РостовУголь [Электронный ресурс]. URL: <https://ростовуголь.рф/> (дата обращения 23.01.2025).
223. Сайт компании VestaTraid [Электронный ресурс]. URL: <https://vestatraid.ru/> (дата обращения 23.01.2025).
224. Сайт компании ХимПэк [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chempack.ru/> (дата обращения 23.01.2025).
225. Сведения о финансовых результатах компании [Электронный ресурс]. URL: https://www.audit-it.ru/contragent/1127746209667_ooo-opi (дата обращения 23.01.2025).

226. Справочная информация о рынке труда [Электронный ресурс]. URL: <https://hh.ru/> (дата обращения 23.01.2025).

227. Сайт компании Технониколь [Электронный ресурс]. URL: <https://nav.tn.ru/> (дата обращения 23.01.2025).

228. Сайт производителя Acoustic Panel [Электронный ресурс]. URL: <https://акустическиепанели.рф/> (дата обращения 23.01.2025).

ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное)

Протокол лабораторных испытаний № 2088-В от 04.03.2020 г.
Экспертное заключение к протоколу лабораторных испытаний
№ 09.09-35/932.1 от 04.03.2020 г.

<p>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</p> <p style="font-size: small;">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 №40301810260152000001 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</p>			
<p>Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.510114 Дата внесения в реестр сведений об аккредитованном лице 09.09.2016 г.</p>			
<p>ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ № 2088-В от 04.03.2020г.</p>			
<p>1. Наименование, место нахождения (регистрации), ИНН, ОГРН/ОГРНИП заказчика: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования "Донской государственный технический университет", РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1 ИНН 6165033136, ОГРН 1026103727847</p>			
<p>2. Наименование юридического лица, индивидуального предпринимателя или физического лица, у которого отбирались пробы (образцы), место нахождения (регистрации): Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования "Донской государственный технический университет", РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1</p>			
<p>3. Место отбора проб (образцов), его адрес: образец отобран заказчиком по адресу, указанному в заявлении: ННГРЭС, г. Новочеркасск Ростовской области</p>			
<p>4. Объект испытаний и его характеристика: золошлаковая смесь дата изготовления: -</p>			
<p>5. Изготовитель продукции (наименование, адрес производства, включая страну): -</p>			
<p>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</p>			
<p>Время и дата доставки проб (образцов) в ИЛЦ: 13 час. 00 мин. 02.03.2020г. Условия транспортирования пробы (образцов): автотранспортом Условия хранения пробы (образца) до отправки в ИЛЦ: - Отклонения от процедуры отбора проб: -</p>			
<p>7. Цель проведения испытаний: личные цели, заявление № 01-11/951 от 02.03.2020г.</p>			
<p>8. Дополнительные сведения: ответственность за соблюдение процедуры отбора и доставки несет заказчик</p>			
<p>9. Документы, устанавливающие методику отбора проб: -</p>			
<p>10. Документ, в соответствии с которым произведена и может быть идентифицирована продукция: -</p>			
<p>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)"</p>			
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; font-size: small;">Код образца (пробы): 020320P2088-В.1</td> <td style="width: 50%; font-size: small;">Общее количество страниц: 3 Страница: 1</td> </tr> </table> <p style="font-size: x-small;">Настоящий протокол подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО»</p>		Код образца (пробы): 020320P2088-В.1	Общее количество страниц: 3 Страница: 1
Код образца (пробы): 020320P2088-В.1	Общее количество страниц: 3 Страница: 1		

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.	03.008748.19	от 02.08.2019 г. до 01.08.2020 г.
Установка спектрометрическая МКС-01А «МУЛЬТИРАД», 471791(0904-Ар-Б-Г), 2009 г.	08.003069.19	от 26.04.2019 г. до 25.04.2020 г.

Код образца (пробы): 020320P2088-B.1

Общее количество страниц: 3 Страница: 2

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

№ 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:

Образец поступил: 13 час. 00 мин. 02.03.2020г. **Код:** 020320P2088-B.1
№ протокола испытаний: 2088-B

Дата окончания проведения исследований: 03.03.2020г.

I.	Эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40	(174±21) 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)

Руководитель испытательного лабораторного центра: _____  Кульвеев И.П.
(подпись)



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ
ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
"ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ В РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ"**

Место нахождения и адрес места фактической деятельности:
ул. 7-я линия 67, Ростов-на-Дону, 344019
Тел.: (863) 251 04 92, факс: (863) 251 02 06, E-mail: master@donses.ru
ОКПО 76921470, ОГРН 1056167011944, ИНН/КПП 6167080156/616701001

Аттестат аккредитации
№ RA.RU.710028
Дата включения
аккредитованного лица в реестр
24.04.2015 г.



**Экспертное заключение
к протоколу лабораторных испытаний
№ 09.09-35/932.1-ЭЗ от 04.03.2020г.**

Дата проведения инспекции: 04.03.2020г.

Наименование и местонахождение заказчика: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет», по адресу: РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1.

Наименование образца: золошлаковая смесь.

Наименование места отбора образца, его адрес: образец отобран заказчиком по адресу, указанному в заявлении: НчГРЭС, г. Новочеркасск Ростовской области.

Материалы, представленные на санитарно-эпидемиологическую экспертизу:

1. Заявление № 01-11/951 от 02.03.2020г., Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет».

2. Протокол лабораторных испытаний ИЛЦ ФБУЗ «ЦГиЭ в РО» № 2088-В от 04.03.2020г.

Дополнительные сведения: ответственность за соблюдение процедуры отбора проб и доставку несет заказчик.

Санитарно-эпидемиологическая экспертиза проведена в соответствии с Едиными санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю).

Экспертное заключение № 09.09-35/932.1-ЭЗ от 04.03.2020 г.	Общее количество страниц: 1 Страница: 1
<p align="center">Ответственность за результаты лабораторных испытаний несет ИЛЦ ФБУЗ "ЦГиЭ в РО" Настоящее заключение подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия органа инспекции ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"</p>	

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)».

Вывод: образец золошлаковой смеси соответствует п. 12. Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований 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 товара, содержащим радиоактивные вещества, с п. 5.3.4. СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)», по значению эффективной удельной активности природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40 и относится к I-му классу строительных материалов, может быть использован для всех видов строительства, в том числе в жилых и общественных зданиях.

Экспертное заключение распространяется на образец, прошедший лабораторные испытания.

Врач по общей гигиене
отделения радиационной гигиены
экспертизы физических факторов



А. С. Галушкин

Экспертное заключение № 09.09-35/932.1-ЭЗ от 04.03.2020 г.	Общее количество страниц: 1 Страница: 2
<p>Ответственность за результаты лабораторных испытаний несет ИЛЦ ФБУЗ "ЦГиЭ в РО" Настоящее заключение подлежит частичному или полному воспроизведению только с согласия органа инспекции ФБУЗ "ЦГиЭ в РО"</p>	

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное)

Результаты моделирования физико-химических процессов при получении
пеностекла

Таблица Б.1 – Формирование фаз в составе 0

T, °C	SiO ₂ (cr)	Na ₂ Si ₂ O ₅	BaCO ₃	BaO(SiO ₂)	Ca ₃ O ₃ Ti ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄	K ₂ SiO ₃	Na ₂ O (B ₂ O ₃) ₃
360	38,24728	18,61501	0,05059	0	0	3,12445	2,08066	4,67266
400	38,24807	18,57211	0	0,05473	0	3,09576	2,08134	4,67096
600	34,19274	19,62118	0	0,05609	0,51928	0	2,13286	4,71636
700	33,34287	23,86929	0	0,0567	0,52492	0	2,15603	4,66288
800	32,07158	27,4122	0	0,05787	0,53577	0	2,20059	0
860	32,04704	27,36706	0	0,0578	0,53514	0	2,198	0
T, °C	TiO ₂	apatite	Aragoni-te	braunite	Gausmanite (a)	B-oxide	nepheline	CPyr
360	0,24674	0,08604	7,13135	0,03746	0	0	17,48693	8,2208
400	0,24682	0,08607	7,09499	0,03747	0	0	17,49224	8,31943
600	0	0,0882	2,26274	0,0384	0	0	16,73716	19,635
700	0	0,08916	0	0,03882	0	0	10,42617	24,83317
800	0	0,091	0	0,03961	0,00001	1,60345	10,64146	25,34644
860	0	0,09089	0	0	0,03823	1,7208	10,62849	25,31655

Таблица Б.2 – Формирование фаз в составе 1

T, °C	SiO ₂ (cr)	Na ₂ Si ₂ O ₅	BaCO ₃	BaO(SiO ₂)	Ca ₃ O ₃ Ti ₂ O ₄	Эскалоит	Fe ₃ O ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ SiO ₃
360	38,126	18,34041	0,04985	0	0	0	3,07818	2,17044	0,91171
400	37,8175	18,36307	0	0,05412	0	1,12571	3,06089	0	2,05791
600	33,79841	19,39489	0	0,05544	0,51329	1,15326	0	0	2,10826
700	32,95421	23,59106	0	0,05604	0,5188	1,16564	0	0	2,1309
800	31,69029	27,08598	0	0,05718	0,5294	1,18945	0	0	2,17442
860	31,66629	27,04193	0	0,05711	0,52878	1,18806	0	0	2,17189
T, °C	Na ₂ O (B ₂ O ₃) ₃	TiO ₂	apatite	aragonite	braunite	gausmanite(a)	B-oxide	nepheline	CPyr
360	4,60372	0,2431	0,08477	7,02593	0,03691	0	0	17,22892	8,10004
400	4,61838	0,24404	0,0851	7,01512	0,03705	0	0	17,29533	8,22579
600	4,66197	0	0,08718	2,23665	0,03796	0	0	16,54413	19,40855
700	4,60853	0	0,08812	0	0,03836	0	0	10,30464	24,5437
800	0	0	0,08992	0	0,03914	0,00001	1,58438	10,51488	25,04495
860	0	0	0,08981	0	0,00001	0,03778	1,70035	10,50221	25,01579

Таблица Б.3 – Формирование фаз в составе 2

T, °C	SiO₂(cr)	Na₂Si₂O₅	BaCO₃	BaO(SiO₂)	Ca₃O₃Ti₂O₄	Эскалоит	Fe₃O₄	K₂Cr₂O₇	K₂SiO₃
360	38,09632	18,27292	0,04966	0	0	0	3,06681	2,70308	0,62484
400	37,71136	18,31154	0	0,05396	0	1,40319	3,05232	0	2,05214
600	33,70124	19,33914	0	0,05528	0,51181	1,43743	0	0	2,1022
700	32,85845	23,52251	0	0,05587	0,51729	1,45282	0	0	2,12471
800	31,59633	27,00568	0	0,05701	0,52783	1,4824	0	0	2,16797
860	31,57251	26,96185	0	0,05694	0,52721	1,48068	0	0	2,16546
T, °C	Na₂O (B₂O₃)₃	TiO₂	apatite	aragonite	braunite	gausmanite(a)	B-oxide	nepheline	CPyr
360	4,58682	0,24221	0,08446	7,00003	0,03677	0	0	17,1656	8,07046
400	4,60541	0,24336	0,08486	6,99543	0,03695	0	0	17,24678	8,20269
600	4,64856	0	0,08693	2,23022	0,03785	0	0	16,49657	19,35276
700	4,59514	0	0,08786	0	0,03825	0	0	10,2747	24,47239
800	0	0	0,08965	0	0,03903	0,00001	1,57969	10,48371	24,97069
860	0	0	0,08955	0	0,00001	0,03767	1,69532	10,47111	24,9417

Таблица Б.4 – Формирование фаз в составе 3

T, °C	SiO ₂ (cr)	Na ₂ Si ₂ O ₅	BaCO ₃	BaO (SiO ₂)	Fe ₃ O ₄	K ₂ SiO ₃	MgFe ₂ O ₄	Na ₂ O (B ₂ O ₃) ₃	TiO ₂
360	34,48664	18,92805	0,05144		0	2,11563	4,12386	4,75122	0,25089
400	34,52634	18,88082	0	0,05564	0	2,11593	4,12402	4,74858	0,25092
600	33,48944	18,77421	0	0,05573	3,16631	2,11943	0	4,68662	0,25134
700	33,50438	18,82416	0	0,05578	3,1397	2,12116	0	4,58712	0,25154
800	32,21282	22,27428	0	0,05692	3,15299	2,16435	0	0	0,25666
860	32,15562	22,29519	0	0,05685	3,10659	2,1619	0	0	0,25637
T, °C	apatite	braunite	gausmanite (a)	Zrc	B-oxide	nepheline	wollastonite		CPyr
360	0,08749	0,03809	0	0,5234	0	17,78094	12,95556		3,90678
400	0,0875	0,0381	0	0,52347	0	17,78345	12,95697		3,90827
600	0,08764	0,03816	0	0,52434	0	17,81226	10,55724		8,43727
700	0,08772	0,03819	0	0,52477	0	17,82529	10,54479		8,49539
800	0,0895	0,03895	0,00001	0,53545	1,57703	18,18409	10,7498		8,70714
860	0,0894	braunite	0,03761	0,53485	1,69251	18,15873	10,73553		8,71884

Таблица Б.5 – Формирование фаз в составе 4

T, °C	SiO ₂ (cr)	Na ₂ Si ₂ O ₅	BaCO ₃	BaO (SiO ₂)	Fe ₃ O ₄	K ₂ SiO ₃	MgFe ₂ O ₄	Na ₂ O (B ₂ O ₃) ₃	TiO ₂
360	32,29653	18,63591	0,05065	0	0	2,08297	4,06018	4,67785	0,24701
400	32,33533	18,58932	0	0,05478	0	2,08326	4,06033	4,67526	0,24705
600	31,31072	18,48386	0	0,05487	3,11705	2,08666	0	4,61415	0,24745
700	31,32332	18,53286	0	0,05492	3,09039	2,08833	0	4,51617	0,24765
800	30,00808	21,92254	0	0,05602	3,1018	2,13018	0	0	0,25261
860	29,95362	21,94376	0	0,05595	3,05563	2,12781	0	0	0,25233
T, °C	apatite	braunite	gausmanite (a)	Zrc	B-oxide	nepheline	wollastonite	CPyr	
360	0,08614	0,0375	0	0,51532	0	17,50645	15,90942	3,89405	
400	0,08615	0,03751	0	0,51539	0	17,50888	15,91118	3,89554	
600	0,08629	0,03757	0	0,51623	0	17,5368	13,55299	8,35537	
700	0,08636	0,0376	0	0,51665	0	17,54941	13,54257	8,41378	
800	0,08809	0,03834	0,00001	0,527	1,55212	17,89701	13,80329	8,62292	
860	0,08799	0	0,03701	0,52641	1,66575	17,87231	13,78488	8,63654	

Таблица Б.6 – Формирование фаз в составе 5

T, °C	SiO₂(cr)	Na₂Si₂O₅	BaCO₃	BaO(SiO₂)	Fe₃O₄	K₂SiO₃	MgFe₂O₄	Na₂O (B₂O₃)₃
360	34,56848	18,97293	0,05157	0	0	2,12065	4,13359	4,76248
400	34,60814	18,92566	0	0,05577	0	2,12095	4,1337	4,75985
600	33,56777	18,8189	0	0,05587	3,17218	2,12447	0	4,69777
700	33,58133	18,86894	0	0,05591	3,14331	2,12621	0	4,59812
800	32,28516	22,32874	0	0,05705	3,15281	2,16961	0	4,76248
860	32,2252	22,35002	0	0,05699	3,10293	2,16716	0	4,75985
T, °C	TiO₂	apatite	braunite	gausmanite(a)	B-oxide	nepheline	wollastonite	CPyr
360	0,25148	0,0877	0,03818	0	0	17,82314	12,65377	4,53601
400	0,25152	0,08771	0,03819	0	0	17,82566	12,65501	4,53784
600	0,25194	0,08785	0,03825	0	0	17,85459	10,24676	9,08364
700	0,25214	0,08793	0,03828	0	0	17,86758	10,23072	9,14952
800	0,25729	0,08972	0,03905	0,00001	1,58087	18,22788	10,42383	9,38796
860	0,257	0,08962	0	0,0377	1,69662	18,20201	10,40466	9,41009

Таблица Б.7 – Формирование фаз в составе 6

T, °C	SiO₂(cr)	Na₂Si₂O₅	BaCO₃	BaO(SiO₂)	Fe₃O₄	K₂SiO₃	MgFe₂O₄	Na₂O (B₂O₃)₃
360	32,37186	18,67947	0,05077	0	0	2,08784	4,06964	4,68879
400	32,41074	18,63278	0	0,05491	0	2,08813	4,06971	4,68619
600	31,38272	18,5272	0	0,055	3,12269	2,09154	0	4,62495
700	31,39391	18,57635	0	0,05505	3,09383	2,09323	0	4,52677
800	30,07382	21,97538	0	0,05615	3,10147	2,13528	0	0
860	30,01676	21,99672	0	0,05609	3,0518	2,13291	0	0
T, °C	TiO₂	apatite	braunite	gausmanite(a)	B-oxide	nepheline	wollastonite	CPyr
360	0,24759	0,08634	0,03759	0	0	17,54739	15,6192	4,51351
400	0,24763	0,08635	0,0376	0	0	17,5498	15,62083	4,51532
600	0,24803	0,08649	0,03766	0	0	17,57783	13,2543	8,99158
700	0,24823	0,08656	0,03769	0	0	17,59039	13,2403	9,05768
800	0,25322	0,0883	0,03842	0,00002	1,55584	17,93941	13,48974	9,29294
860	0,25294	0,0882	0	0,0371	1,66974	17,91429	13,46644	9,317

Таблица Б.8 – Формирование фаз в составе 7

T, °C	SiO₂(cr)	Na₂Si₂O₅	BaCO₃	BaO (SiO₂)	Эскалоит	Fe₃O₄	K₂Cr₂O₇	K₂SiO₃	MgFe₂O₄
360	34,75352	18,88669	0,05133	0	0	0	0,83815	1,67145	4,11483
400	34,66941	18,86532	0	0,0556	0,43369	0	0	2,11419	4,12064
600	33,6336	18,75878	0	0,05569	0,4344	3,16371	0	2,11769	0
700	33,6488	18,80855	0	0,05573	0,43476	3,13709	0	2,11941	0
800	32,36127	22,25546	0	0,05687	0,4436	3,15032	0	2,16253	0
860	32,30391	22,27648	0	0,0568	0,4431	3,10398	0	2,16009	0
T, °C	Na₂O (B₂O₃)₃	TiO₂	apatite	braunite	Gausmanite (a)	B-oxide	nepheline	wollastonite	CPyr
360	4,74081	0,25034	0,0873	0,03801	0	0	17,74207	12,92722	3,89827
400	4,74468	0,25072	0,08743	0,03806	0	0	17,76886	12,94634	3,90506
600	4,68277	0,25113	0,08757	0,03813	0	0	17,79762	10,54856	8,43034
700	4,5834	0,25134	0,08764	0,03816	0	0	17,81061	10,53613	8,48834
800	0	0,25645	0,08943	0,03892	0,00001	1,57571	18,16883	10,74075	8,69984
860	0	0,25616	0,08933	0	0,03758	1,69109	18,14348	10,7265	8,71151

Таблица Б.9 – Формирование фаз в составе 8

T, °C	SiO₂(cr)	Na₂Si₂O₅	BaCO₃	BaO (SiO₂)	Эскалоит	Fe₃O₄	K₂Cr₂O₇	K₂SiO₃	MgFe₂O₄
360	32,56402	18,59577	0,05054	0	0	0	0,82524	1,64571	4,05144
400	32,47794	18,57436	0	0,05474	0,427	0	0	2,08158	4,05705
600	31,45442	18,46889	0	0,05483	0,42769	3,11451	0	2,08497	0
700	31,46711	18,51784	0	0,05487	0,42804	3,08791	0	2,08664	0
800	30,15584	21,90443	0	0,05597	0,43661	3,09923	0	2,12842	0
860	30,10134	21,92549	0	0,05591	0,43612	3,05308	0	2,12606	0
T, °C	Na₂O (B₂O₃)₃	TiO₂	apatite	braunite	gausmanite(a)	B-oxide	nepheline	wollastonite	CPyr
360	4,66779	0,24648	0,08595	0,03742	0	0	17,46877	15,87516	3,88569
400	4,67148	0,24685	0,08608	0,03748	0	0	17,49473	15,89832	3,89239
600	4,6104	0,24725	0,08622	0,03754	0	0	17,52262	13,54199	8,34869
700	4,51253	0,24745	0,08629	0,03757	0	0	17,5352	13,5316	8,40695
800	0	0,2524	0,08802	0,0383	0,00002	1,55084	17,88223	13,79188	8,6158
860	0	0,25212	0,08792	0	0,03699	1,66438	17,85761	13,77354	8,62945

ПРИЛОЖЕНИЕ В (справочное)

Результаты микротомографического анализа образцов № 0-4, 6-8

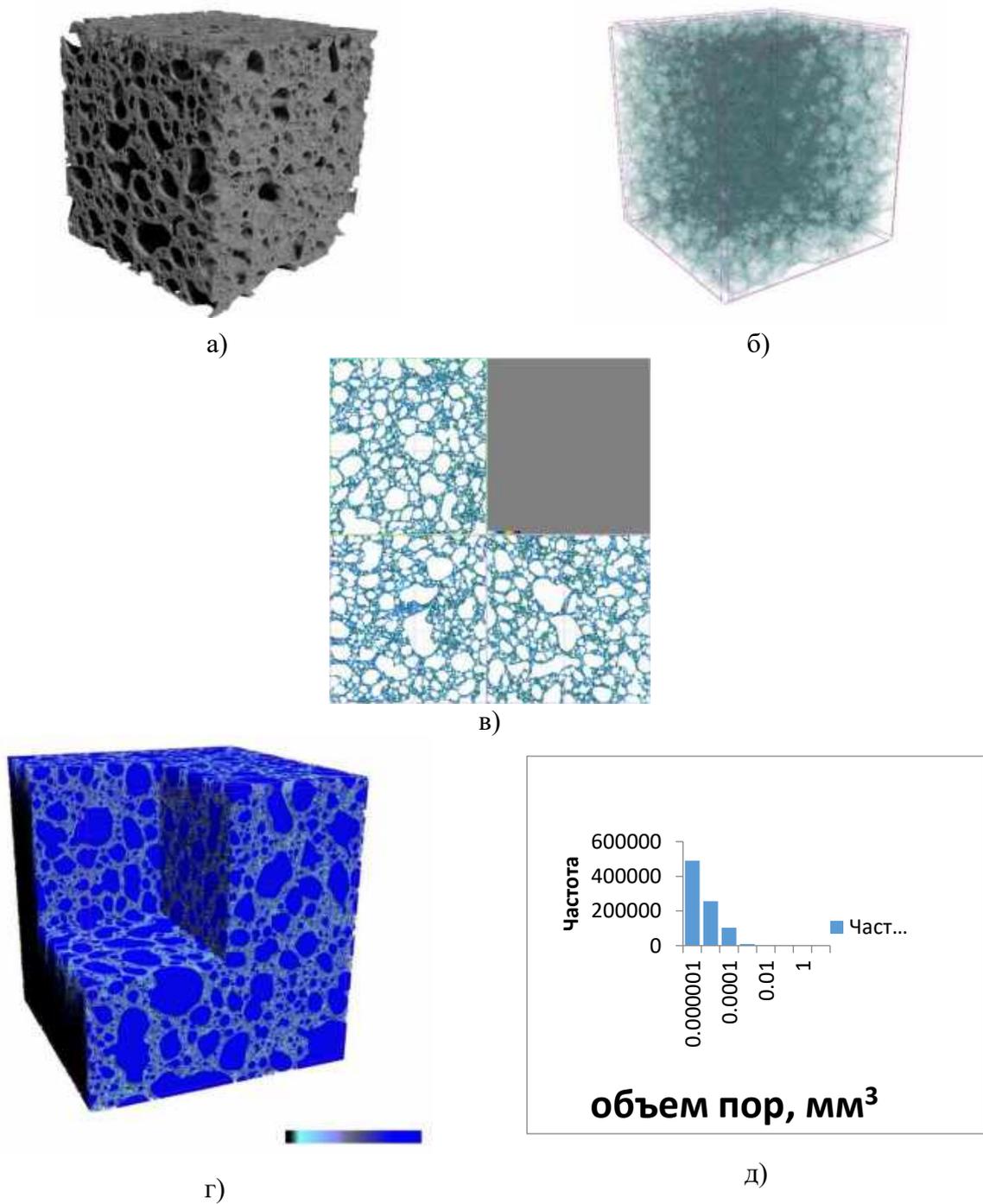


Рисунок В.1 – Образец 0: а – Визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б – Визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца; в – Визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г – Визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д – Гистограммы распределения объема пор по количеству (частота встречаемости)

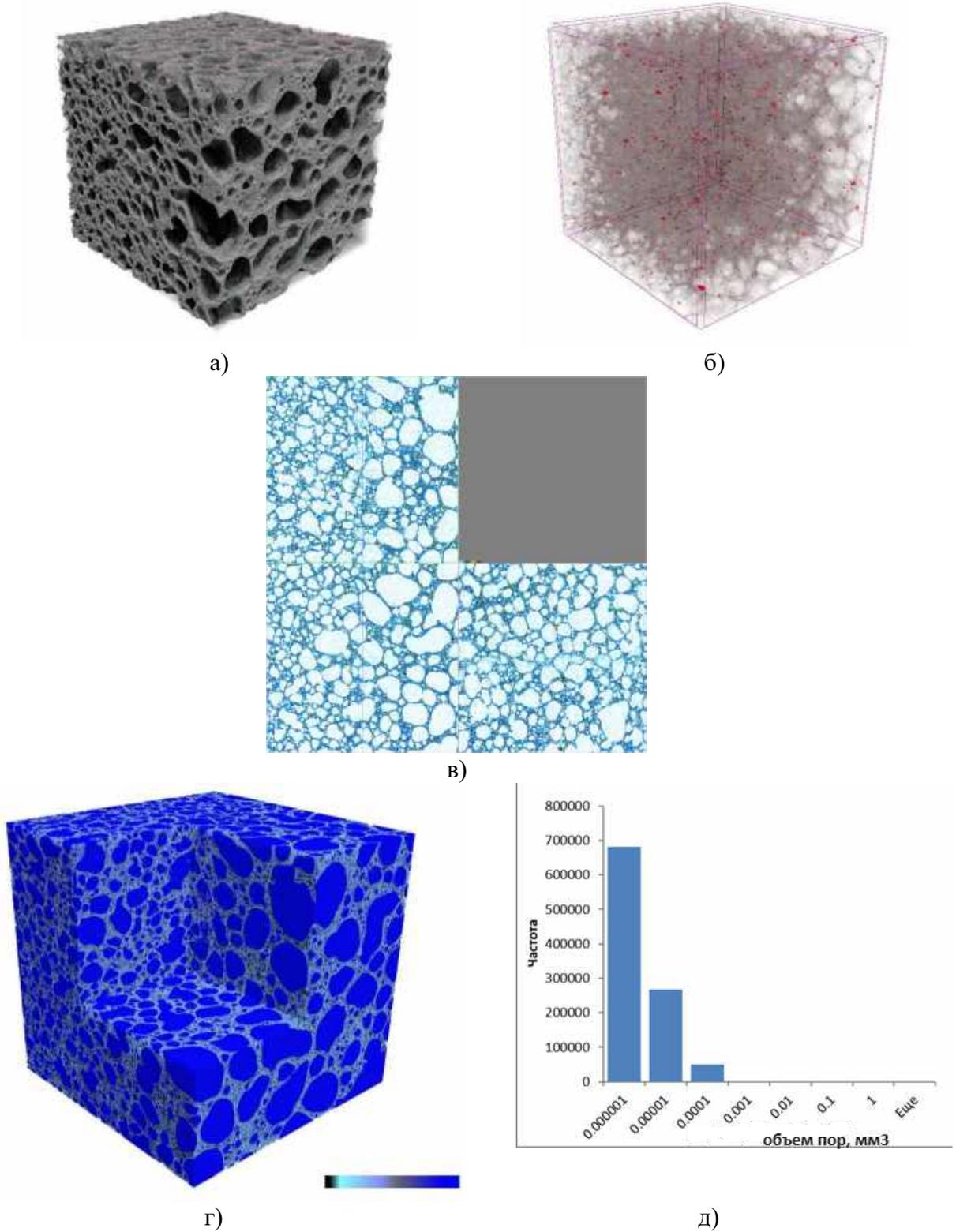


Рисунок В.2 – Образец 1: а – Визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б – Визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца; в – Визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г – Визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д – Гистограммы распределения объема пор по количеству (частота встречаемости)

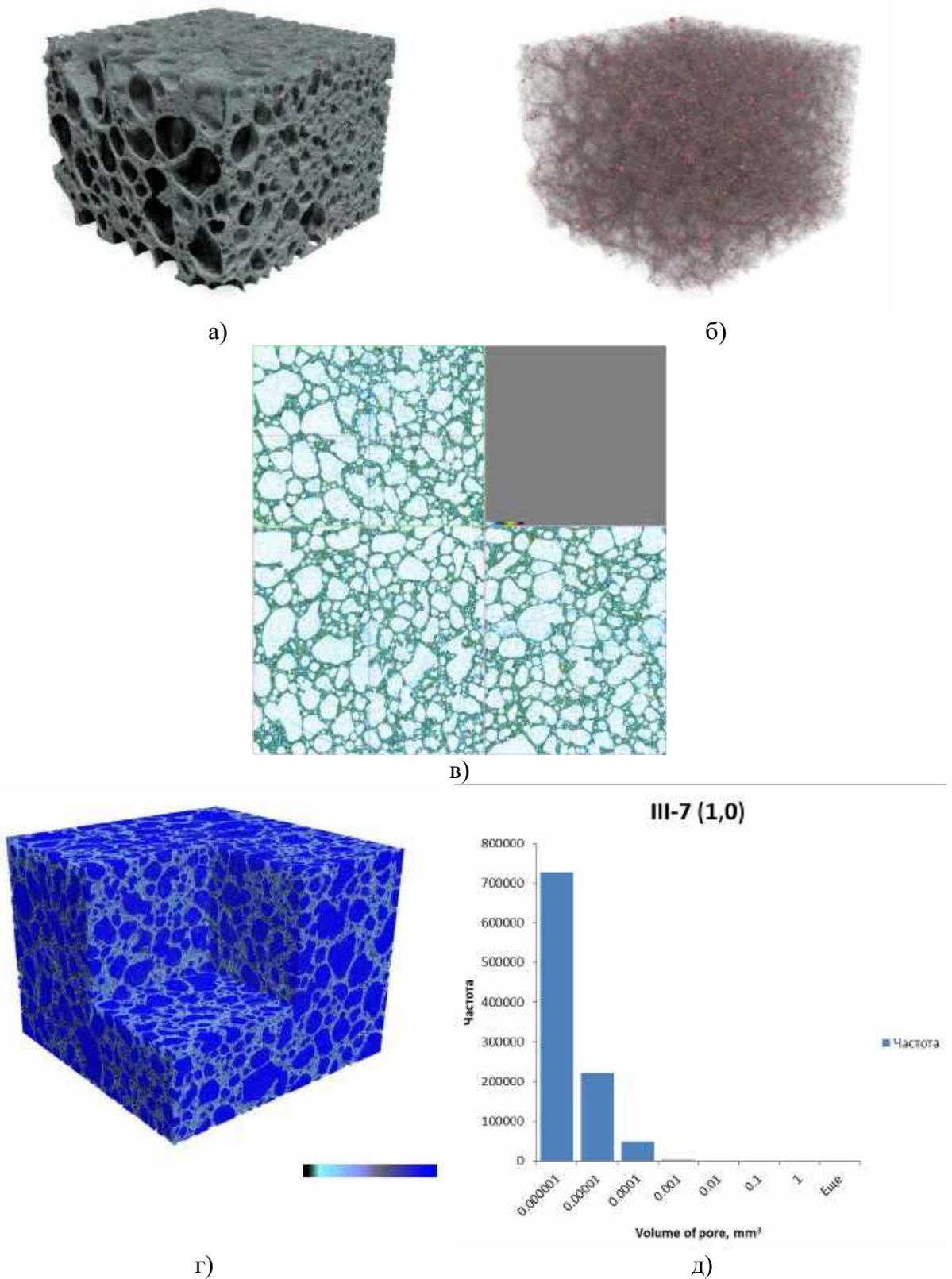
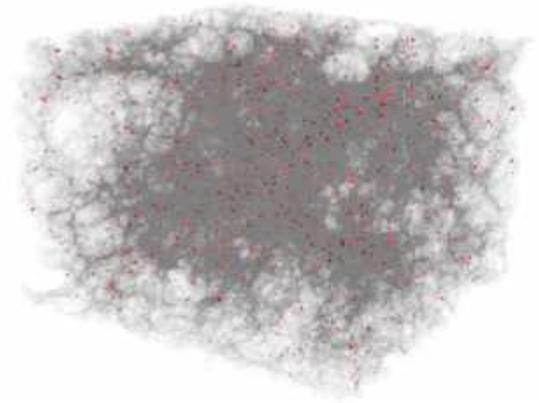


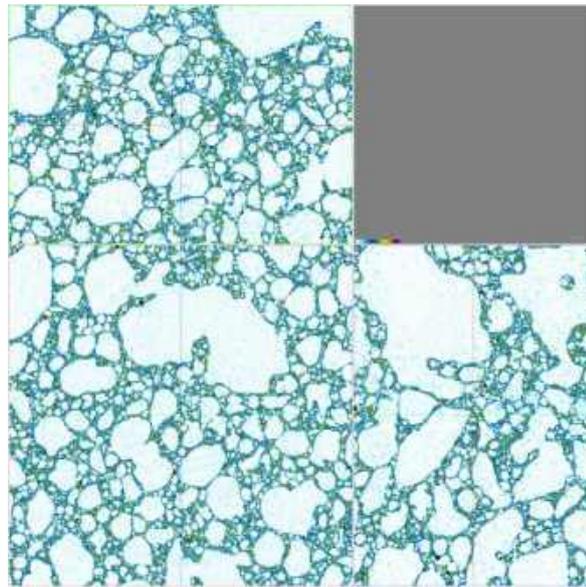
Рисунок В.3 – Образец 2: а – Визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б – Визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца; в – Визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г – Визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д – Гистограммы распределения объема пор по количеству (частота встречаемости)



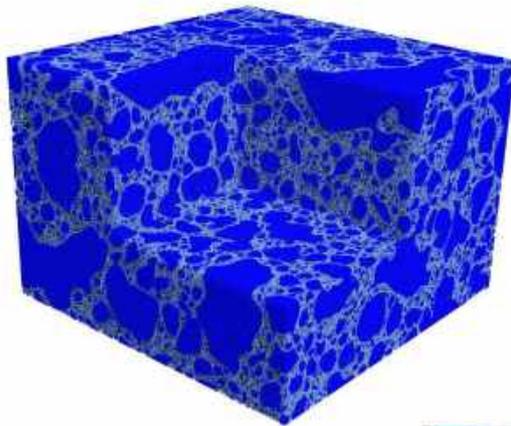
а)



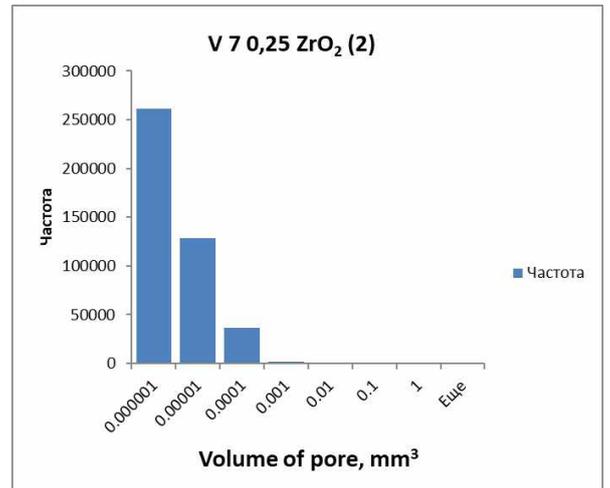
б)



в)



г)



д)

Рисунок В.4 – Образец 3: а – Визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б – Визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца; в – Визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г – Визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д – Гистограммы распределения объема пор по количеству (частота встречаемости)

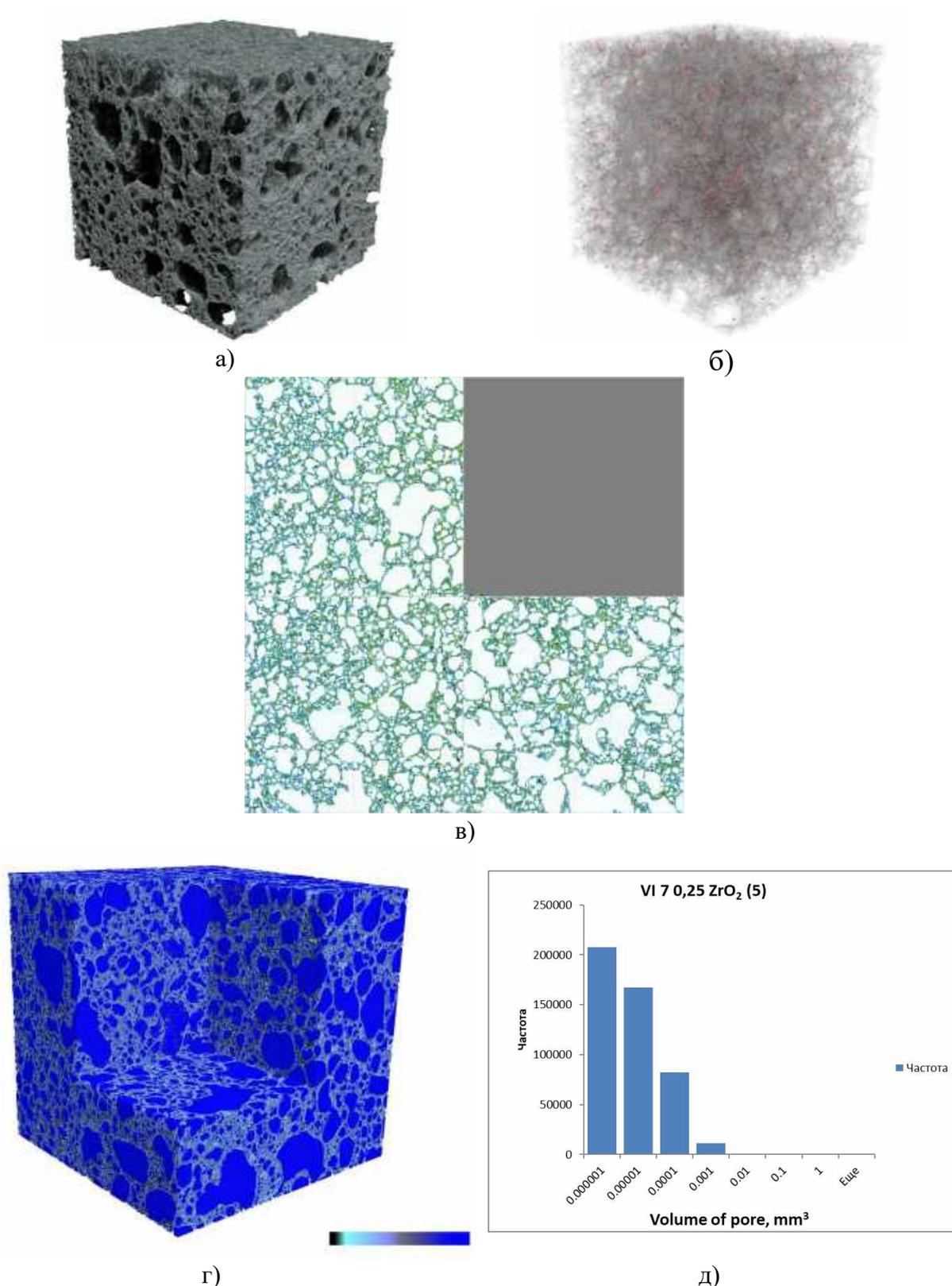


Рисунок В.5 – Образец 4: а – Визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б – Визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца; в – Визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г – Визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д – Гистограммы распределения объема пор по количеству (частота встречаемости)

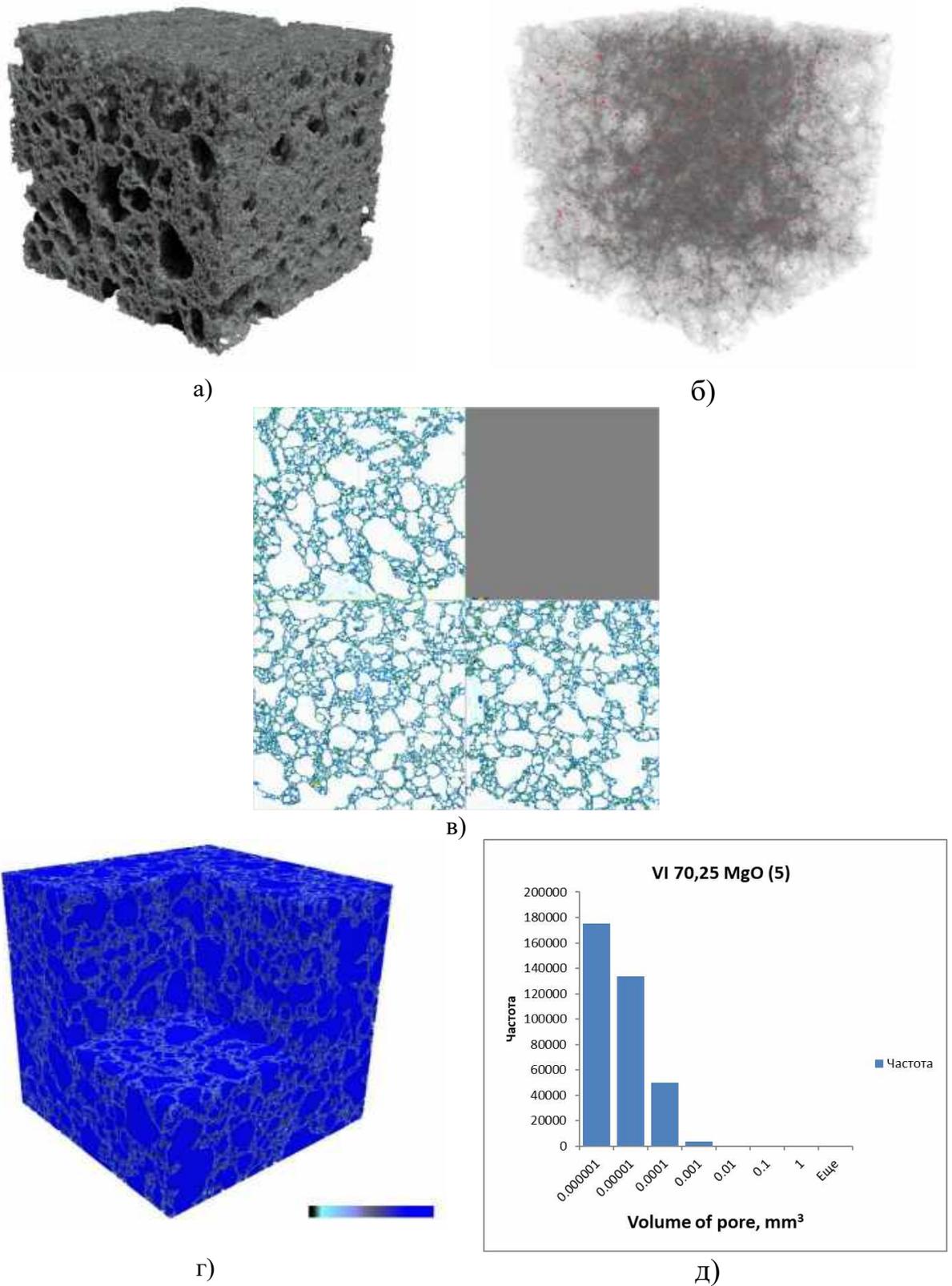


Рисунок В.6 – Образец 6: а – Визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б – Визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца; в – Визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г – Визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д – Гистограммы распределения объема пор по количеству (частота встречаемости)

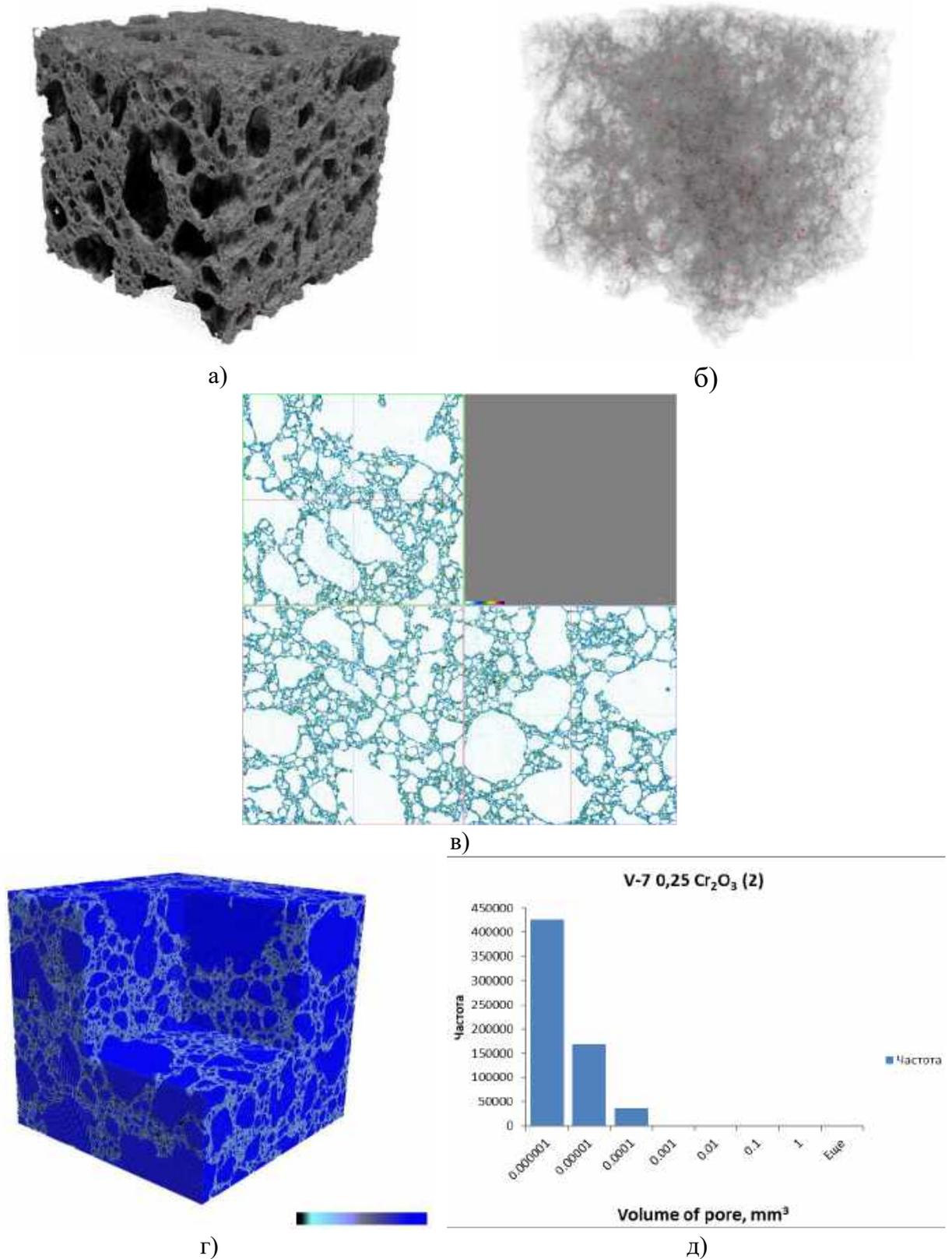


Рисунок В.7 – Образец 7: а – Визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б – Визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца; в – Визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г – Визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д – Гистограммы распределения объема пор по количеству (частота встречаемости)

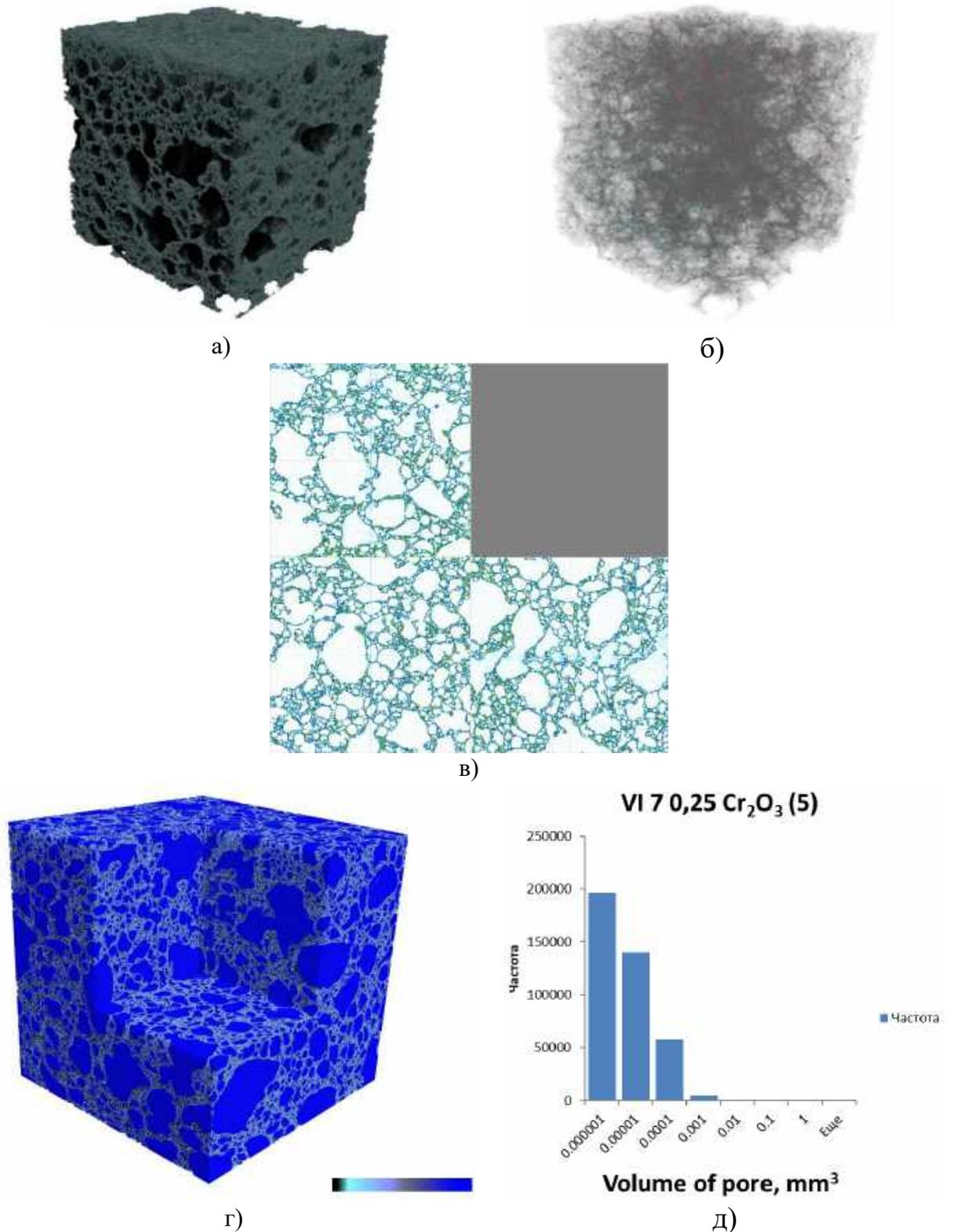
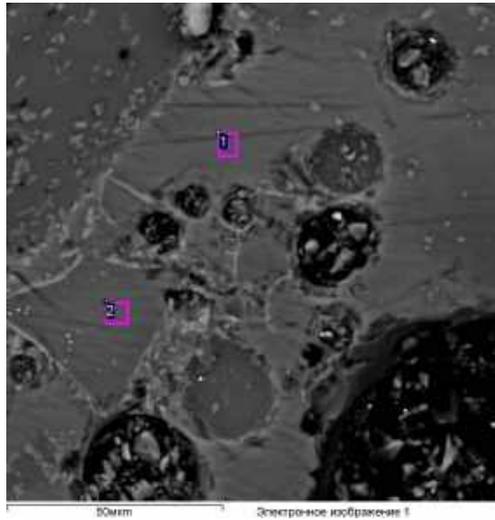


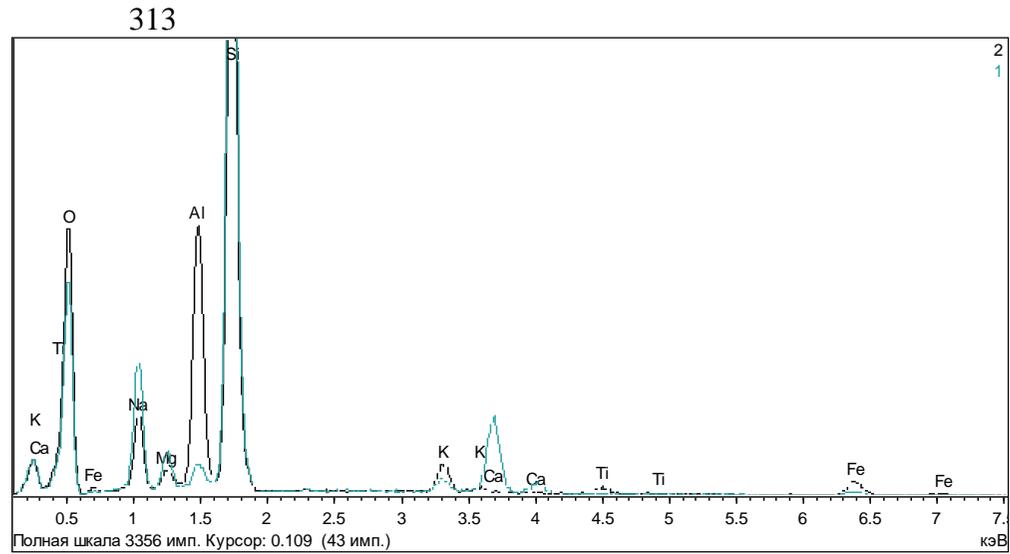
Рисунок В.8 – Образец 8: а – Визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б – Визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца; в – Визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г– Визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д – Гистограммы распределения объема пор по количеству (частота встречаемости)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г (справочное)

Результаты растровой электронной микроскопии энергодисперсионного
микроанализа

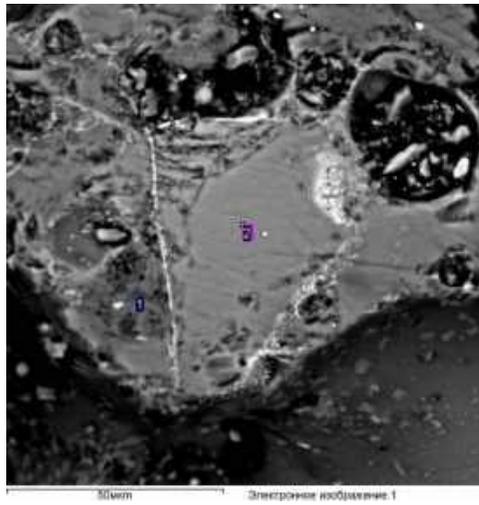


а)

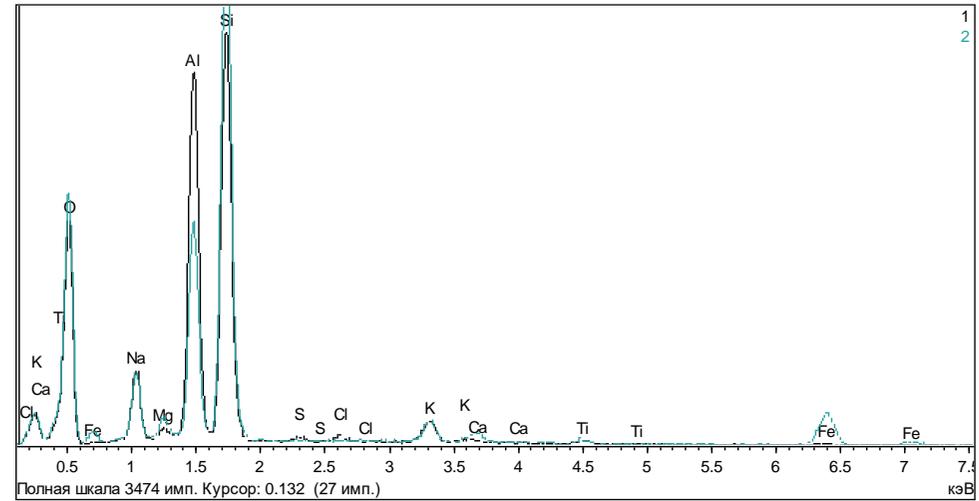


б)

Рисунок Г.1 – Образец 0. Вариации состава «блоков» стеклофазы

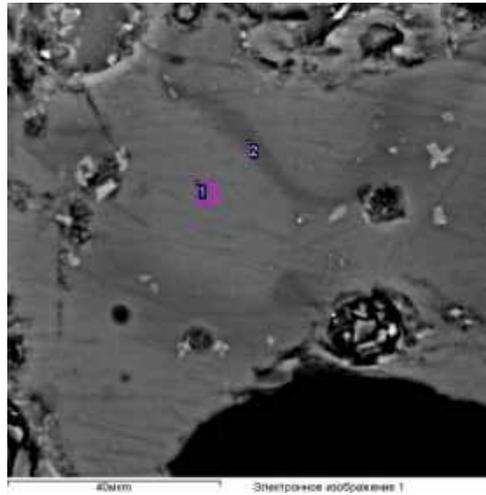


а)

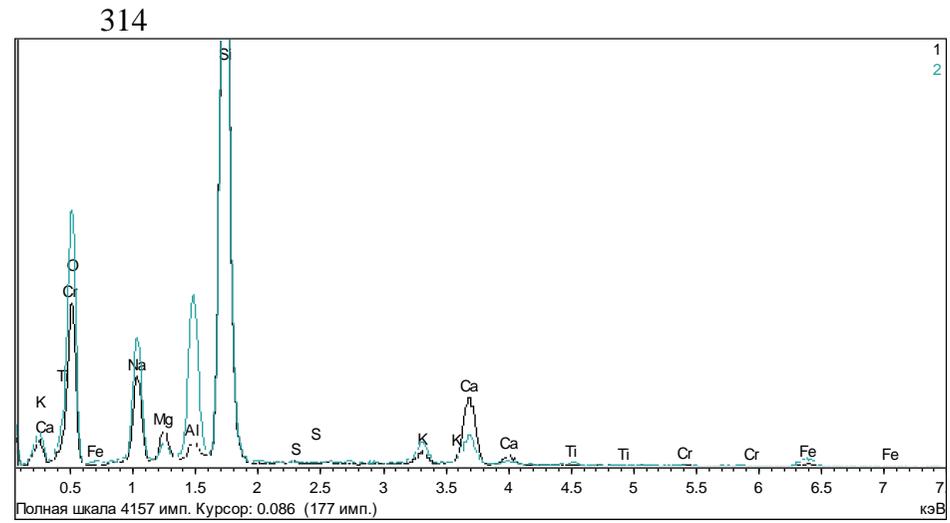


б)

Рисунок Г.2 – Образец 0. Участки, обогащенные железом (2) и легкими элементами (1)

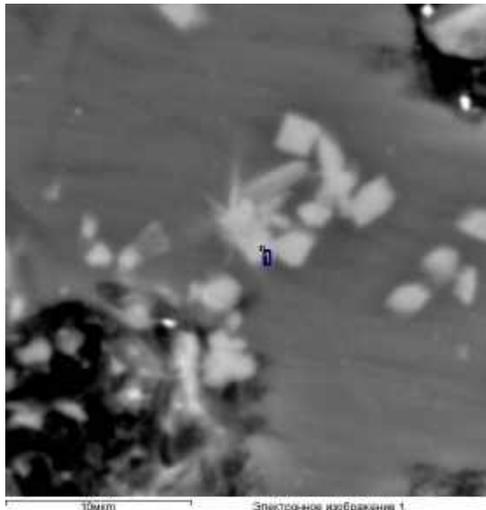


а)

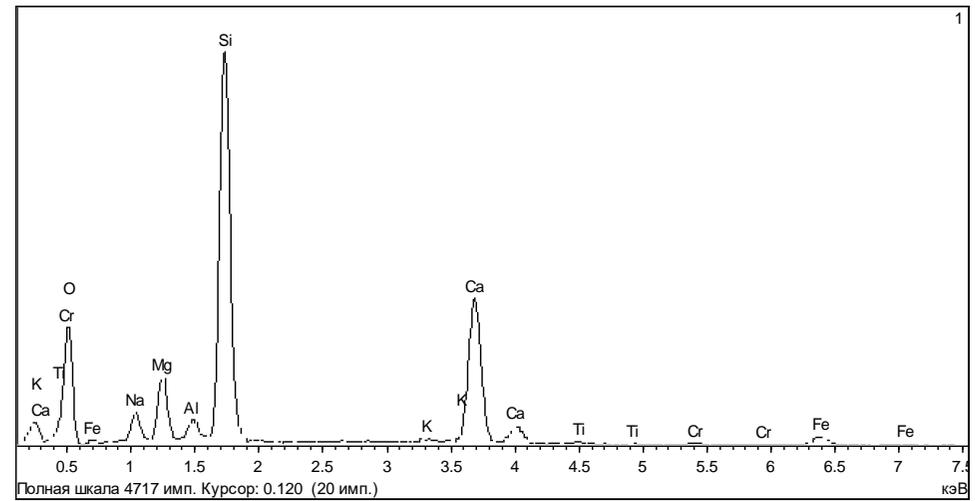


б)

Рисунок Г.3 – Образец 0. Вариации состава «блоков» стеклофазы

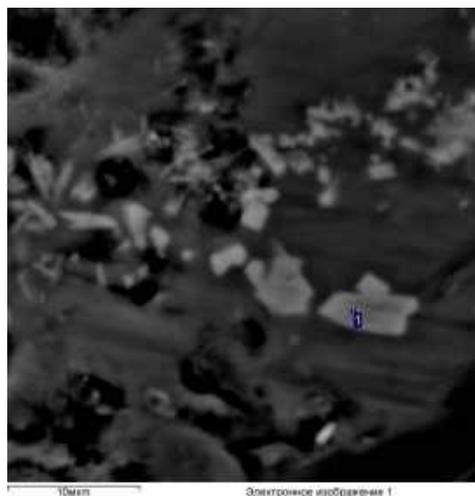


а)

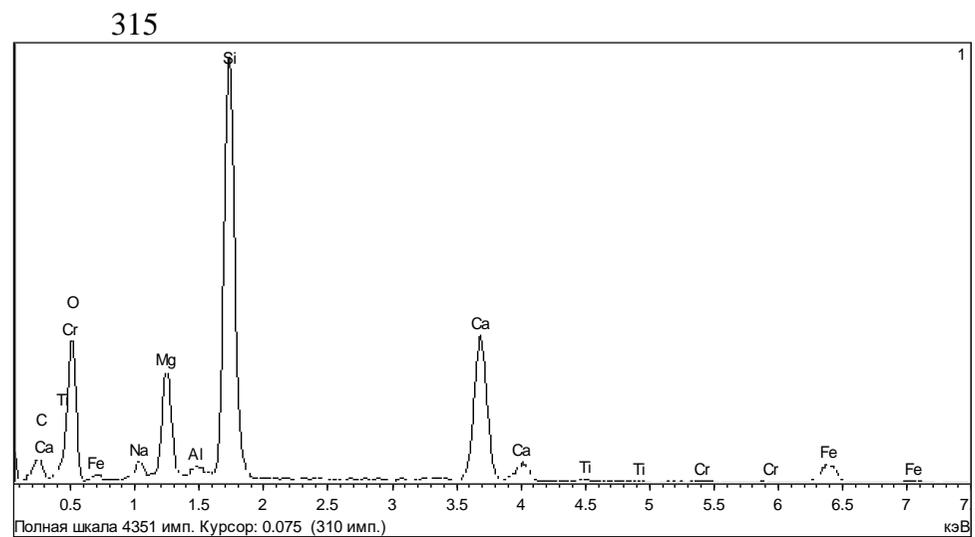


б)

Рисунок Г.4 – Образец 0. Фаза пироксенового состава

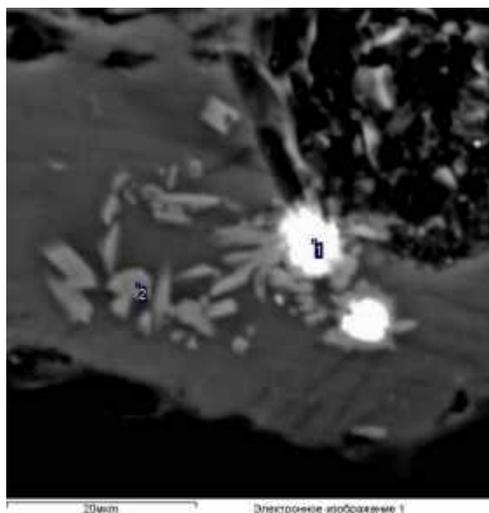


а)

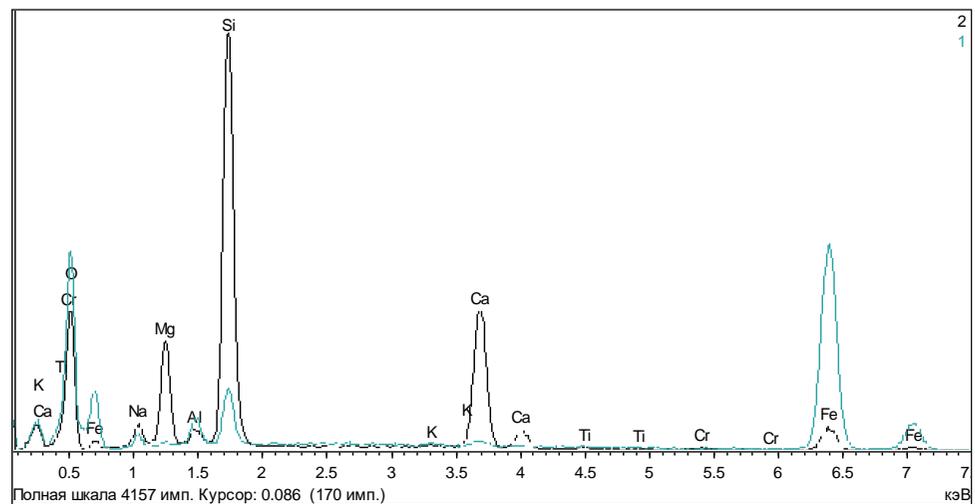


б)

Рисунок Г.5 – Образец 0. Фаза пироксенового состава

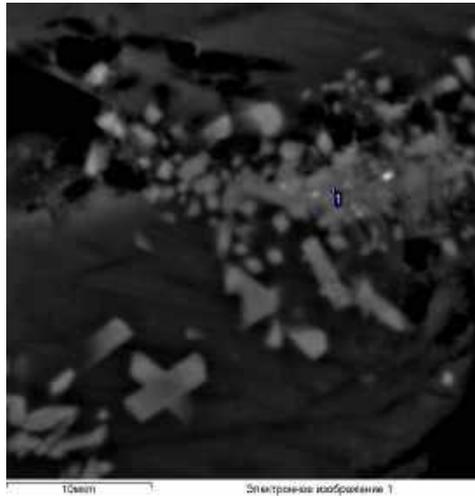


а)

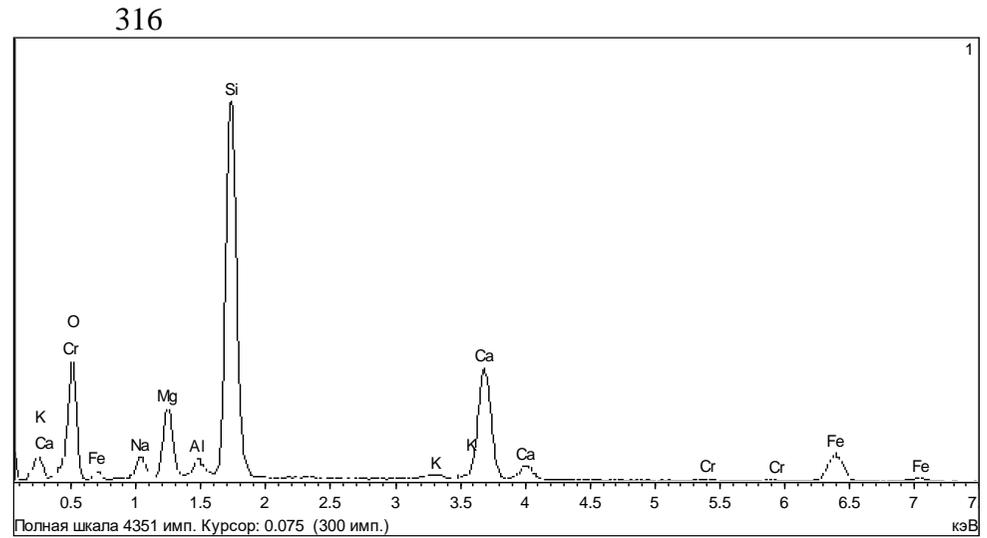


б)

Рисунок Г.6 – Образец 0. Фаза оксида железа (1) и пироксенового состава (2)

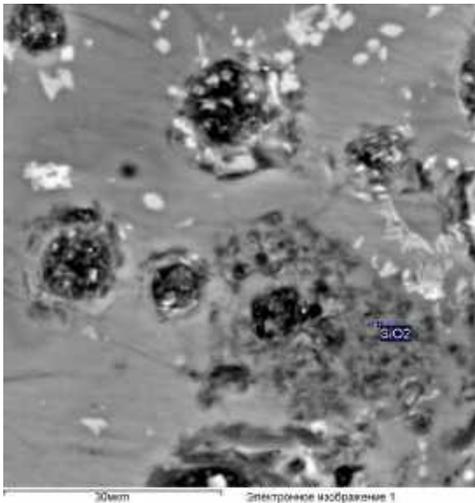


а)

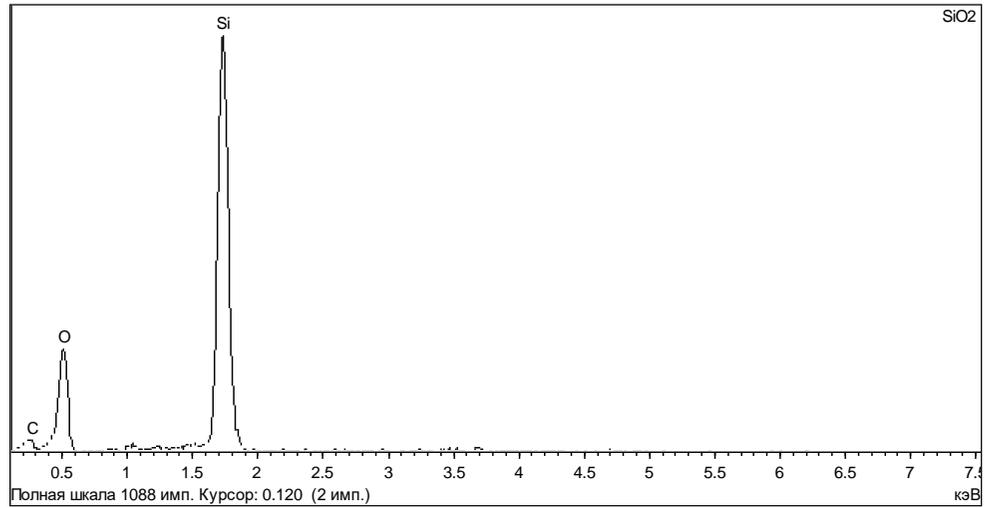


б)

Рисунок Г.7 – Образец 0. Фаза пироксенового состава

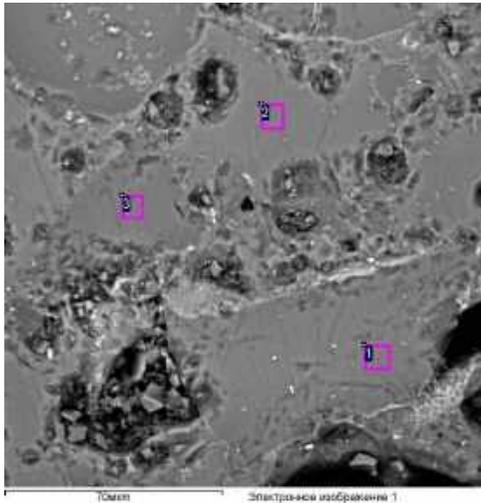


а)

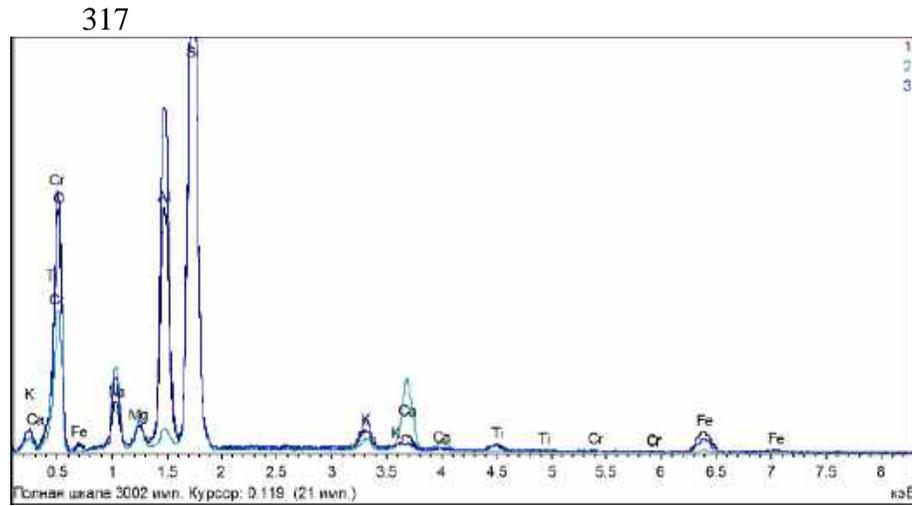


б)

Рисунок Г.8 – Образец 0. Фаза кремнезёмового состава

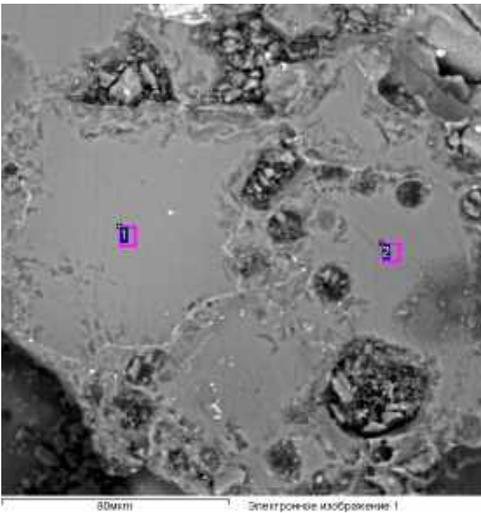


а)

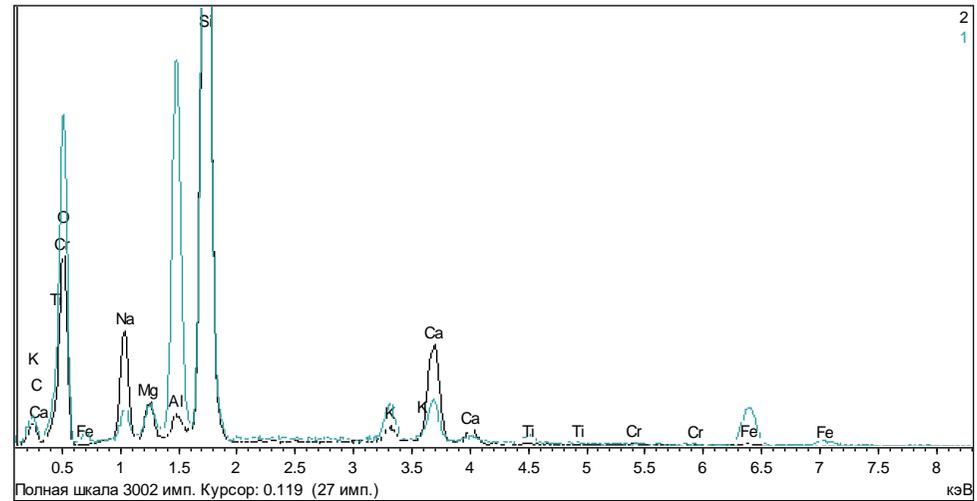


б)

Рисунок Г.9 – Образец 1. Структура и состав стекломассы с выраженным мозаичным строением

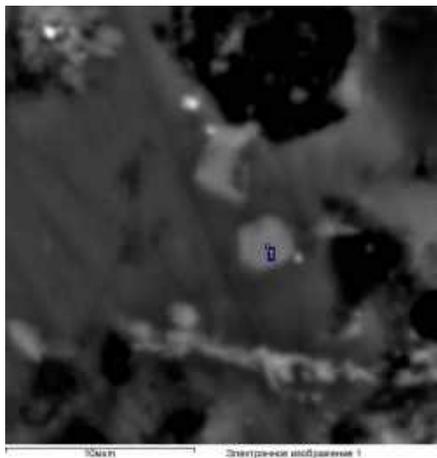


а)

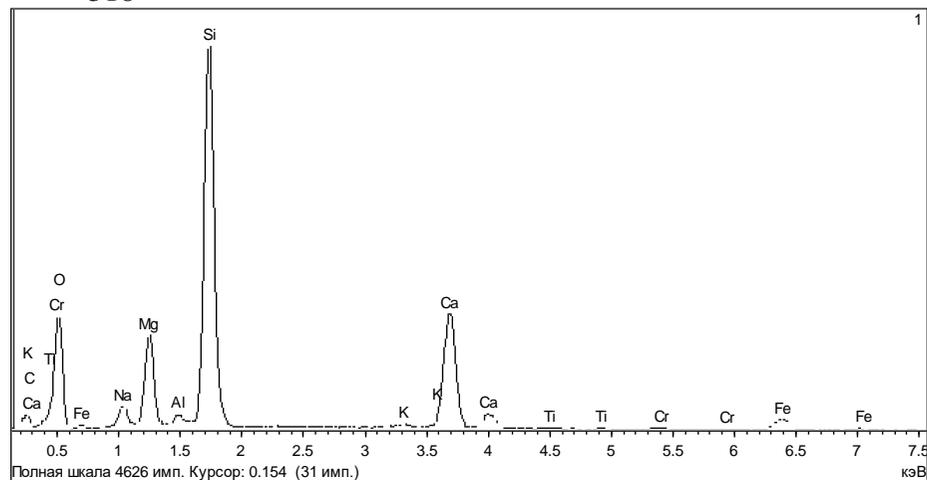


б)

Рисунок Г.10 – Образец 1. Структура и состав стекломассы с выраженным мозаичным строением

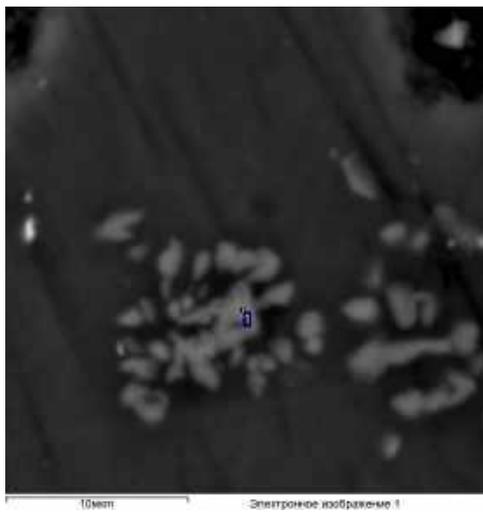


а)

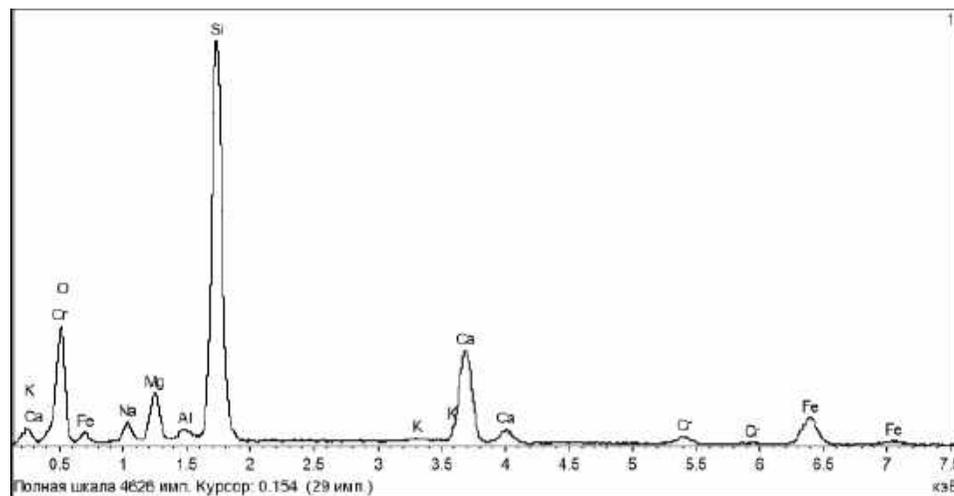


б)

Рисунок Г.11 – Образец 1. Силикатные фазы. Фазы пироксенового состава

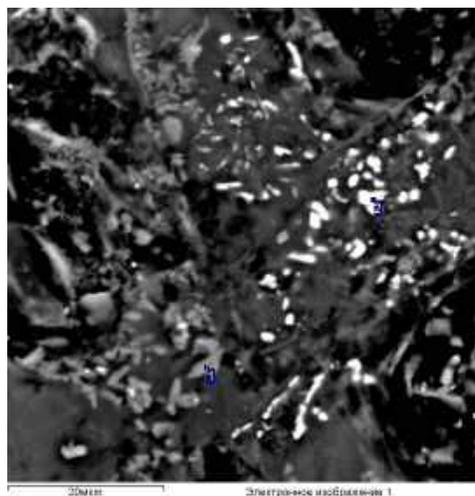


а)

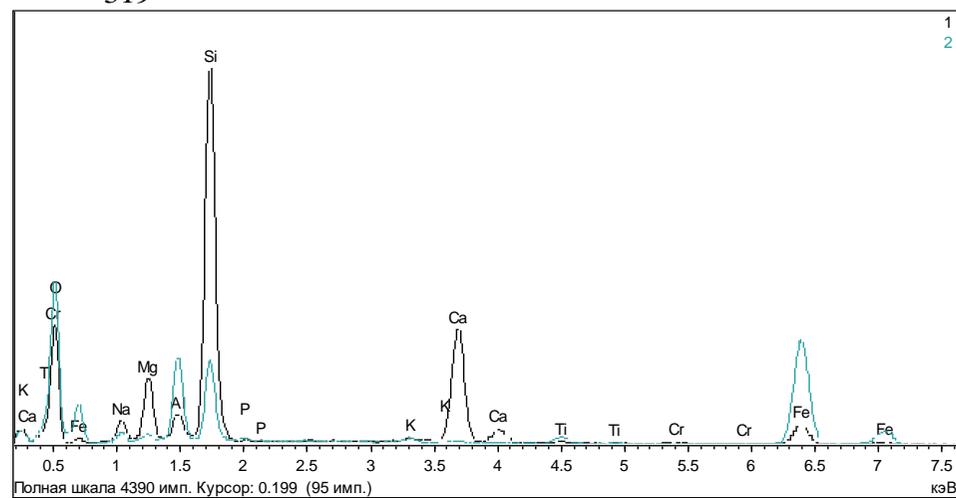


б)

Рисунок Г.12 – Образец 1. Силикатные фазы. Фазы пироксенового состава

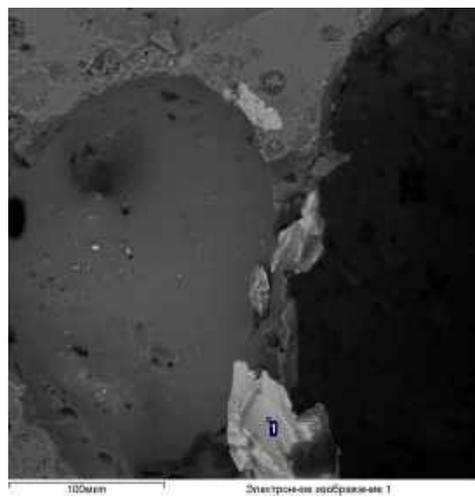


а)

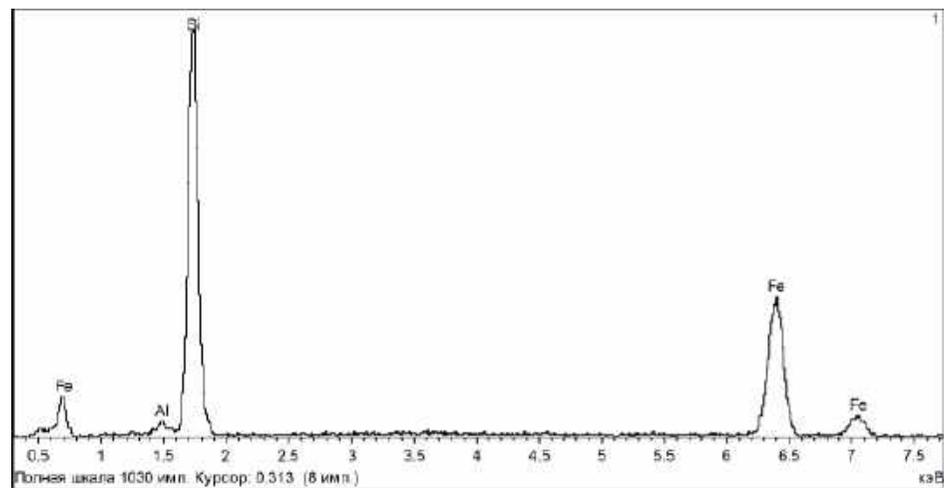


б)

Рисунок Г.13 – Образец 1. Силикатные фазы. Фазы пироксенового состава (1) и соединений железа, видимо, оксидов (2)

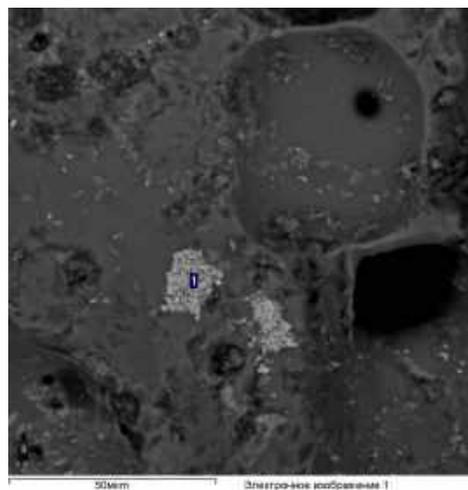


а)

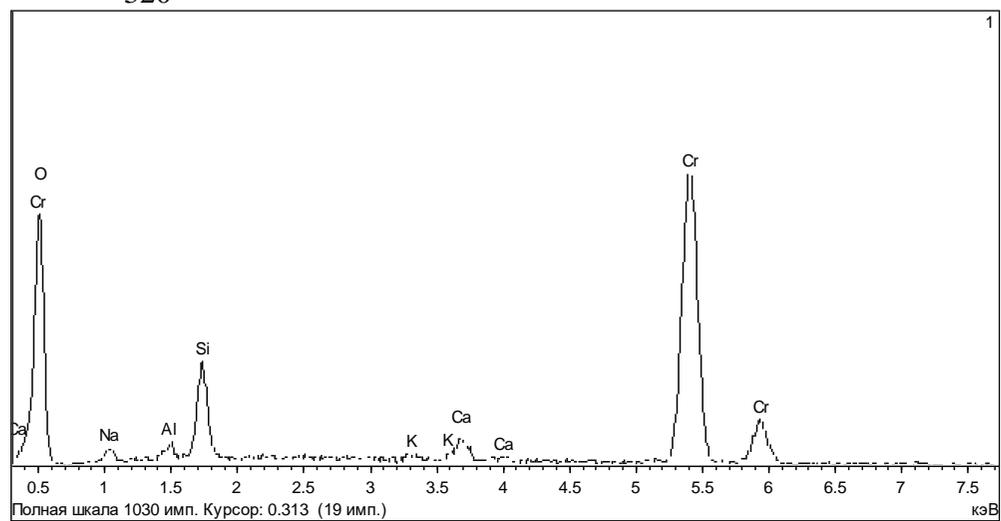


б)

Рисунок Г.14 – Образец 1. Прочие фазы. Ферросилиций



a)



б)

Рисунок Г.15 – Образец 1. Прочие фазы. Оксиды хрома

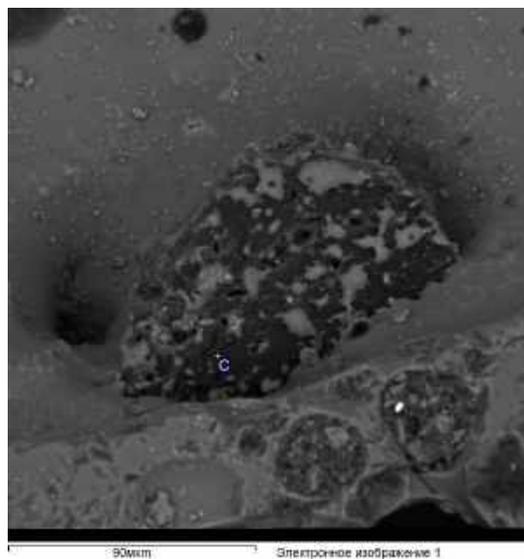
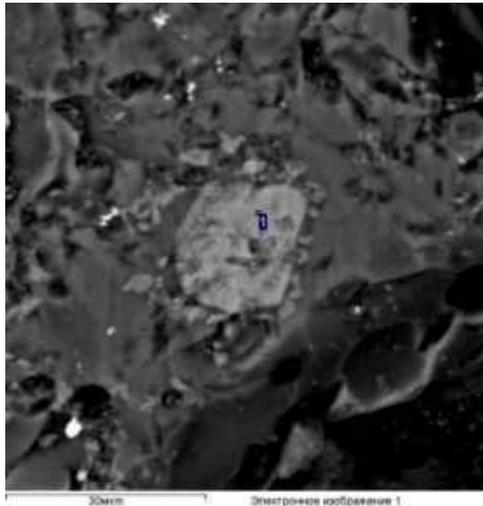
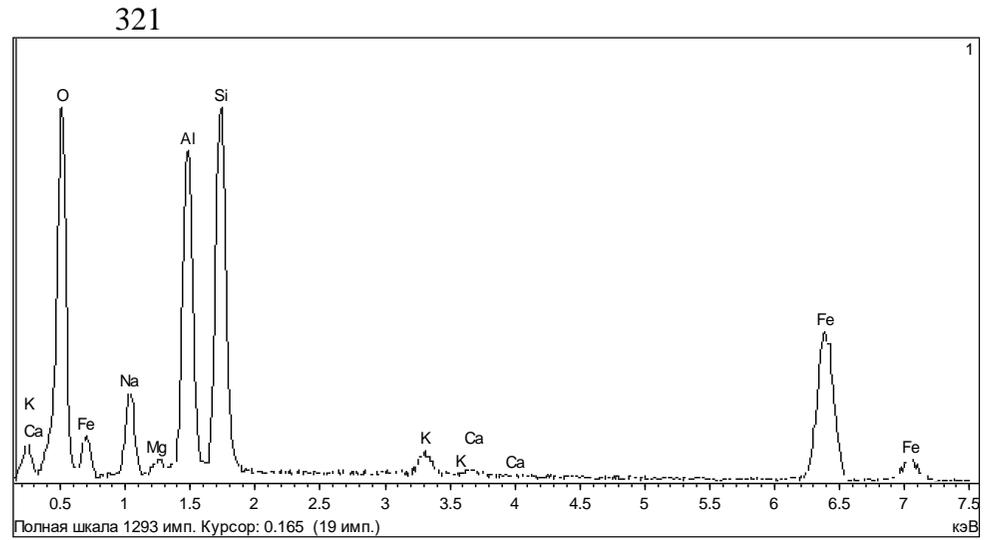


Рисунок Г.16 – Образец 1. Прочие фазы. Угольная частица

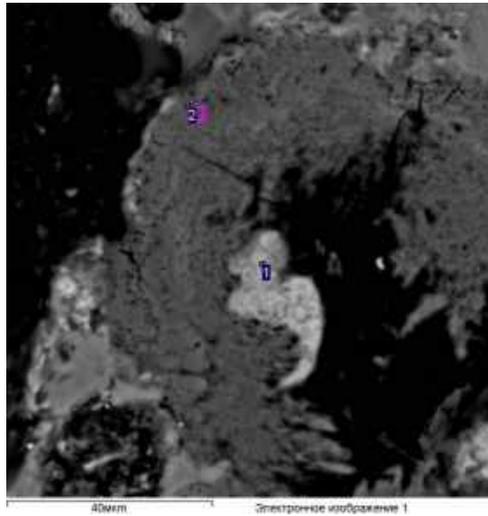


а)

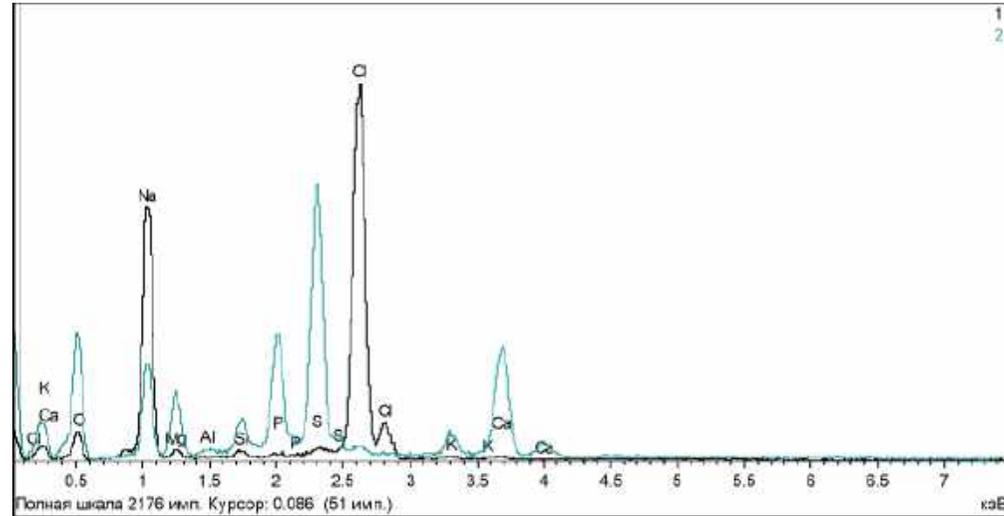


б)

Рисунок Г.17 – Образец 1. Прочие фазы. Оксид железа в стекле

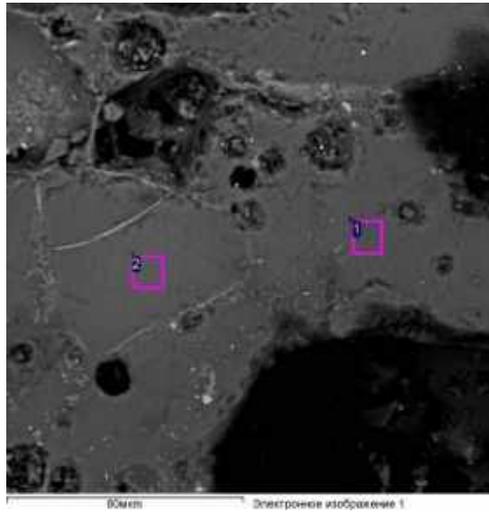


а)

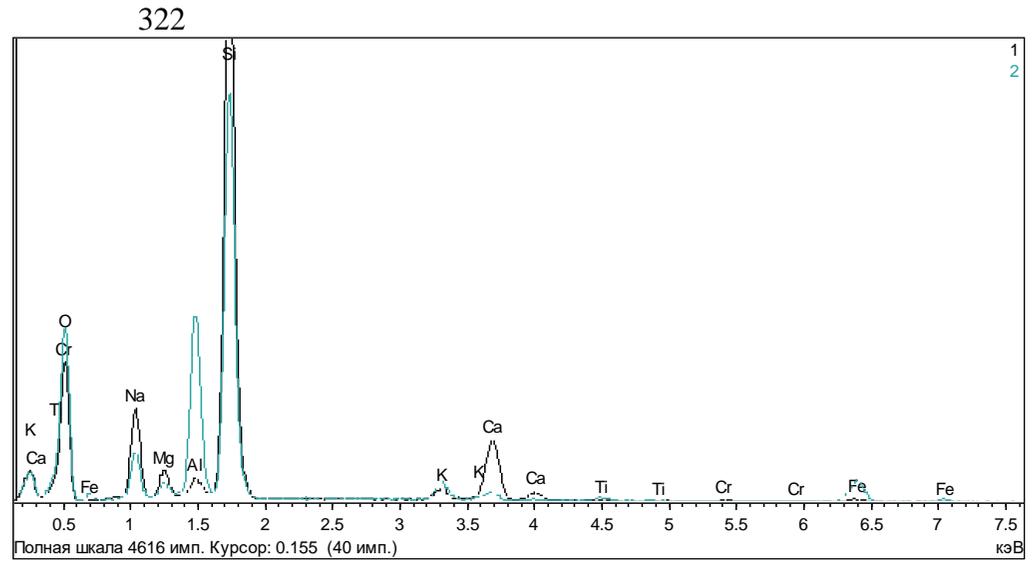


б)

Рисунок Г.18 – Образец 1. Прочие фазы. Галит (1) и сульфаты натрия и кальция (2)

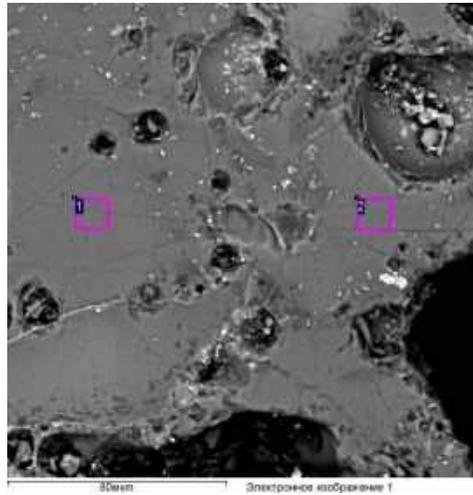


а)

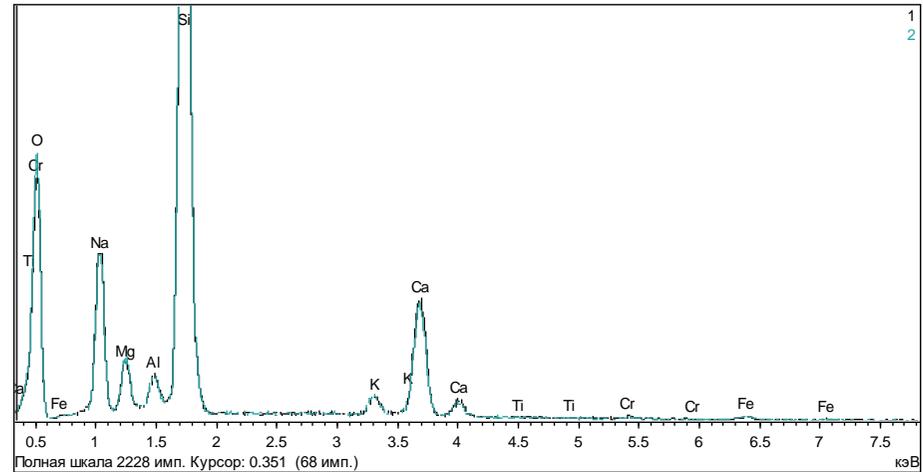


б)

Рисунок Г.19 – Образец 2. Вариации состава участков стеклофазы

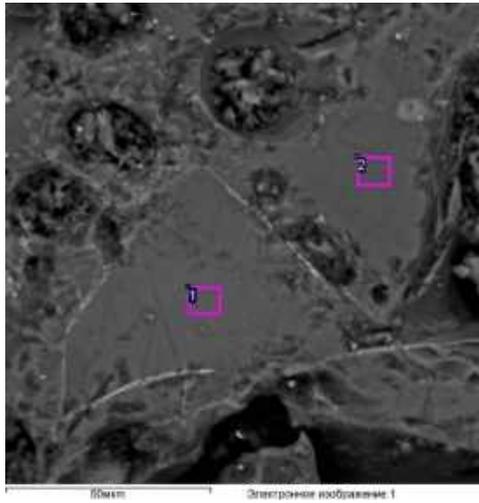


а)

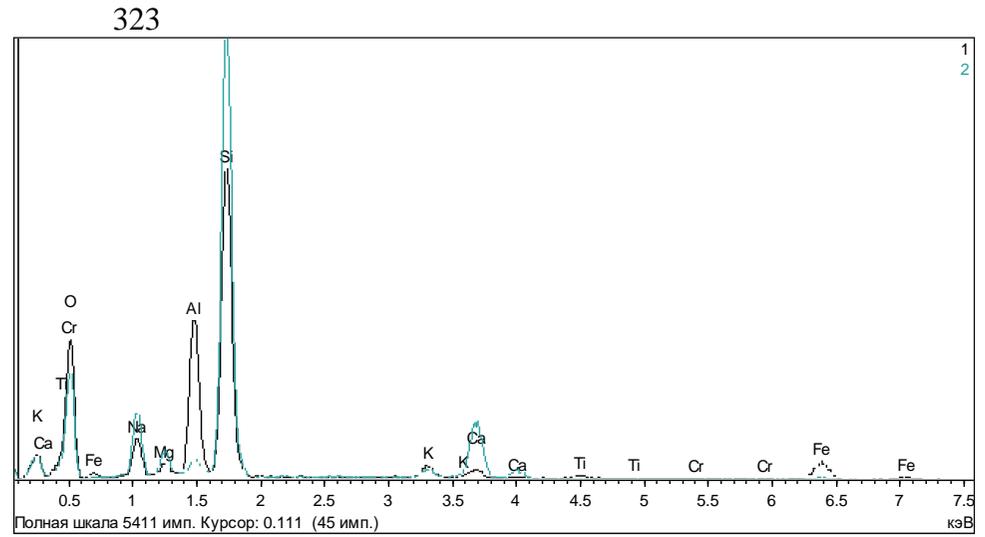


б)

Рисунок Г.20 – Образец 2. Вариации состава участков стеклофазы

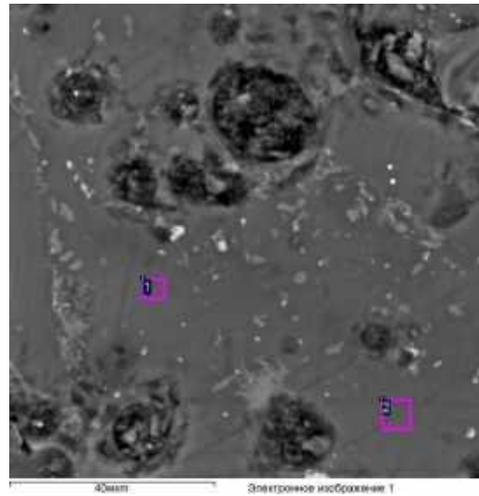


а)

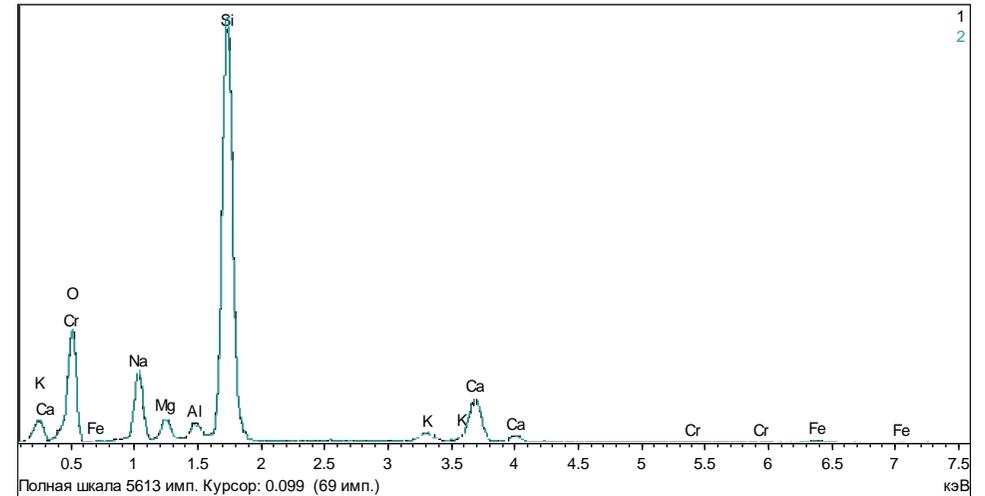


б)

Рисунок Г.21 – Образец 2. Вариации состава участков стеклофазы

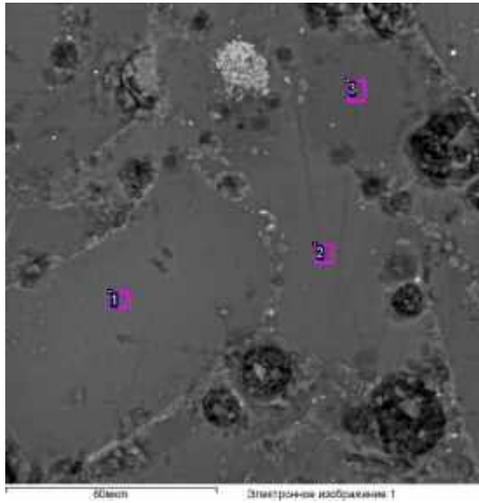


а)

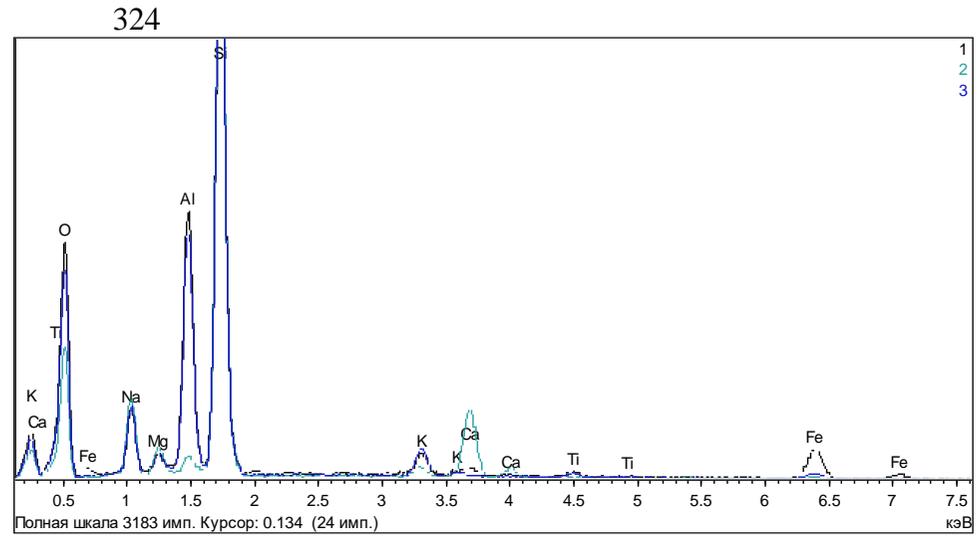


б)

Рисунок Г.22 – Образец 2. Вариации состава участков стеклофазы

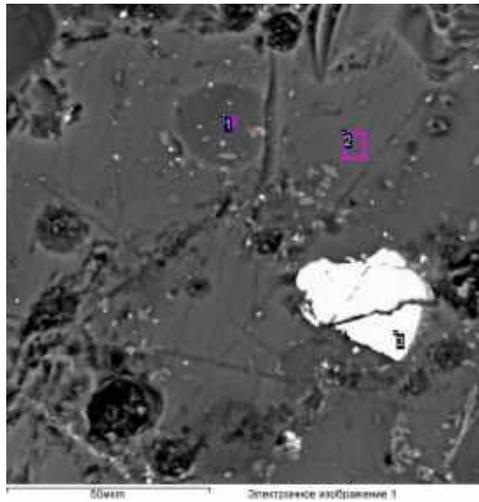


а)

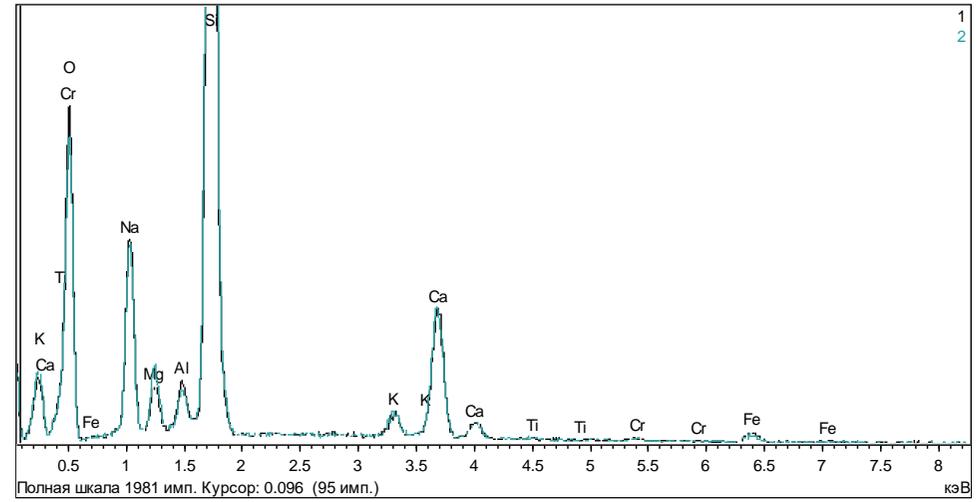


б)

Рисунок Г.23 – Образец 2. Вариации состава участков стеклофазы

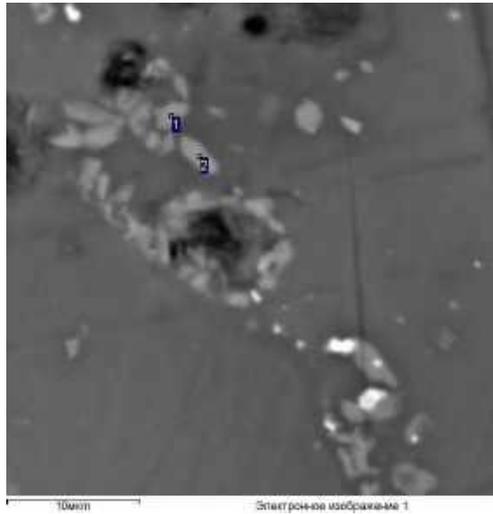


а)

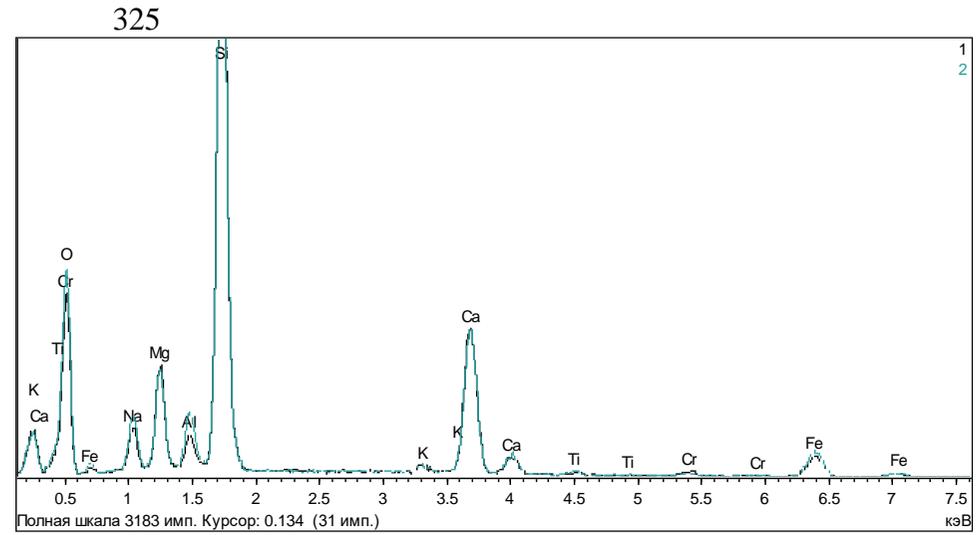


б)

Рисунок Г.24 – Образец 2. Состав участков стекла: 1 – область, обогащенная легкими элементами, 2 – Fe-Si фаза

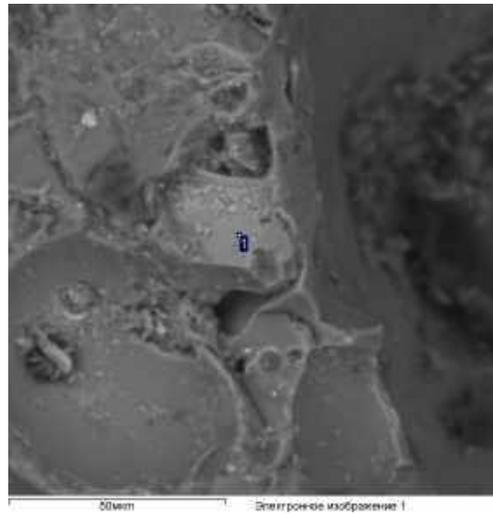


а)

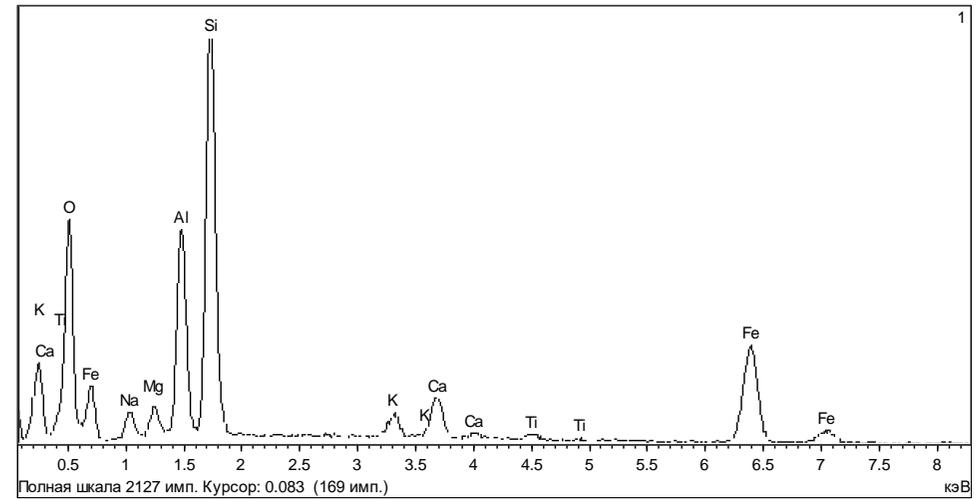


б)

Рисунок Г.25 – Образец 2. Фазы пироксенового состава

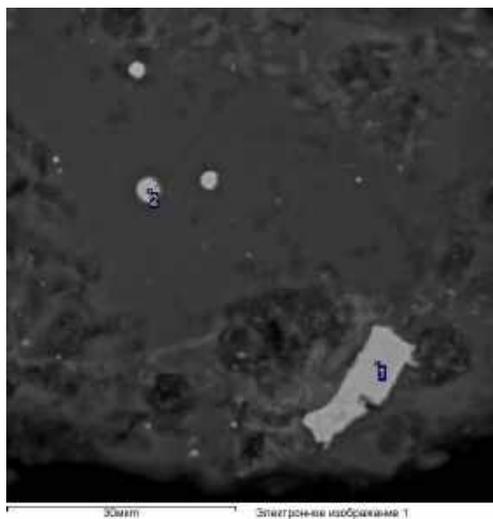


а)

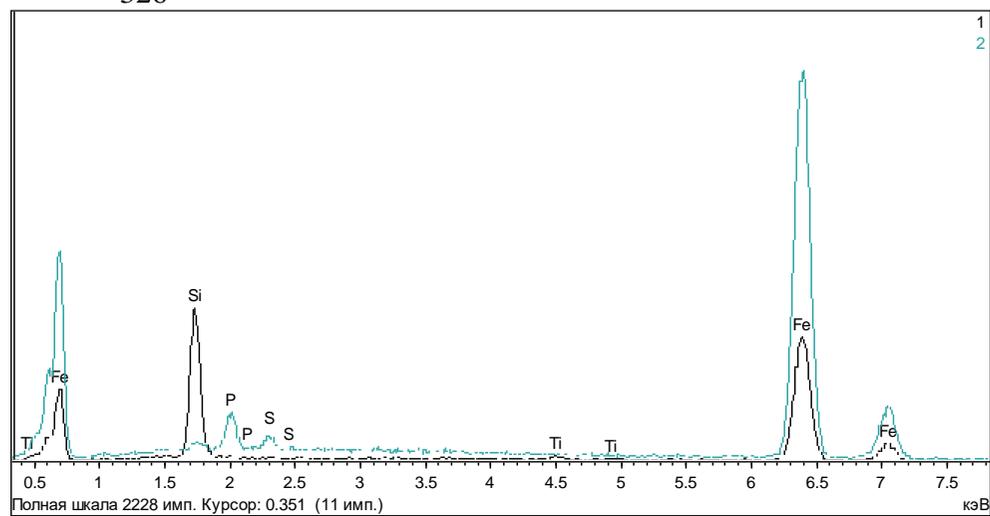


б)

Рисунок Г.26 – Образец 2. Фаза пироксенового состава

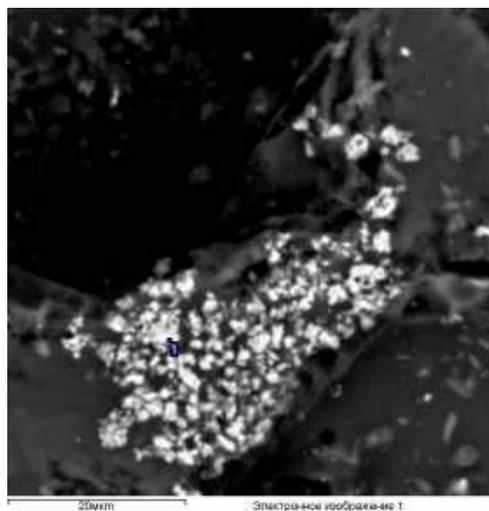


а)

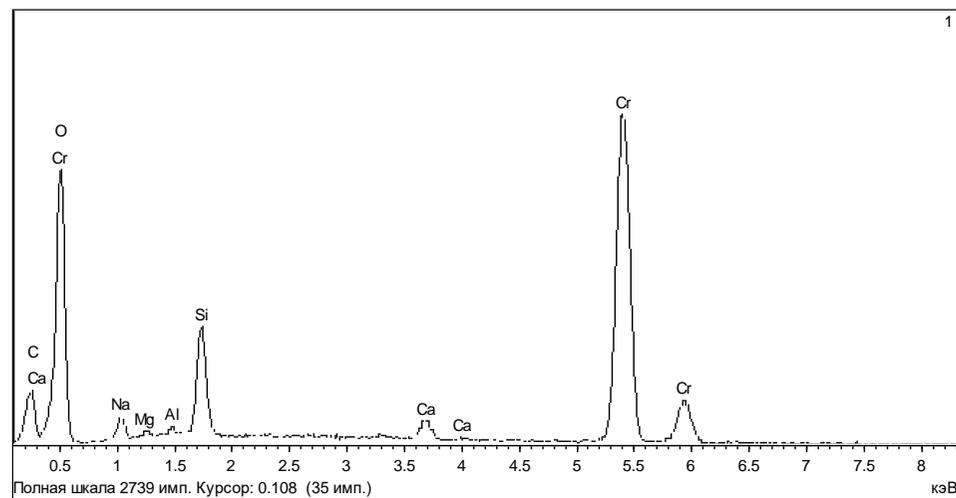


б)

Рисунок Г.27 – Образец 2. Прочие фазы. Ферросилиций (1) и железо, близкое к самородному (2) (видимо, с примесью соединений с P и S)

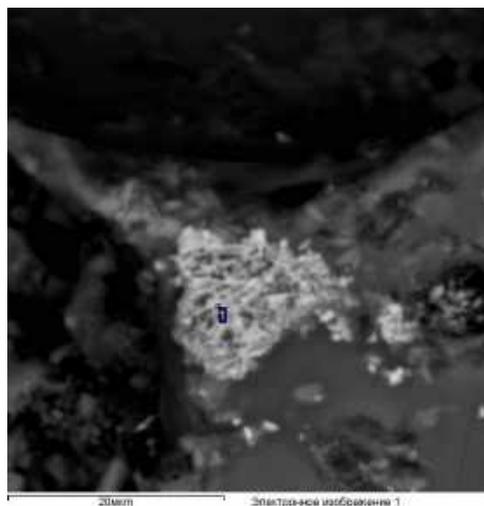


а)

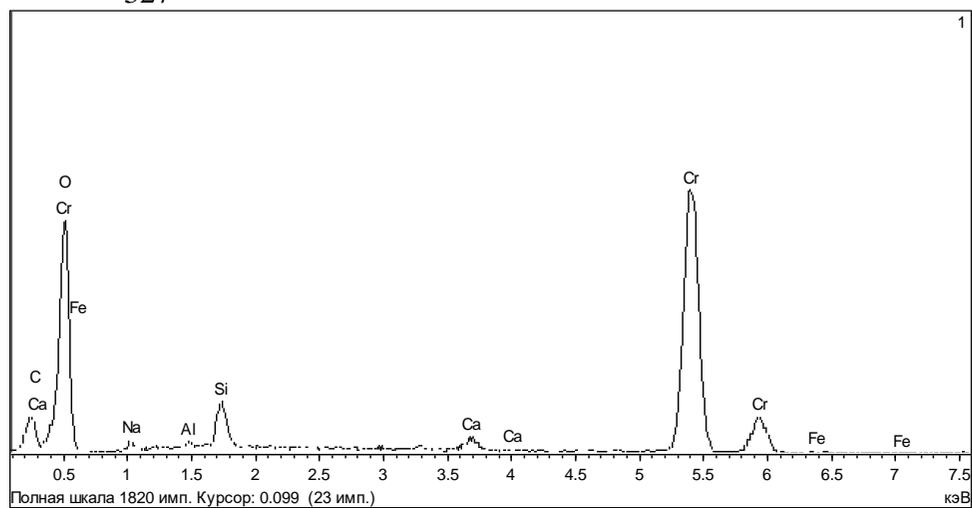


б)

Рисунок Г.28 – Образец 2. Прочие фазы. Оксиды хрома

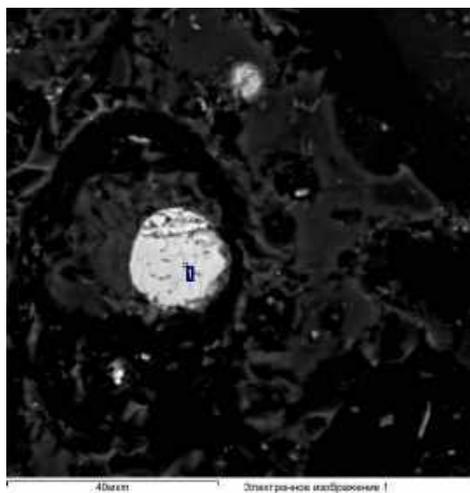


a)

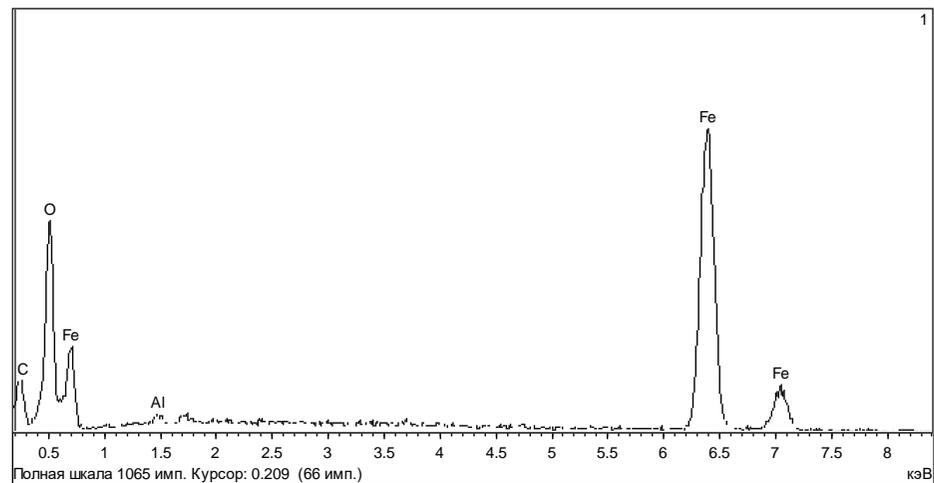


б)

Рисунок Г.29 – Образец 2. Прочие фазы. Оксиды хрома

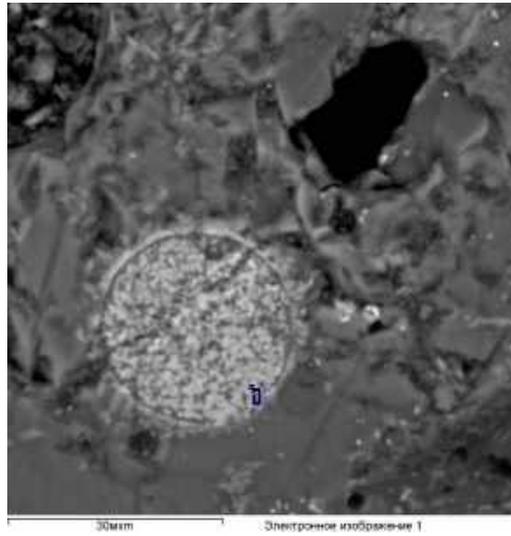


a)

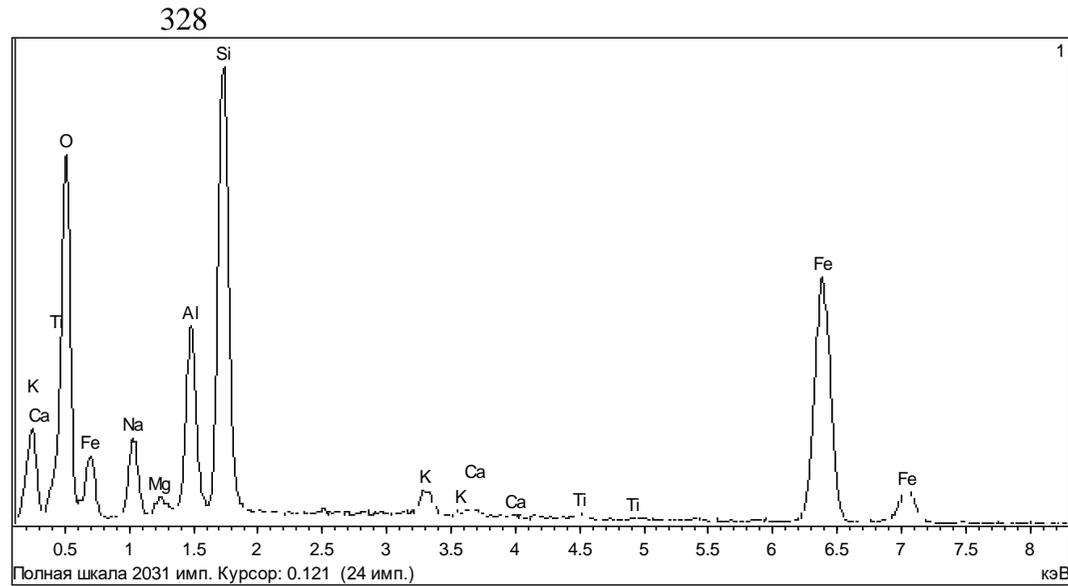


б)

Рисунок Г.30 – Образец 2. Прочие фазы. Агрегат кристаллов оксида железа (возможно, магнетита)

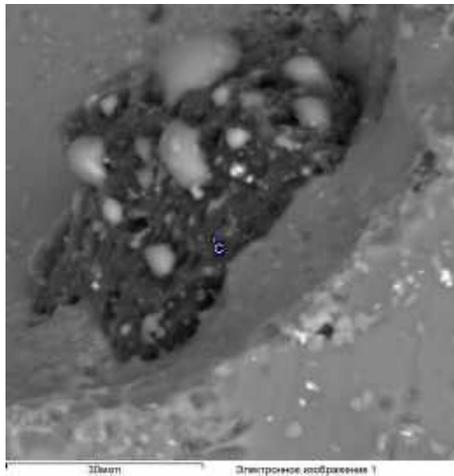


а)

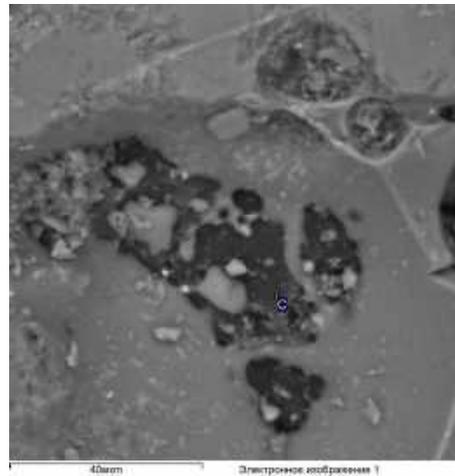


б)

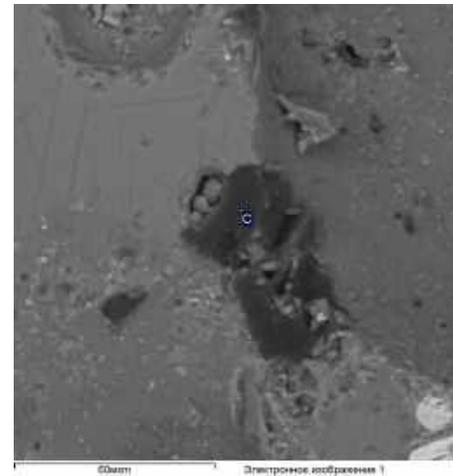
Рисунок Г.31 – Образец 2. Прочие фазы. Агрегат кристаллов оксида железа (возможно, магнетита) в ассоциации со стеклом



а)

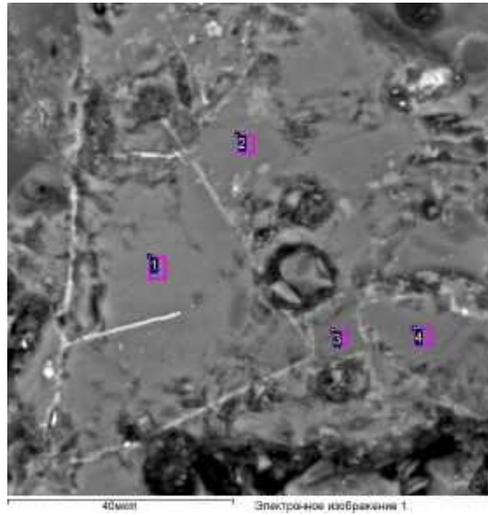


б)

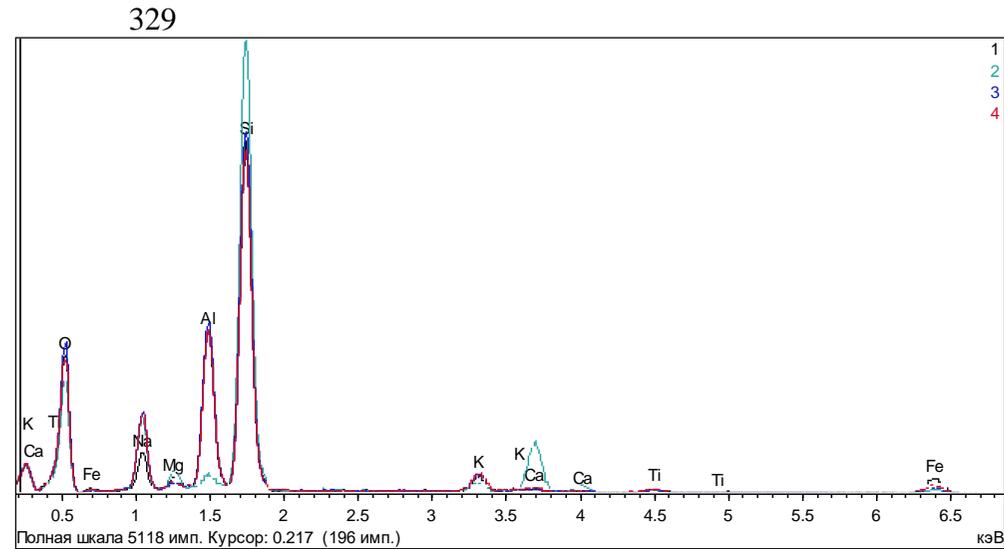


в)

Рисунок Г.32 – Образец 2. Прочие фазы. Частицы углеродного состава

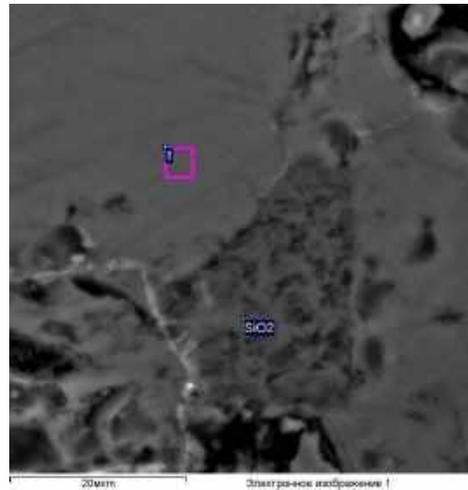


а)

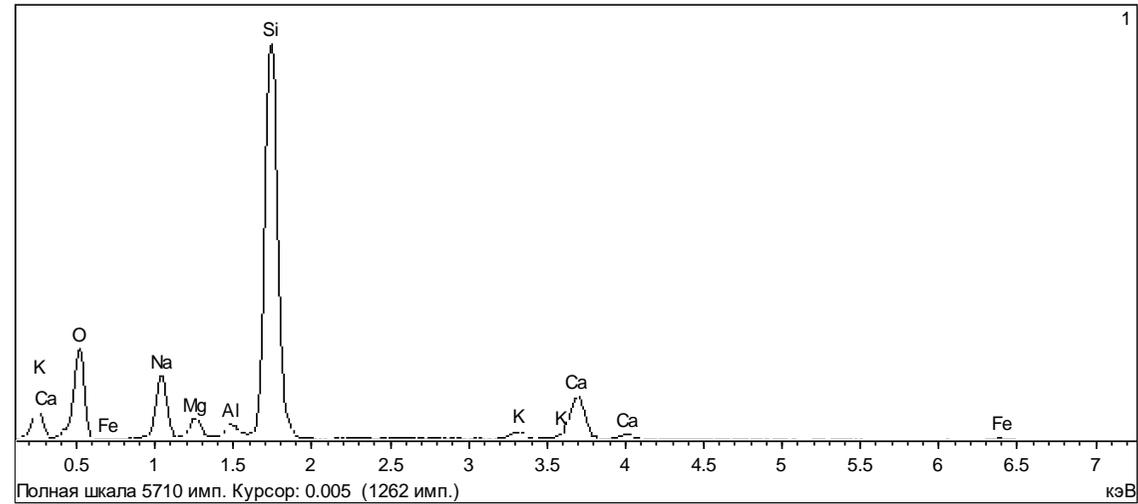


б)

Рисунок Г.33 – Образец 3. Вариации состава «блоков» стеклофазы



а)



б)

Рисунок Г.34 – Образец 3. Частица кремнеземового состава (SiO_2) между «блоками» стеклофазы (1)

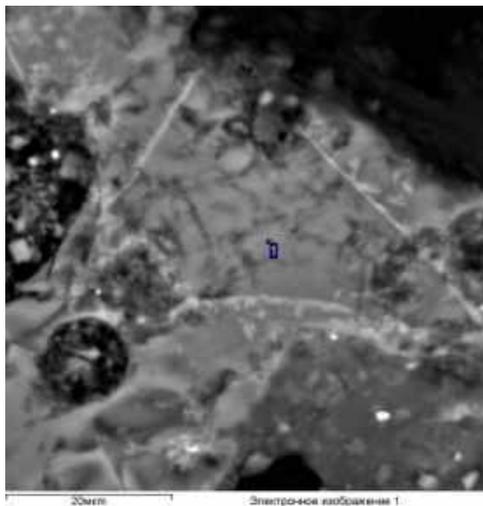


Рисунок Г.35 – Образец 3. Состав стеклофазы

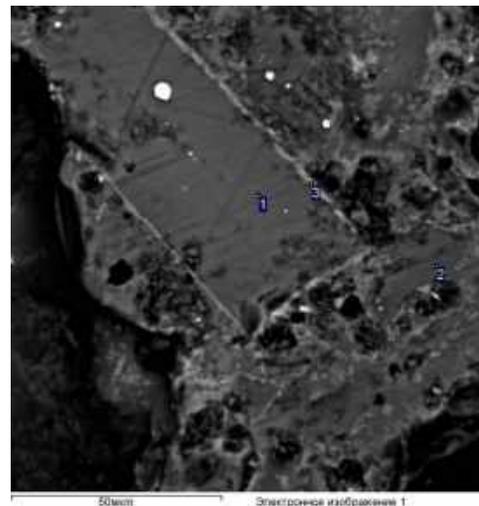
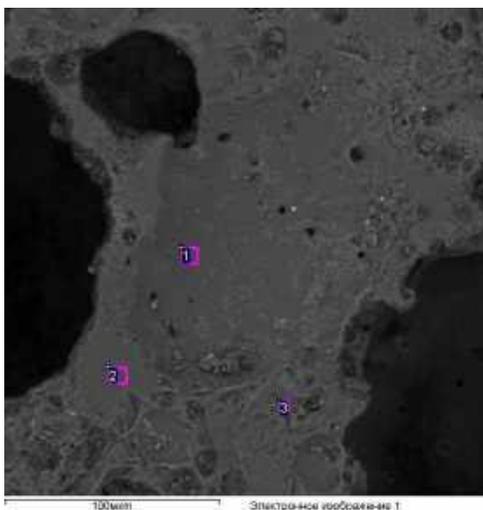
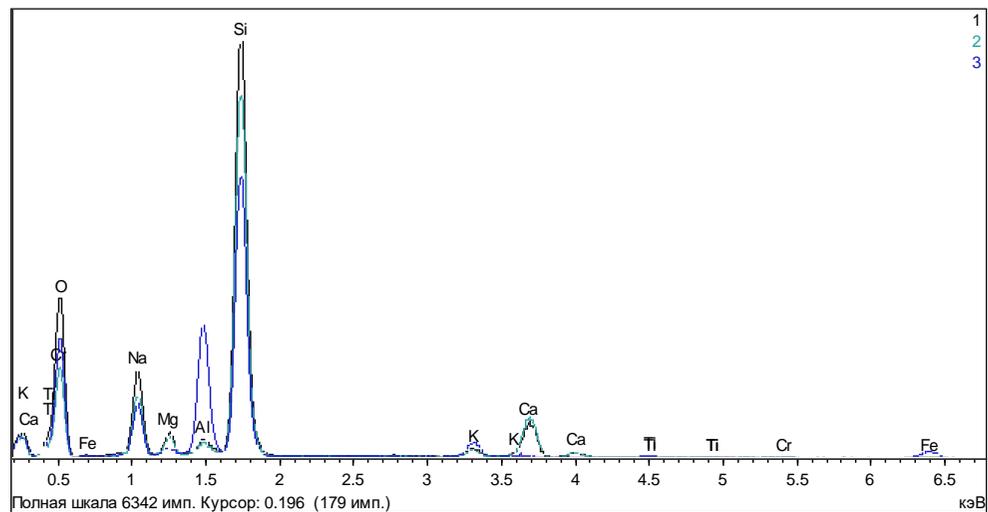


Рисунок Г.36 – Образец 3. Состав крупного «блока» стеклофазы (1), погруженного в мелкоблочковую массу стеклофазы

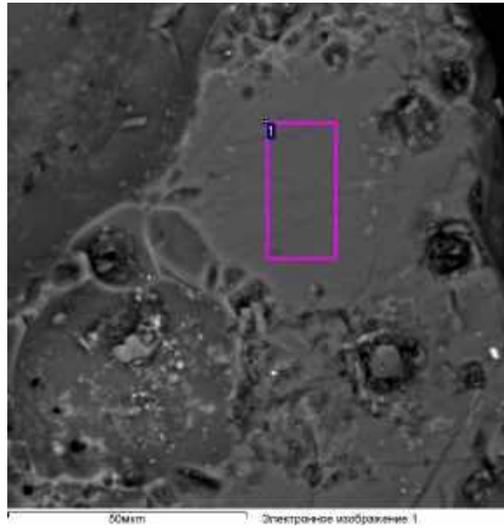


а)

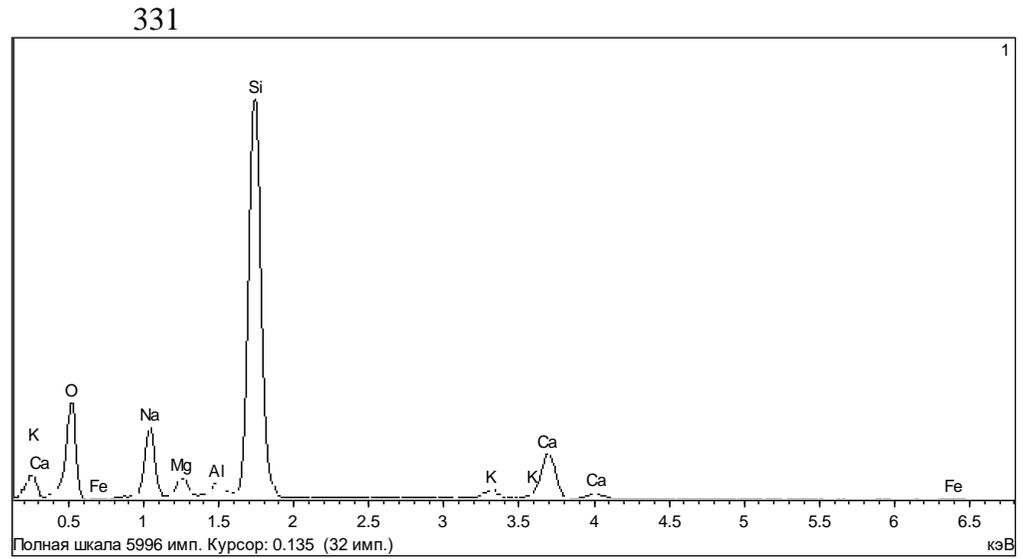


б)

Рисунок Г.37 – Образец 3. Область высоконатриевого стекла

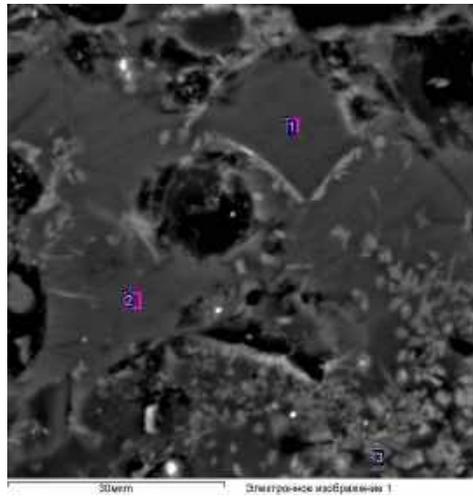


а)

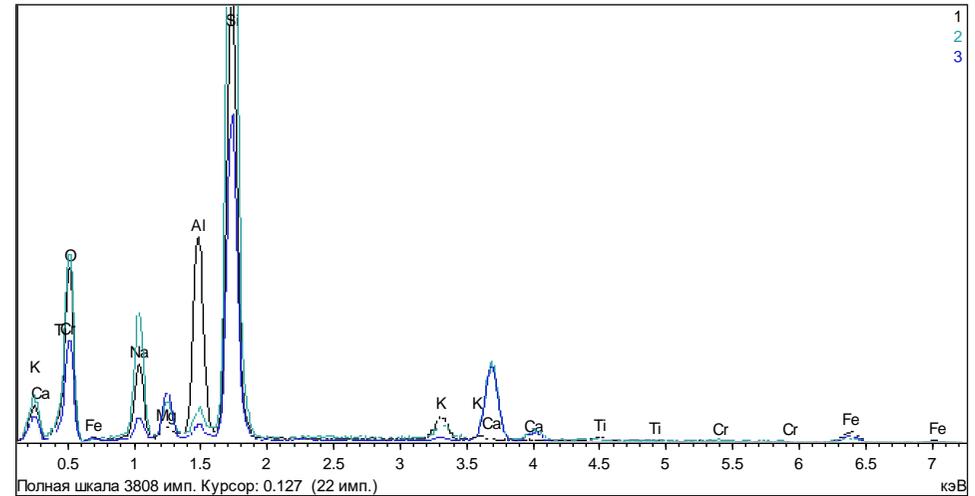


б)

Рисунок Г.38 – Образец 3. Область высоконатриевого стекла

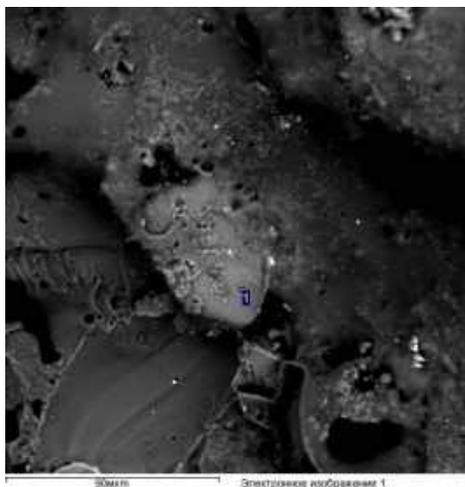


а)

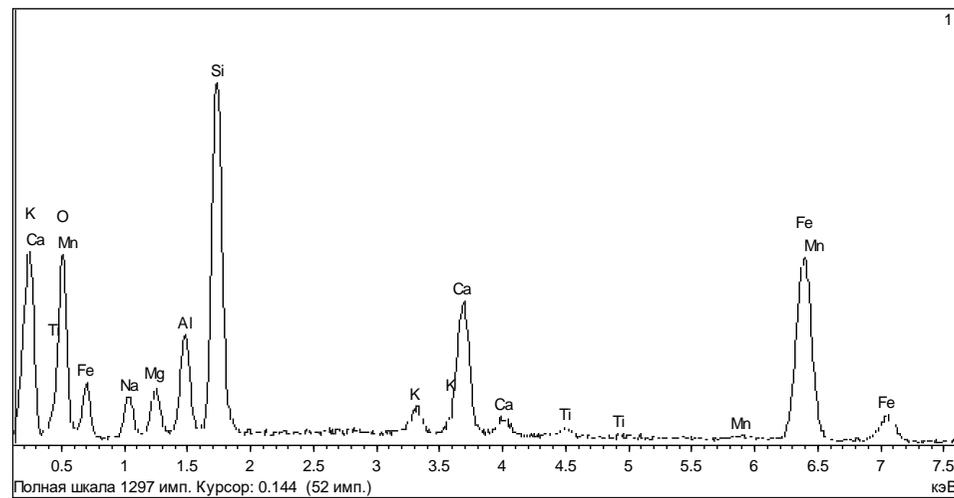


б)

Рисунок Г.39 – Образец 3. Стеклофаза (1, 2) и фазы пироксенового состава (3)

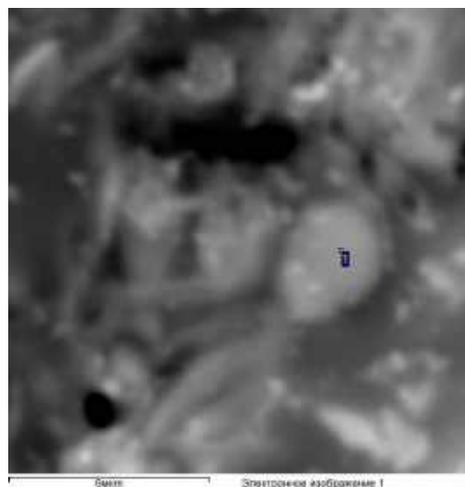


a)

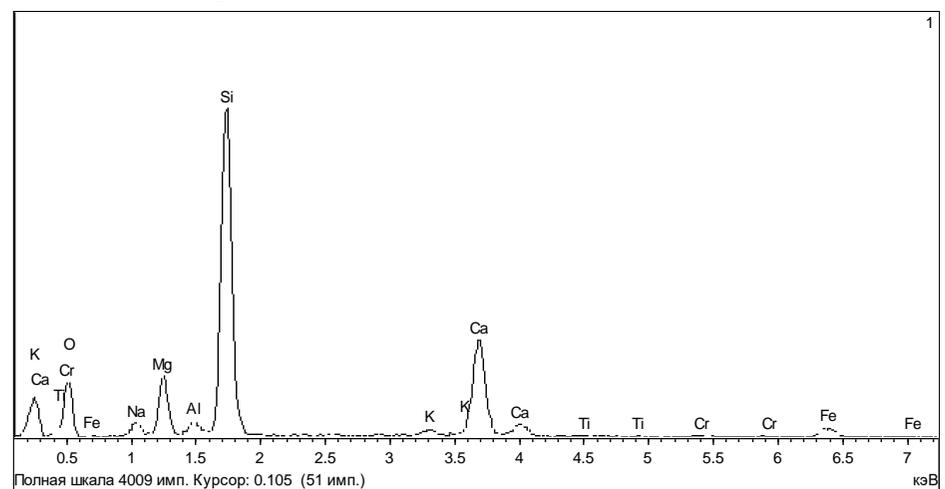


б)

Рисунок Г.40 – Образец 3. Фаза пироксенового состава

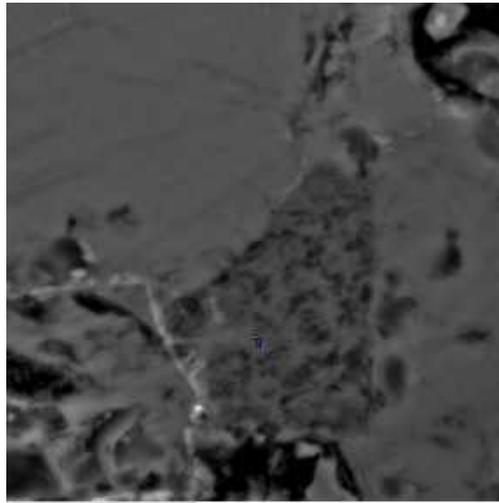


a)

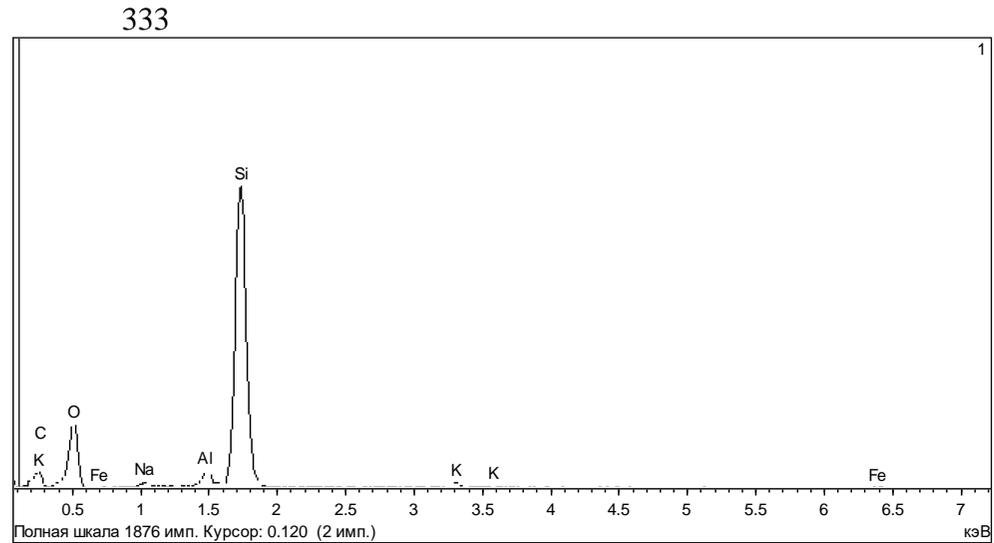


б)

Рисунок Г.41 – Образец 3. Фаза пироксенового состава



а)



б)

Рисунок Г.42 – Образец 3. Фаза кремнезема

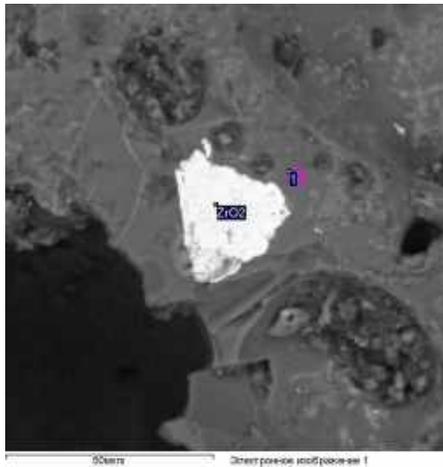
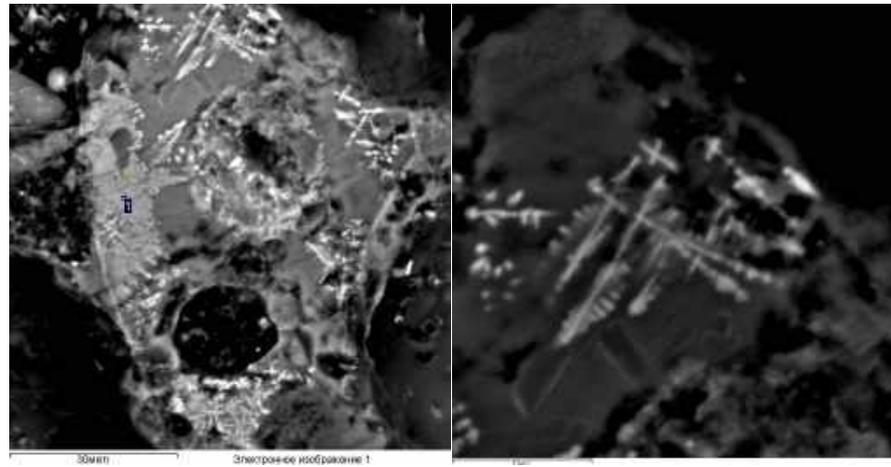


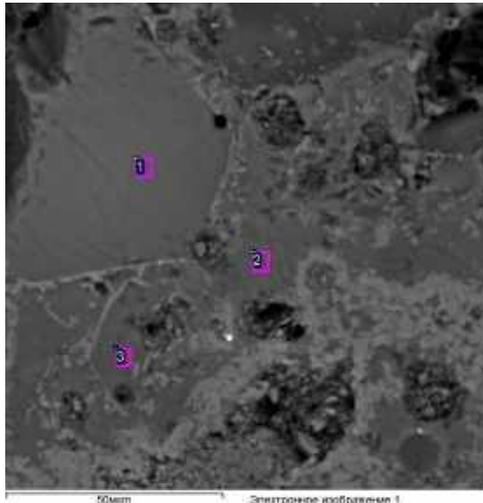
Рисунок Г.43 – Образец 3. Прочие включения.
Циркон; состав стеклофазы, содержащей циркон



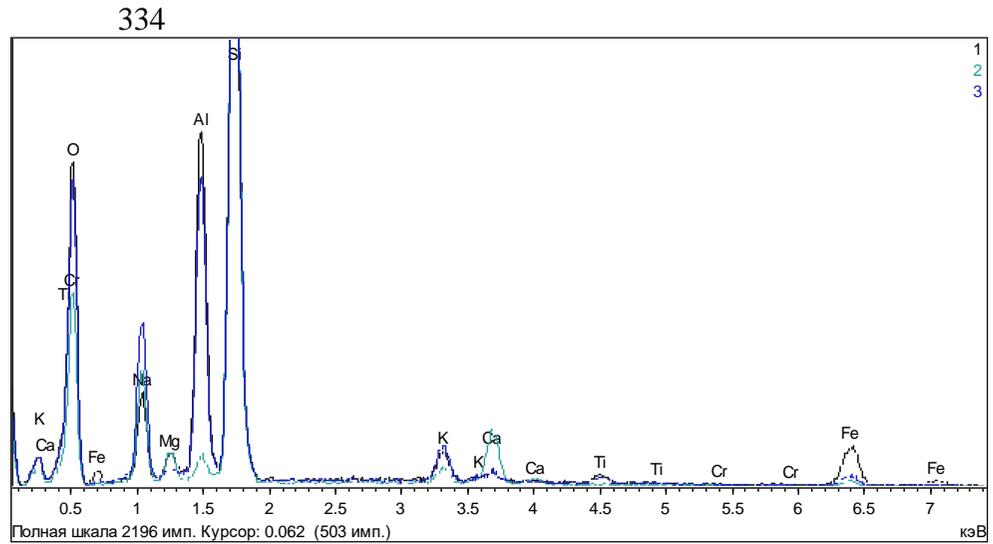
а)

б)

Рисунок Г.44 – Образец 3. Прочие включения. Скелетные кристаллы магнетита

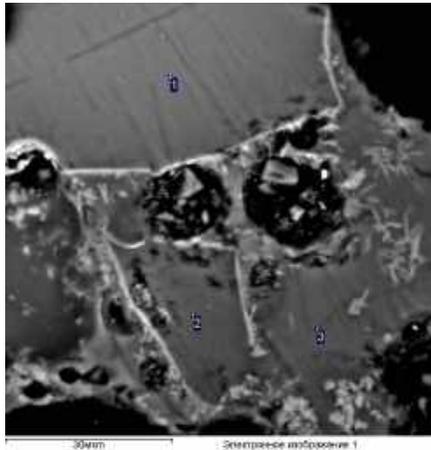


а)

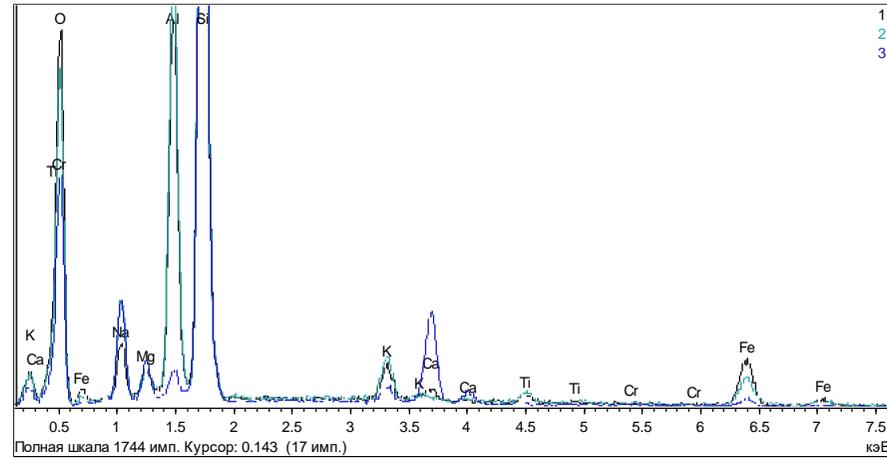


б)

Рисунок Г.45 – Образец 4. Структура и состав стекломассы с выраженным мозаичным строением

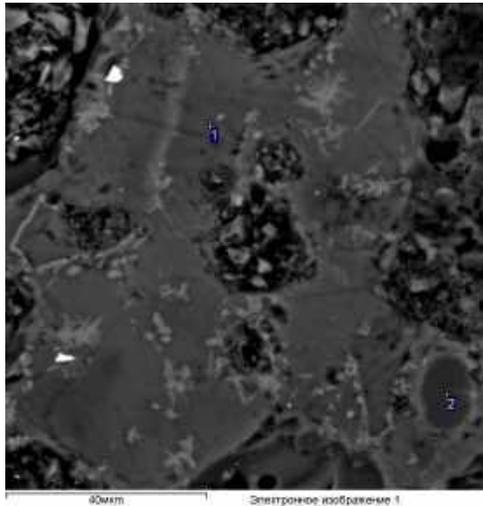


а)

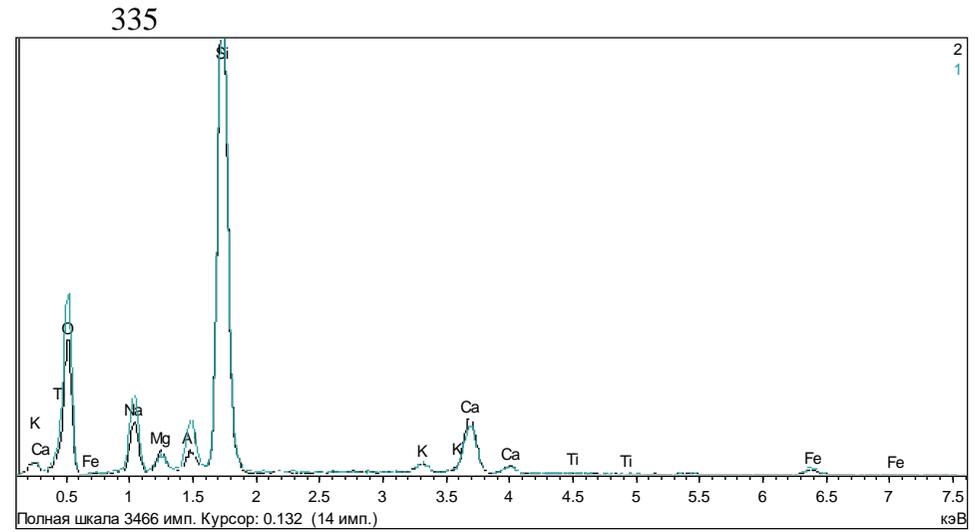


б)

Рисунок Г.46 – Образец 4. Структура и состава стекломассы с выраженным мозаичным строением

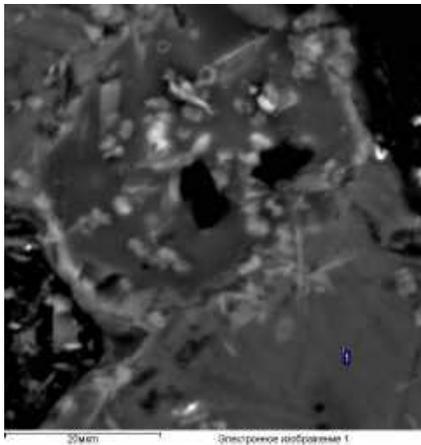


а)

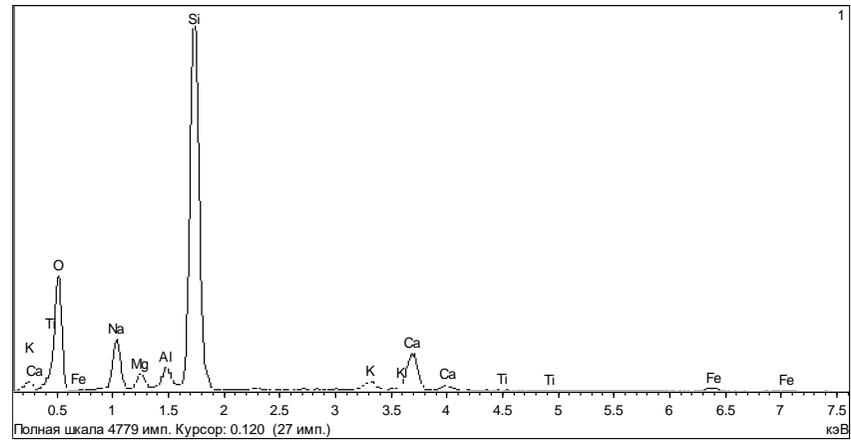


б)

Рисунок Г.47 – Образец 4. Участки обогащенного натрием стекла (1) и стекла, насыщенного легкими элементами (2)

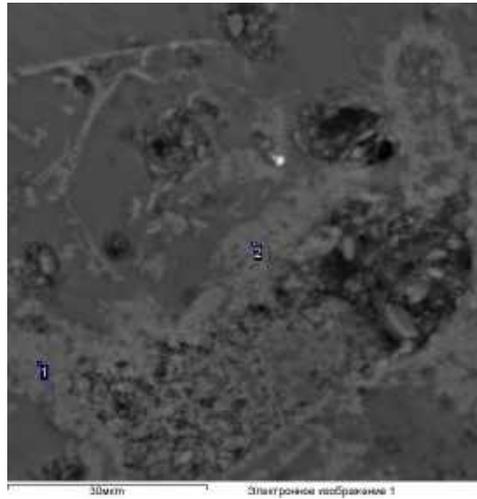


а)

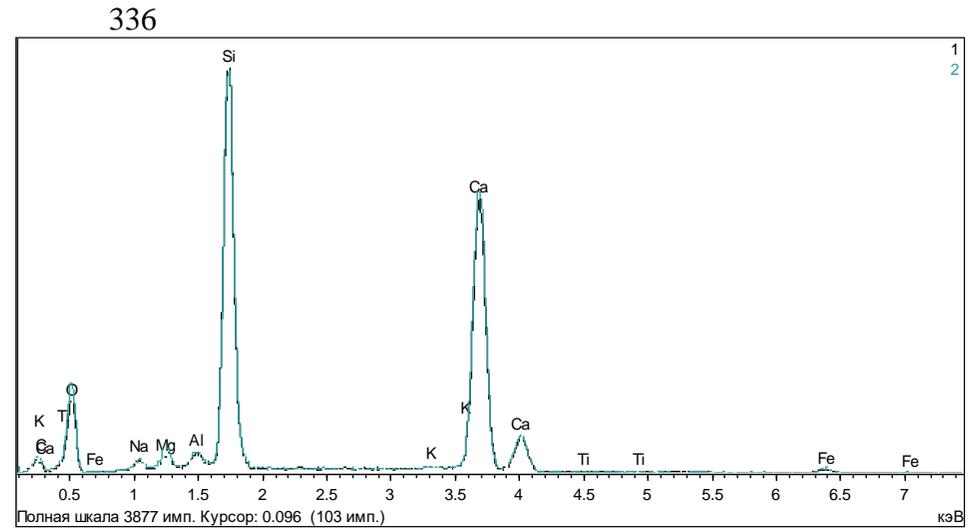


б)

Рисунок Г.48 – Образец 4. Состав стекла в зоне между «блоками»

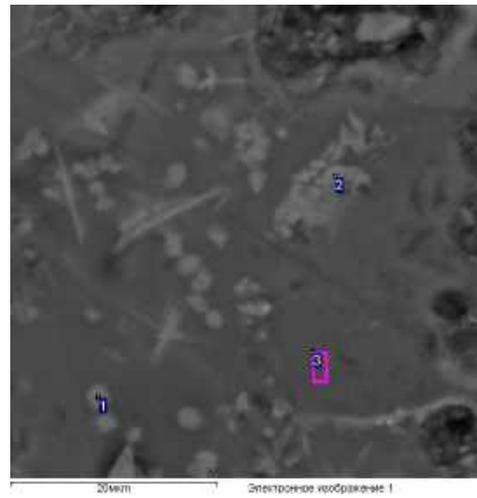


а)

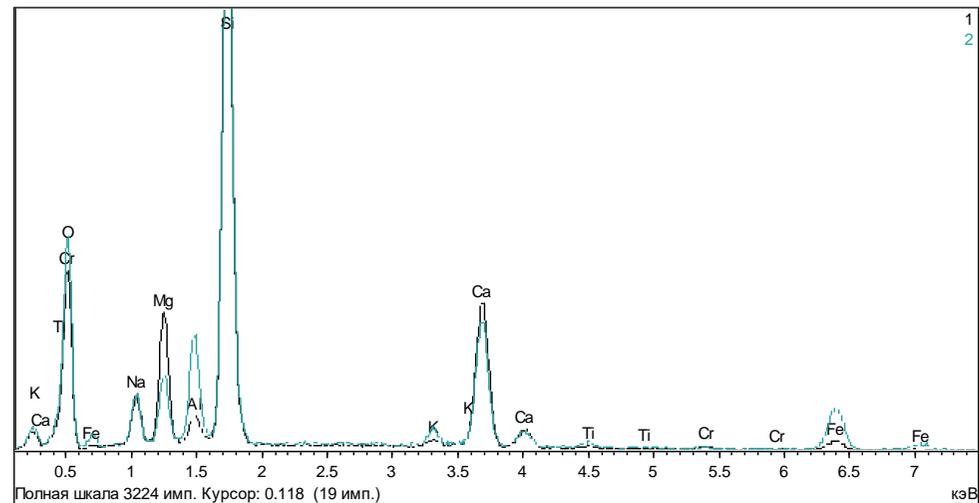


б)

Рисунок Г.49 – Образец 4. Состав Ca-силикатной фазы

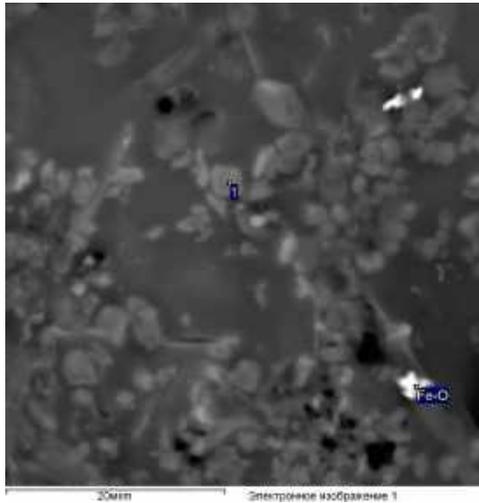


а)

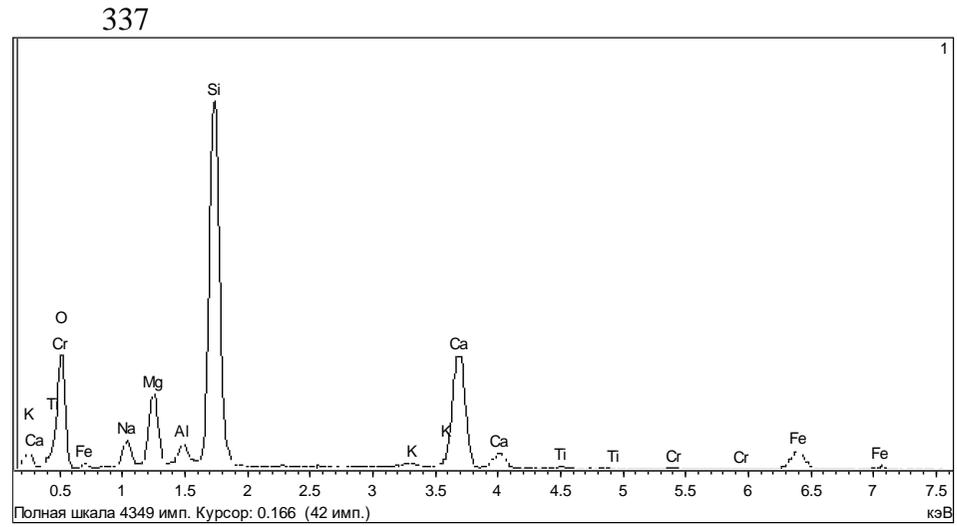


б)

Рисунок Г.50 – Образец 4. Состав силикатных фаз разного состава (1, 3) и вмещающего стекла (3)

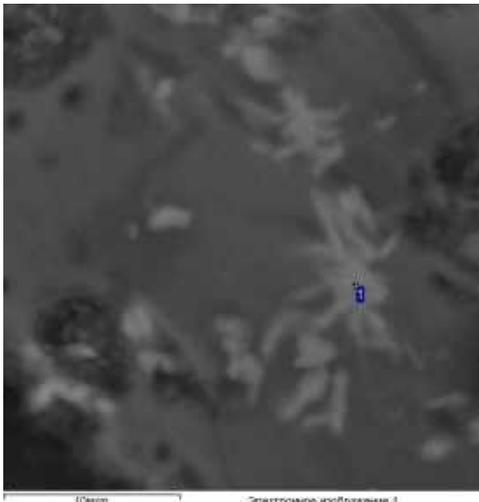


а)

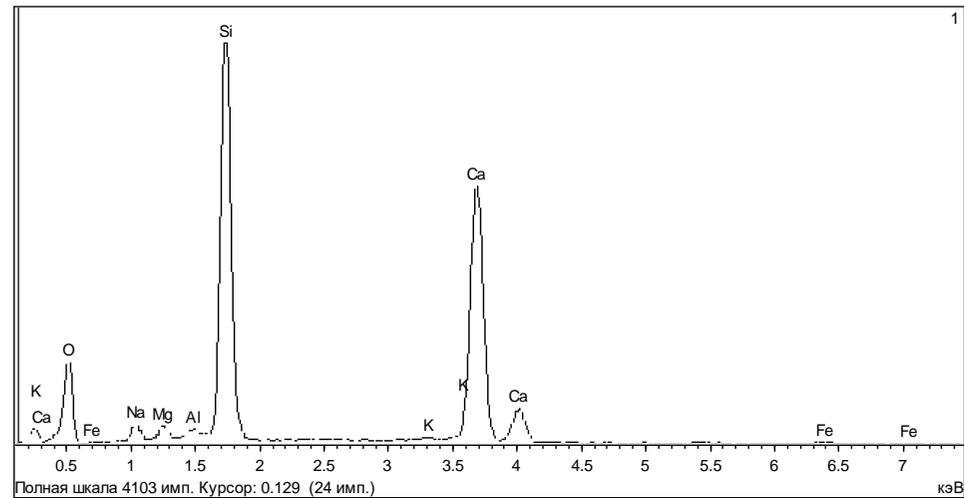


б)

Рисунок Г.51 – Образец 4. Состав пироксена; Fe-O – оксид железа (возможно магнетит)

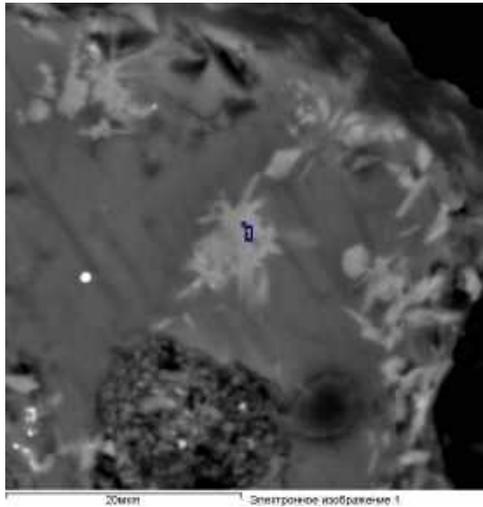


а)

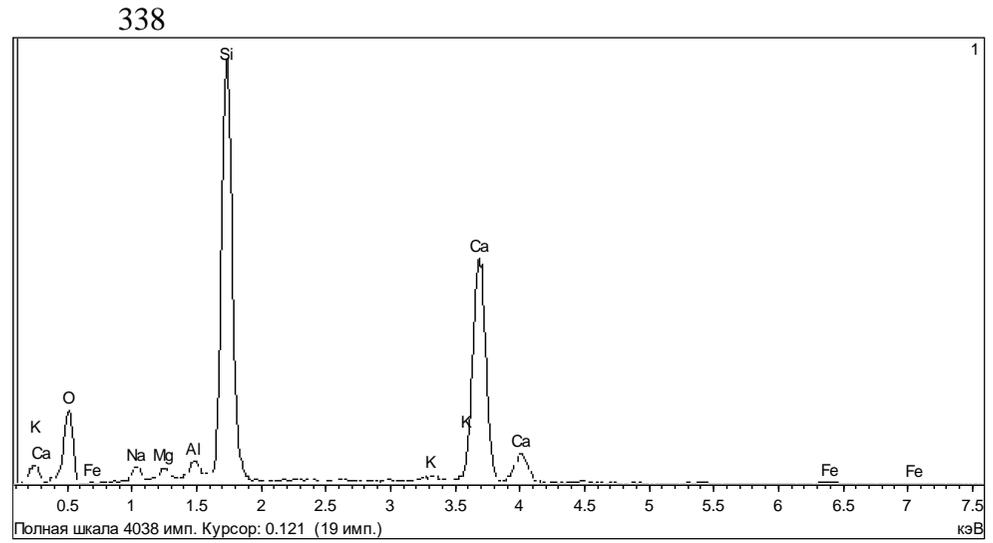


б)

Рисунок Г.52 – Образец 4. Состав кальциевого силиката (возможно, волластонит)

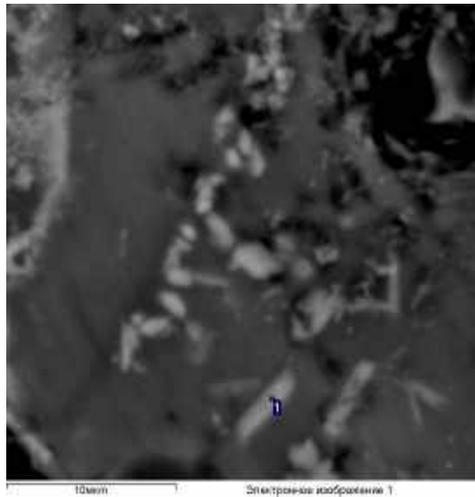


а)

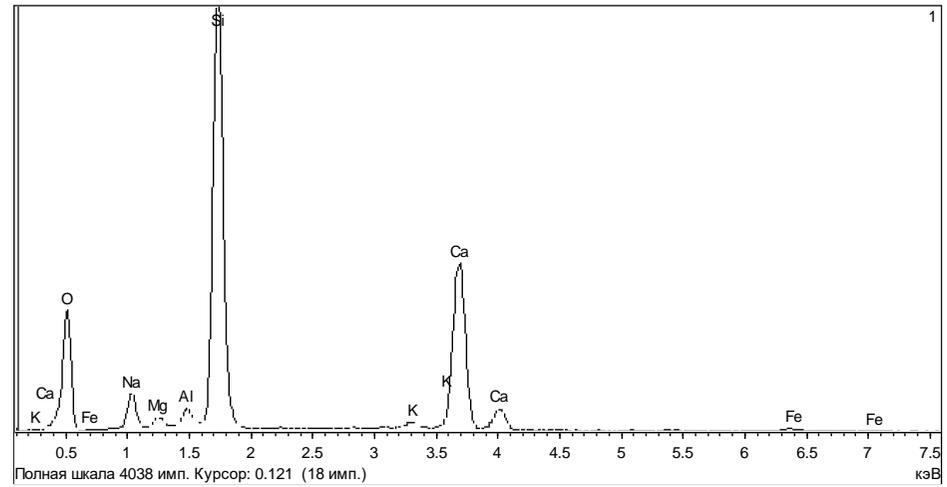


б)

Рисунок Г.53 – Образец 4. Состав кальциевого силиката (возможно, волластонит)

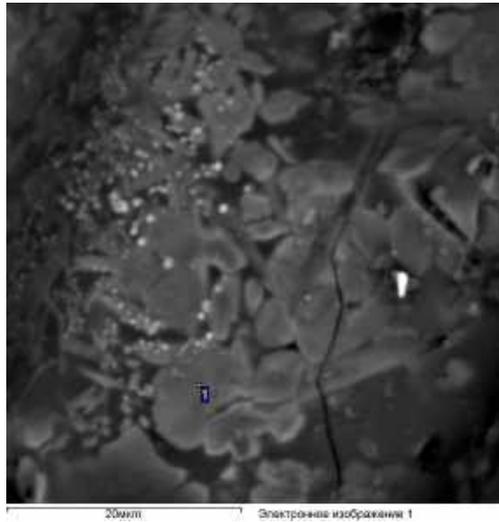


а)

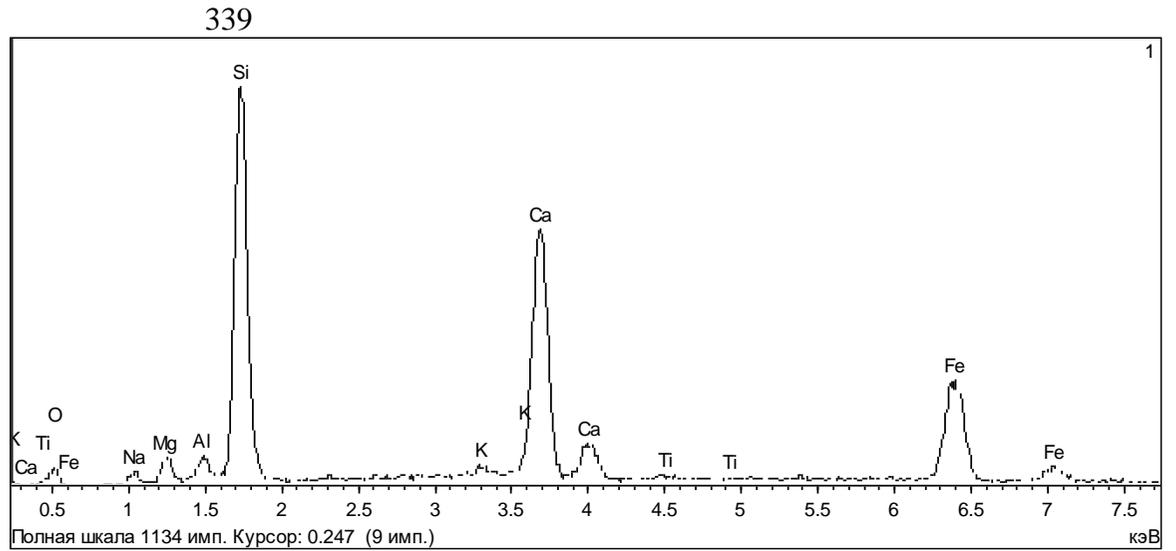


б)

Рисунок Г.54 – Образец 4. Состав кальциевого силиката

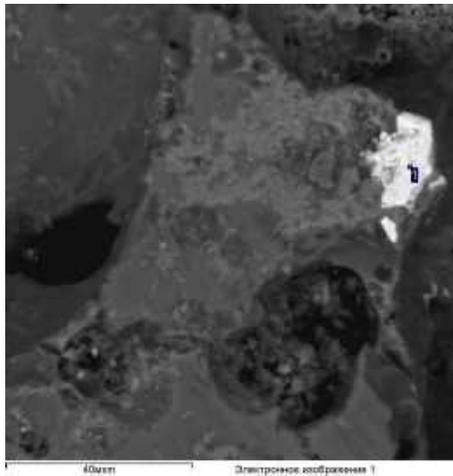


а)

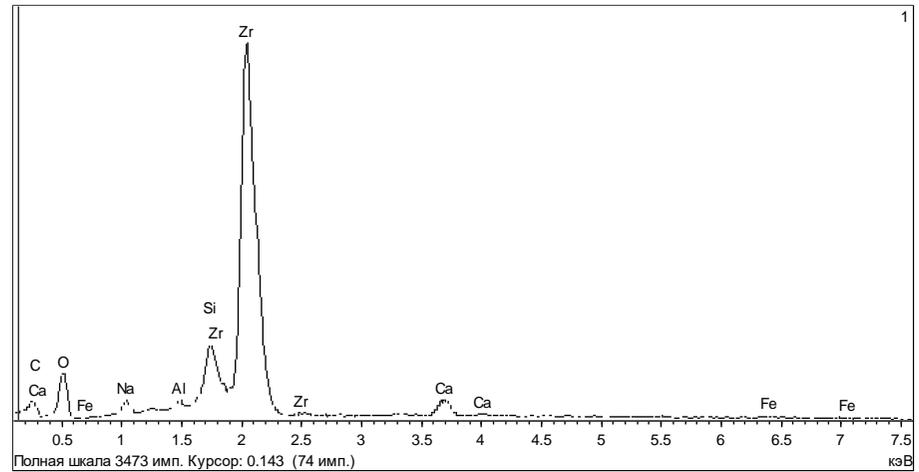


б)

Рисунок Г.55 – Образец 4. Кальциевые силикаты в массе стекла

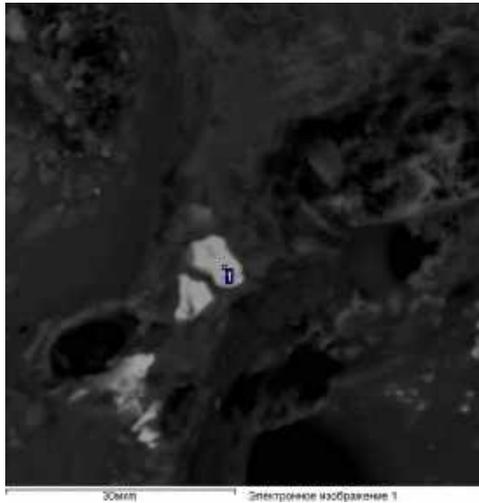


а)

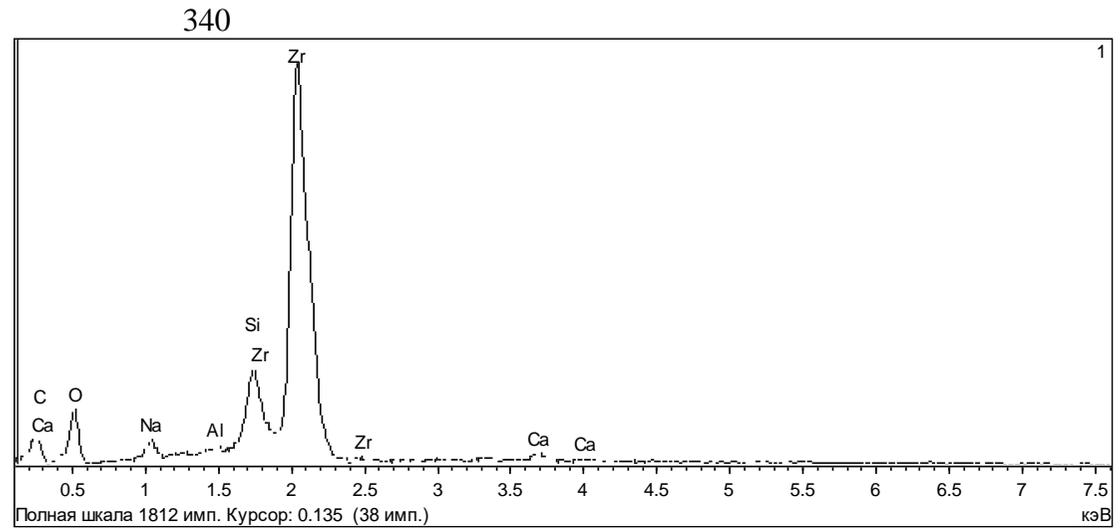


б)

Рисунок Г.56 – Образец 4. Прочие фазы. Циркон

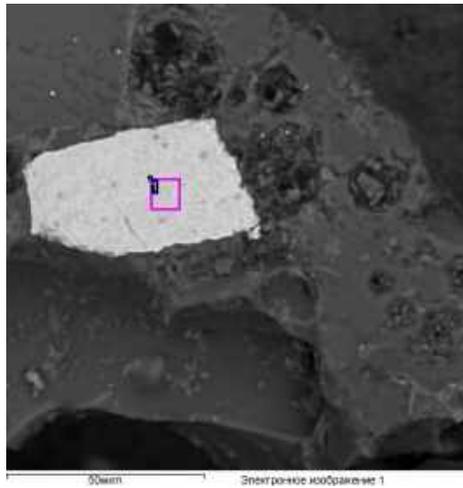


а)

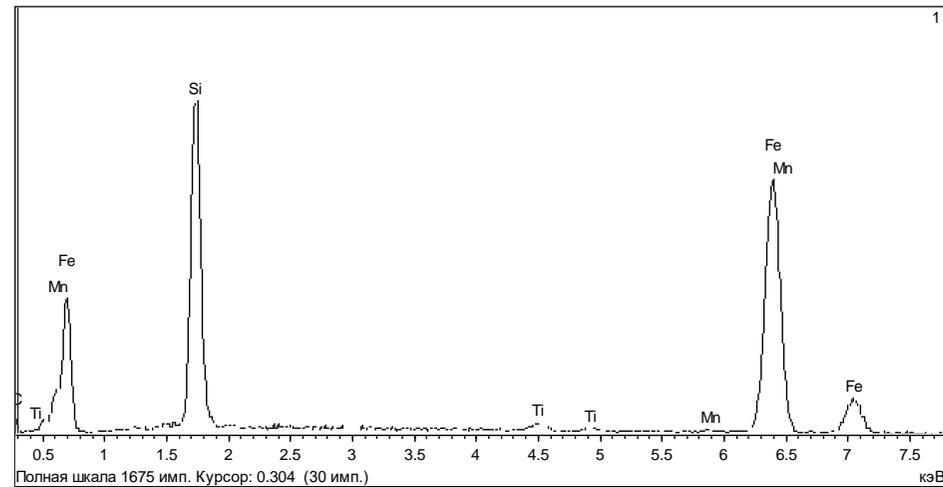


б)

Рисунок Г.57 – Образец 4. Прочие фазы. Циркон

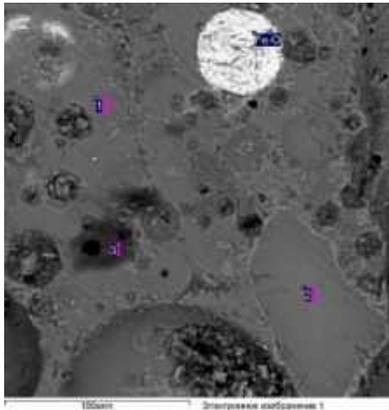


а)

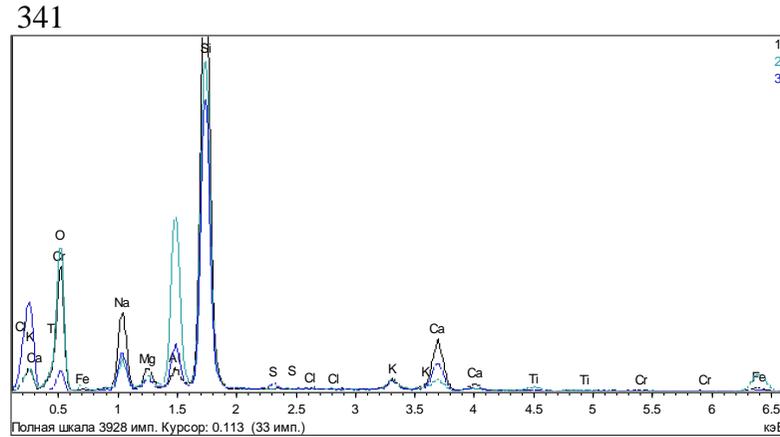


б)

Рисунок Г.58 – Образец 4. Прочие фазы. Ферросилоций

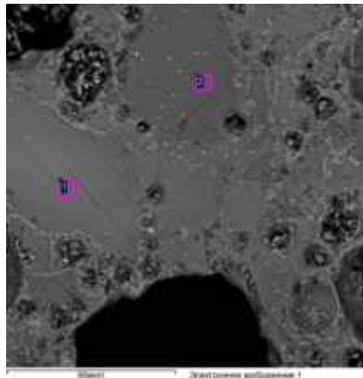


а)

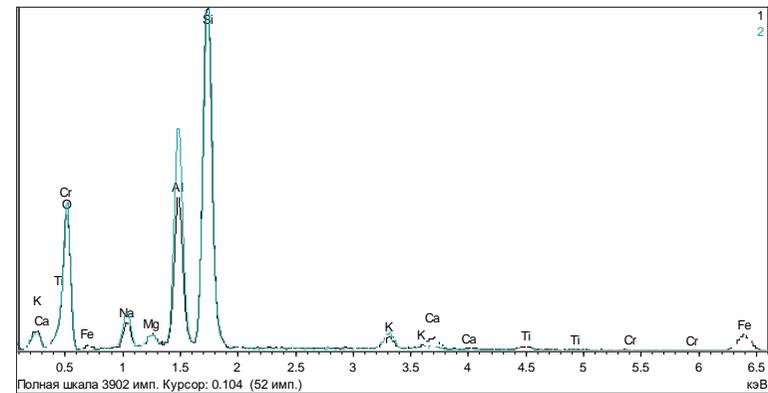


б)

Рисунок Г.59 – Образец 5. Мозаичное строение стекломассы. Вариации состава участков стеклофазы: 1 – «цементирующая» масса, 2 – типичные включения, 3 – редкие участки, обогащенные легкими элементами (предположительно В, С). Fe-O – оксид железа (возможно, магнетит)

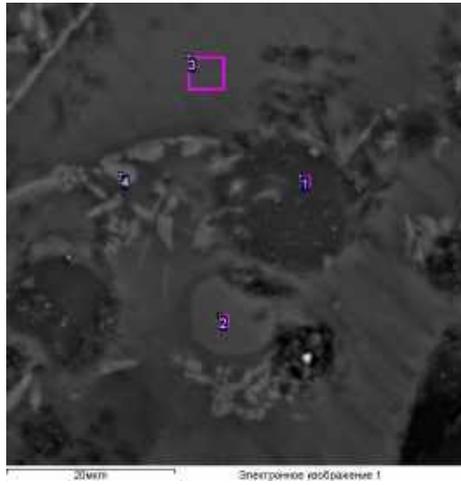


а)

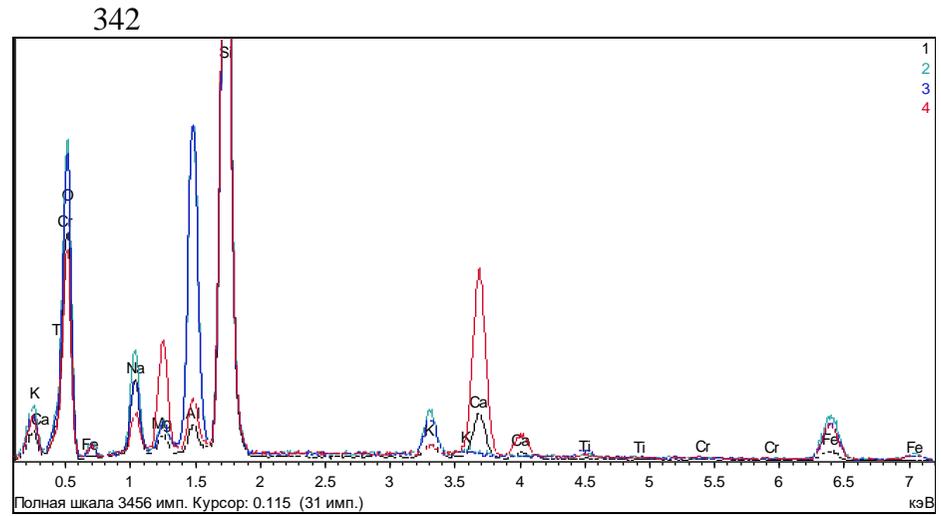


б)

Рисунок Г.60 – Образец 5. Мозаичное строение стекломассы. Пример обычного строения стеклофазы: обедненные Na_2O и обогащенные Al_2O_3 «блоки» (1, 2) и цементирующая масса; по границам «блоков» развиты кристаллы силикатов. В «блоке» 2 железо находится в составе оксидных (возможно, магнетитовых) частиц



а)



б)

Рисунок Г.61 – Образец 5. Мозаичное строение стекломассы. Вариации состава стеклофазы: участок на границе «блока»: 3 – фрагмент «блока», 4 – фаза силикатного состава (видимо, пироксен)

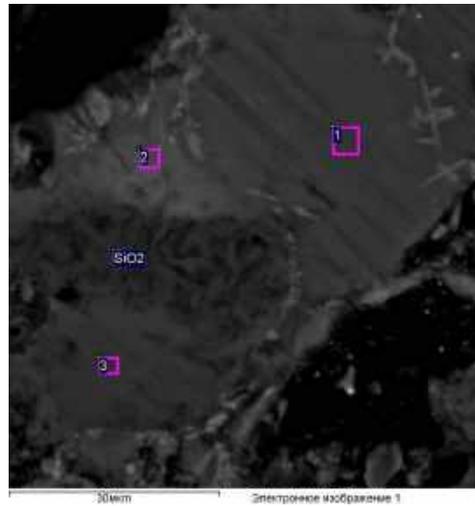
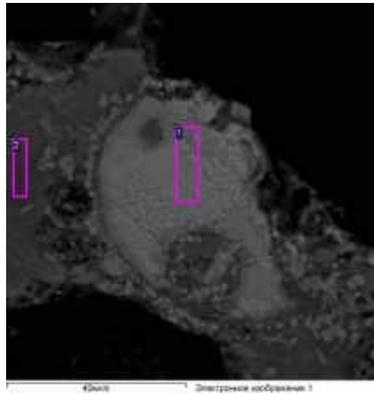
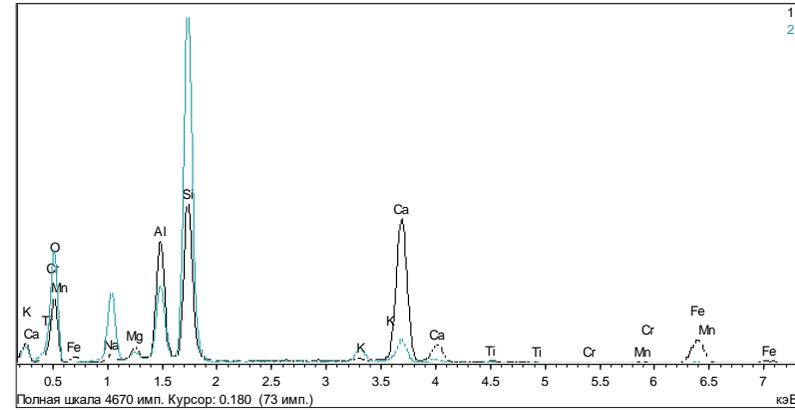


Рисунок Г.62 – Образец 5. Мозаичное строение стекломассы. Вариации состава в зоне между «блоками»; SiO₂ – фаза кремнезема

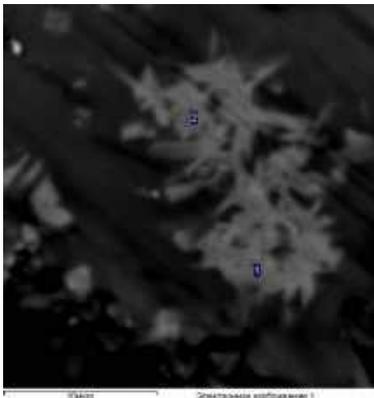


а)

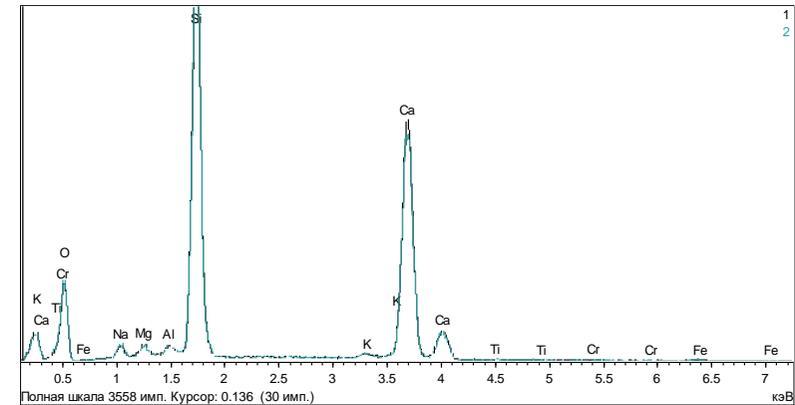


б)

Рисунок Г.63 – Образец 5. Мозаичное строение стекломассы. Микрофазы. Кристаллы силикатов кальция и Fe-Mg-Ca силикатов. Пример участка, насыщенного Fe-Ca-силикатами (1), 2 – вмещающее стекло

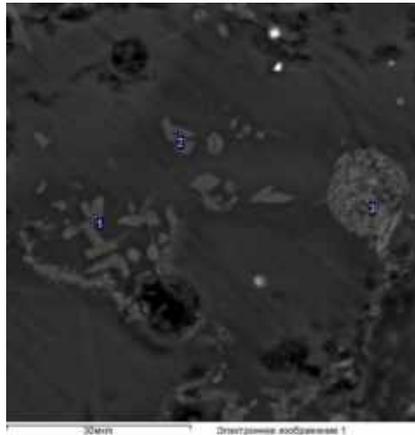


а)

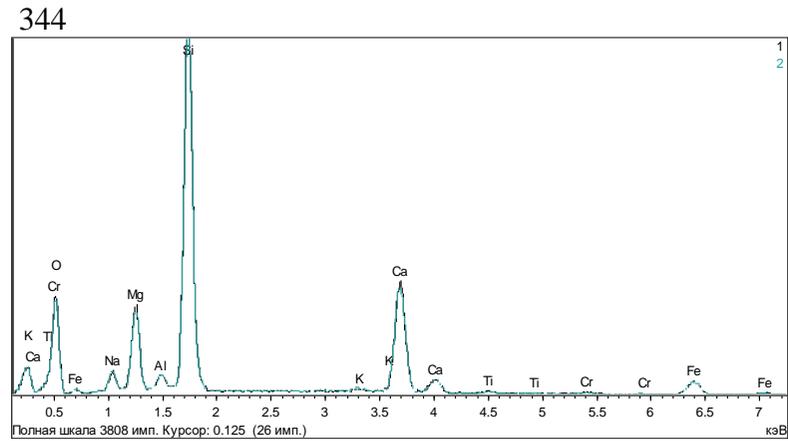


б)

Рисунок Г.64 – Образец 5. Мозаичное строение стекломассы. Микрофазы. Кристаллы силикатов кальция и Fe-Mg-Ca силикатов. Агрегаты Mg-Ca-силикатами близкого к волластониту состава

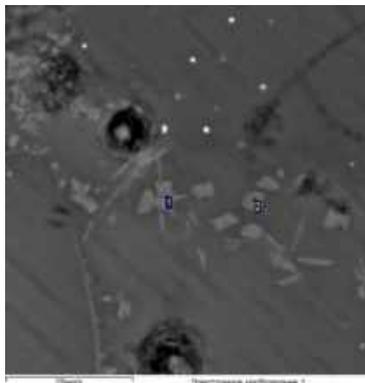


а)

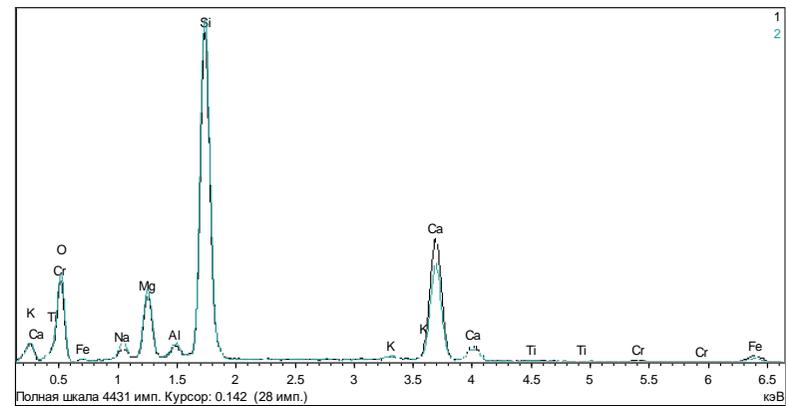


б)

Рисунок Г.65 – Образец 5. Мозаичное строение стекломассы. Микрофазы. Кристаллы силикатов кальция и Fe-Mg-Ca силикатов. Типичные фазы: Mg-Ca-силикаты пироксенового состава (1 и 2) и агрегат силиката титана(предположительно), образующего тесное срастание со стеклофазой

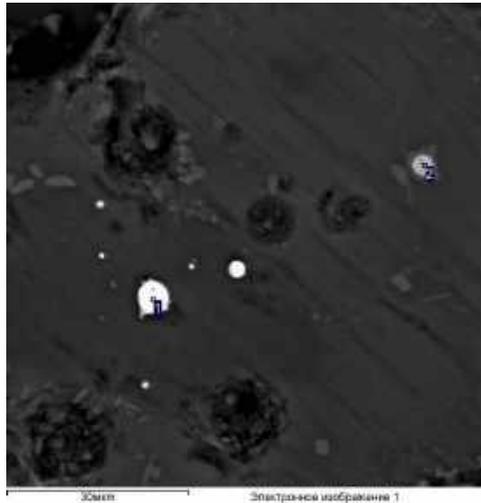


а)

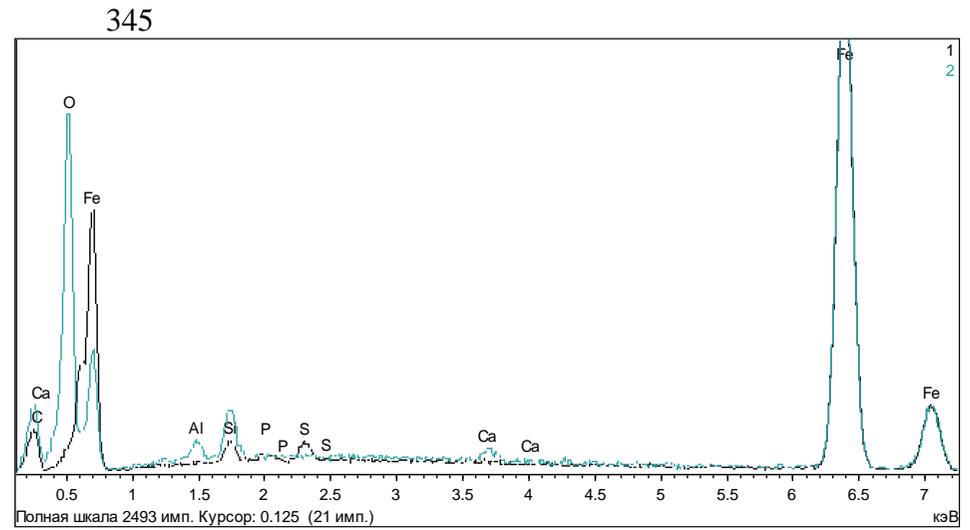


б)

Рисунок Г.66 – Образец 5. Мозаичное строение стекломассы. Микрофазы. Кристаллы силикатов кальция и Fe-Mg-Ca силикатов. Фазы пироксенового состава

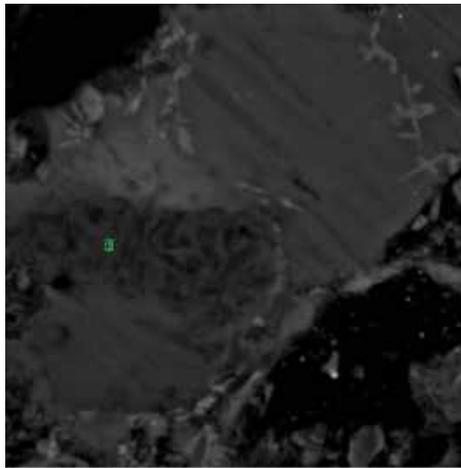


а)

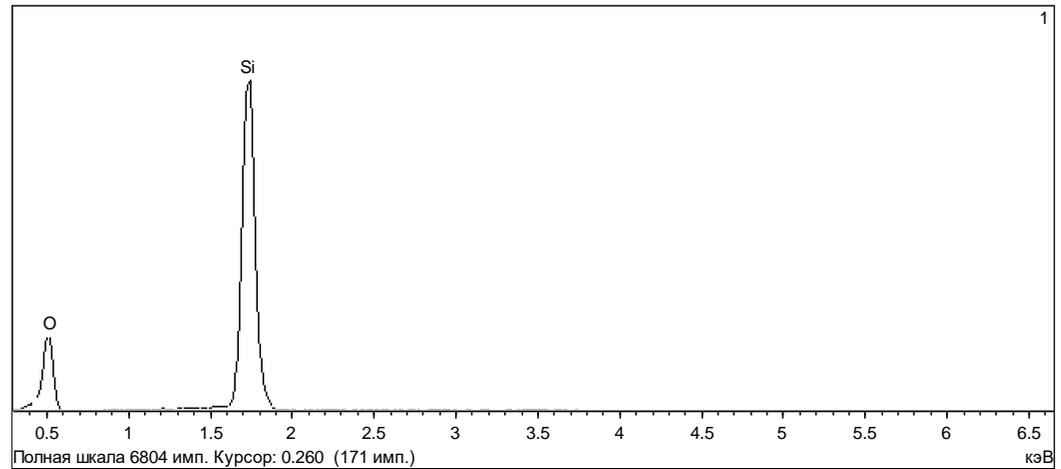


б)

Рисунок Г.67 – Образец 5. Микрофазы оксидов железа. Частицы железа в окисленной (1) и неокисленной (2) форме

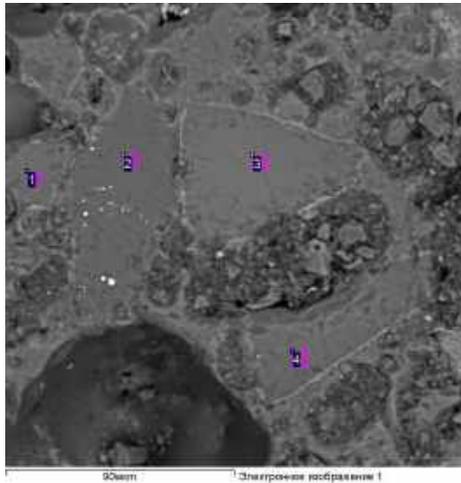


а)

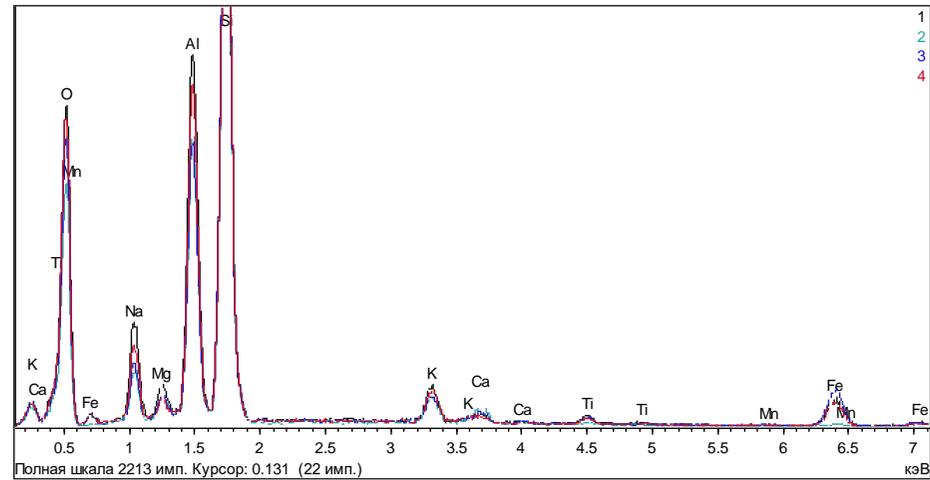


б)

Рисунок Г.68 – Образец 5. Фазы SiO₂. Типичный облик фазы SiO₂

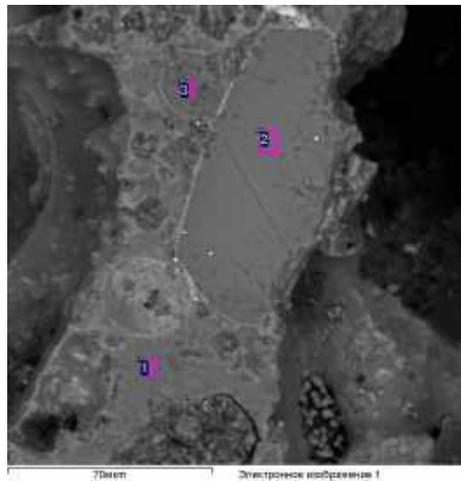


а)

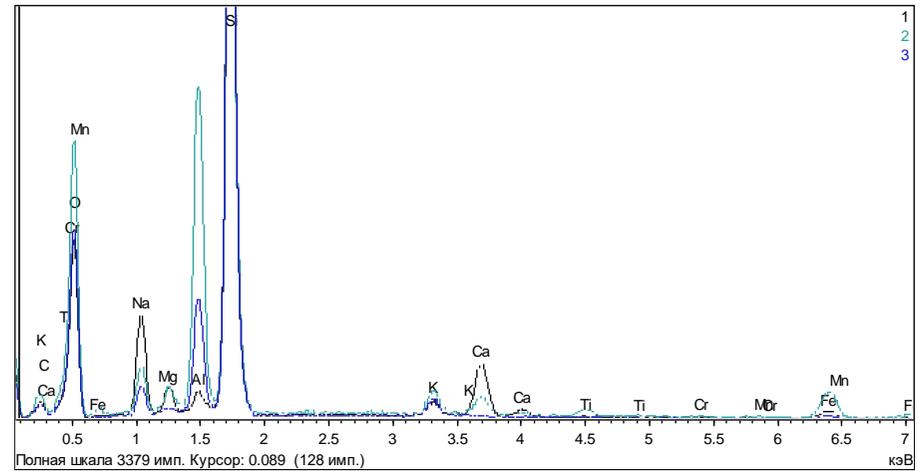


б)

Рисунок Г.69 – Образец 6. Вариации состава «блоков» мозаичной массы стекла

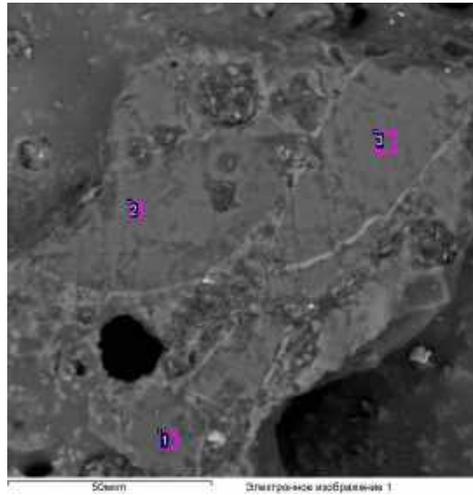


а)

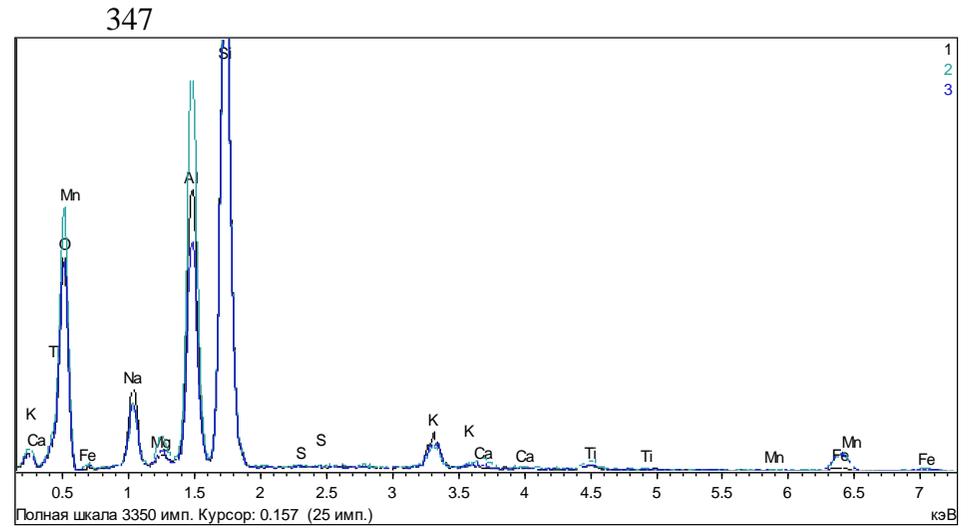


б)

Рисунок Г.70 – Образец 6. Вариации состава стеклофазы

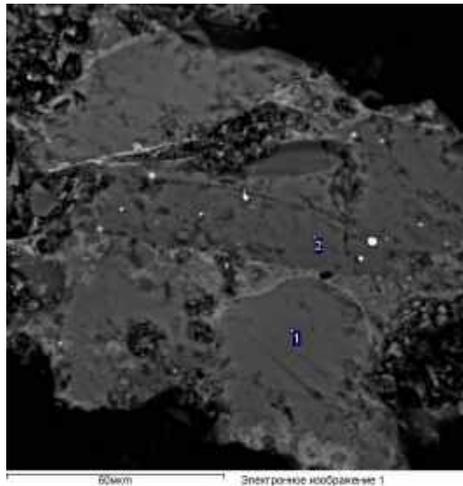


а)

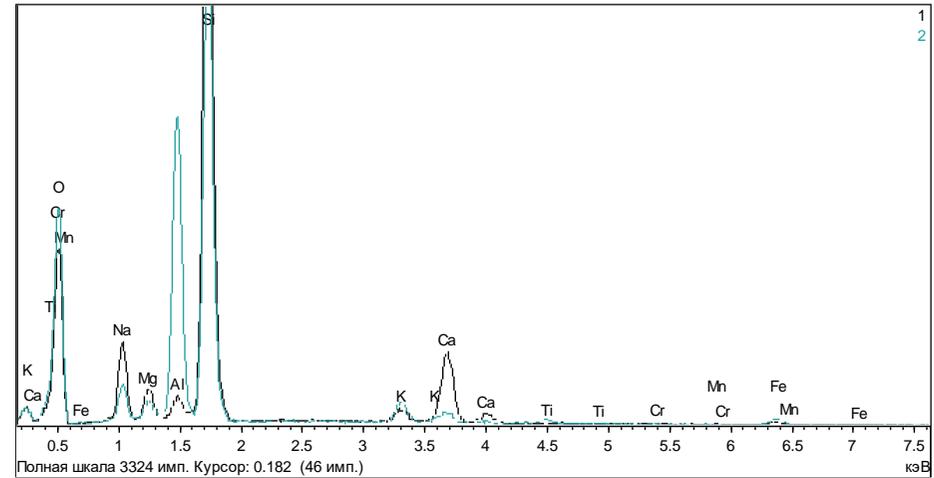


б)

Рисунок Г.71 – Образец б. Вариации состава стеклофазы

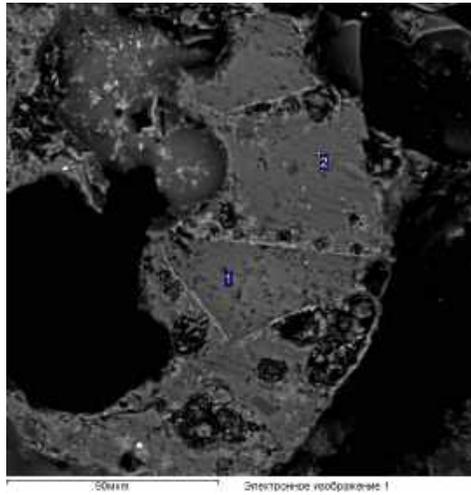


а)

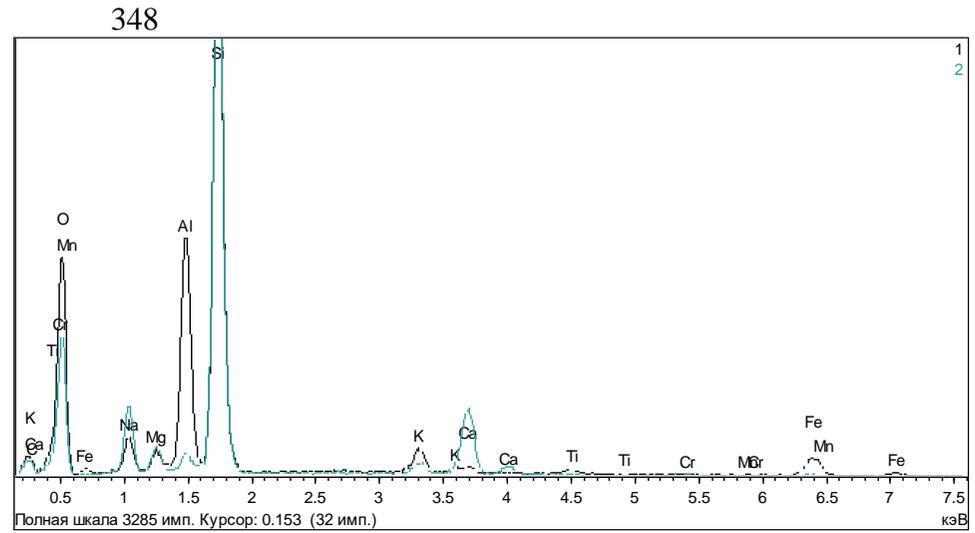


б)

Рисунок Г.72 – Образец б. Вариации состава стеклофазы

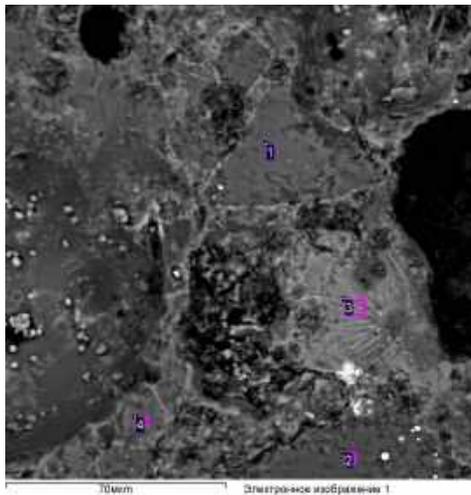


а)

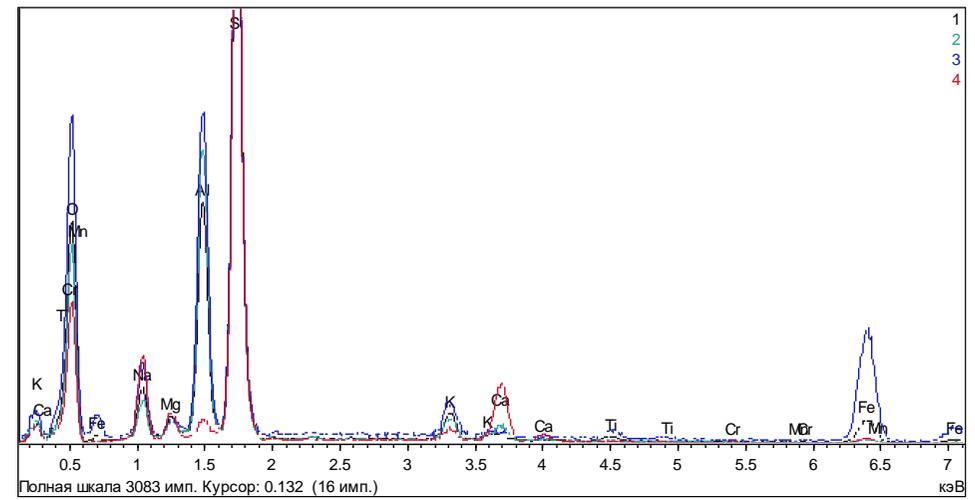


б)

Рисунок Г.73 – Образец 6. Вариации состава стеклофазы

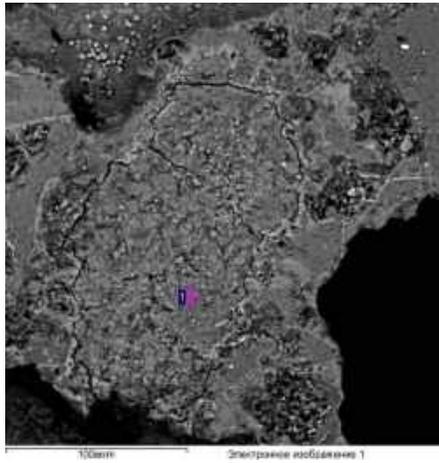


а)

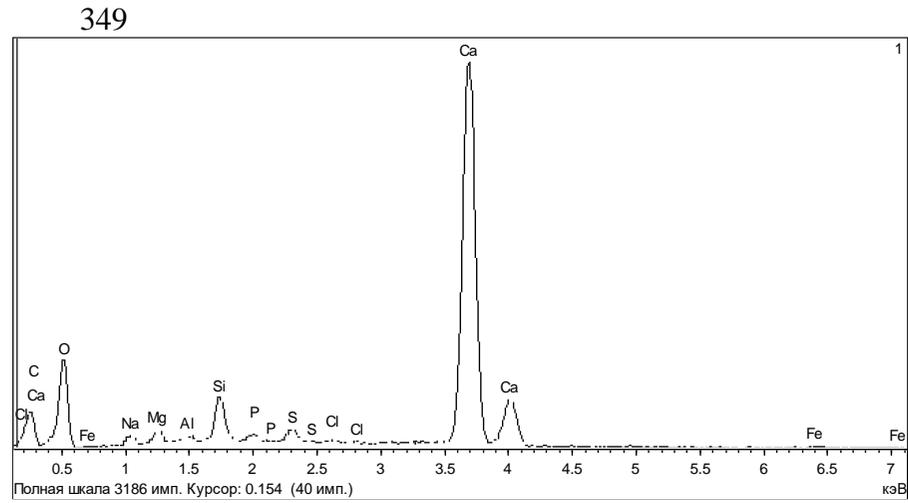


б)

Рисунок Г.74 – Образец 6. Вариации состава стеклофазы в зонах между относительно крупными «блоками»

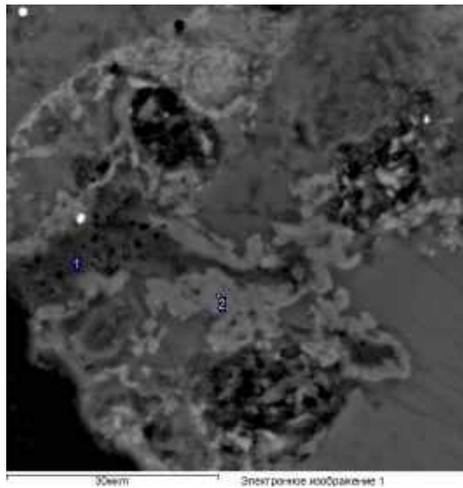


а)

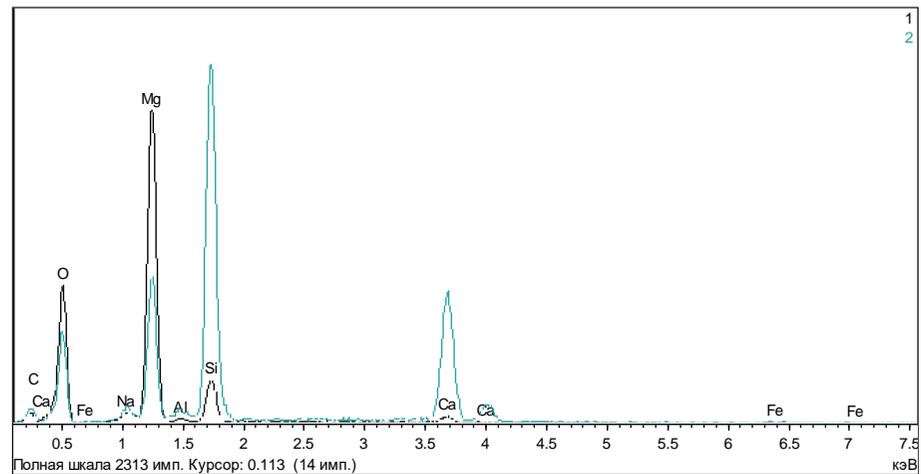


б)

Рисунок Г.75 – Образец 6. Агрегат карбоната кальция среди массы стекла



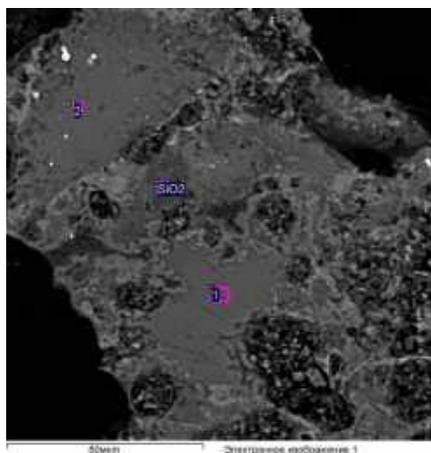
а)



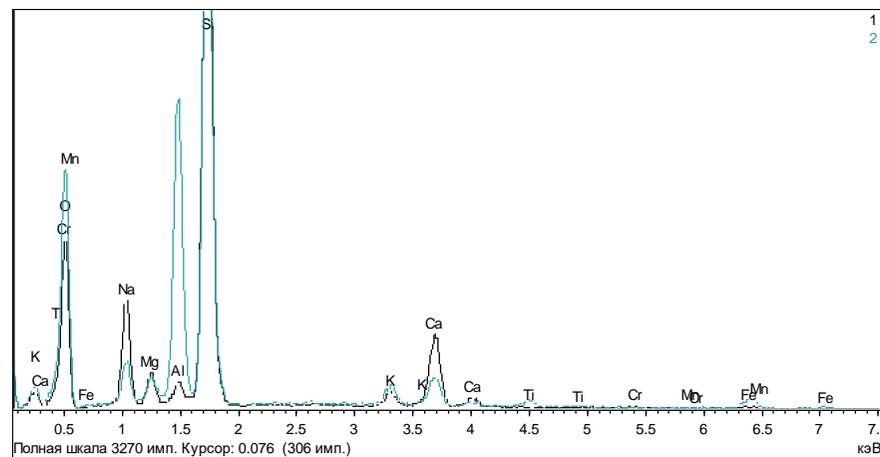
б)

Рисунок Г.76 – Образец 6. Агрегат MgO (1) (или предположительно карбоната магния) среди массы стекла, ассоциирующий с микрофазами пироксенового состава (2)

Состав пироксена (2): $\{\text{Na}_{0.039}\text{Ca}_{0.859}\text{Mg}_{0.120}\}_{1.0}[\text{Mg}_{0.939}\text{Fe}^{3+}_{0.050}\text{Al}^{\text{VI}}_{0.011}]_{1.0}(\text{Al}^{\text{IV}}_{0.023}\text{Si}_{1.977})_{2.0}\text{O}_6$

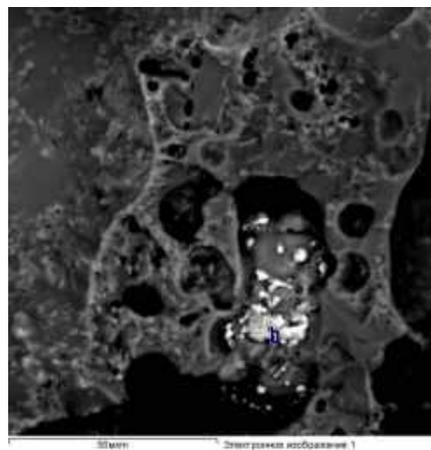


а)

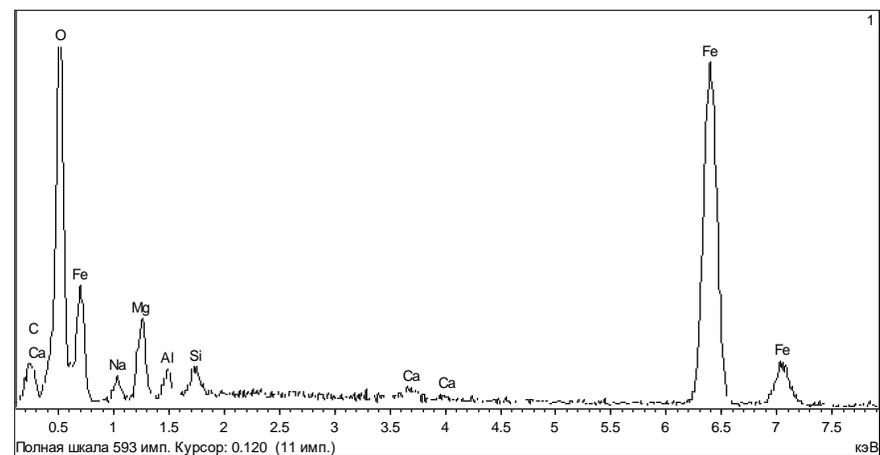


б)

Рисунок Г.77 – Образец 6. Агрегат SiO_2 в составе зоны между «блоками» стеклофазы (1, 2) разного состава; для подобных зон характерно и присутствие фаз

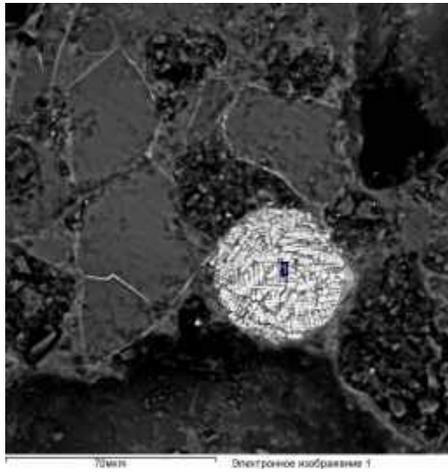


а)

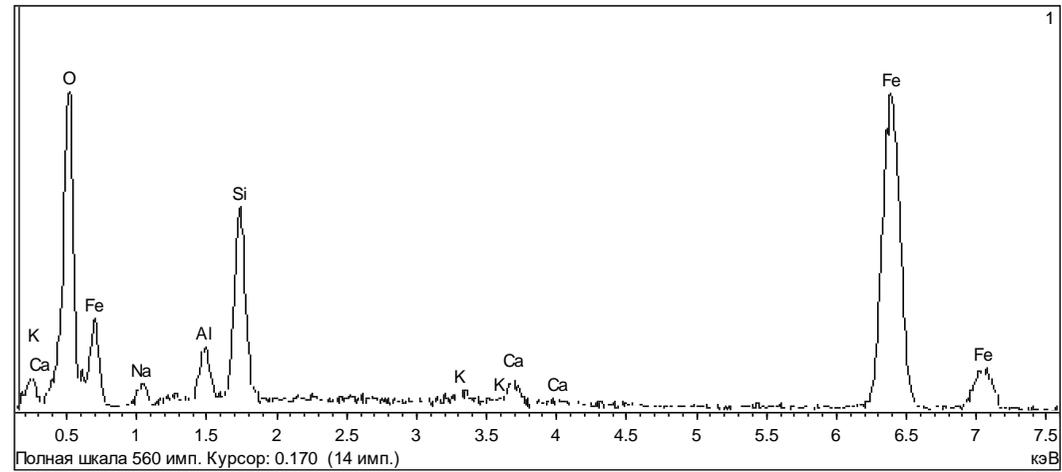


б)

Рисунок Г.78 – Образец 6. Оксиды железа в порах по поверхности стеклофазы

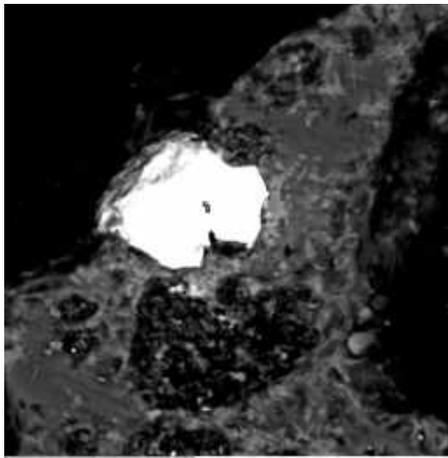


a)

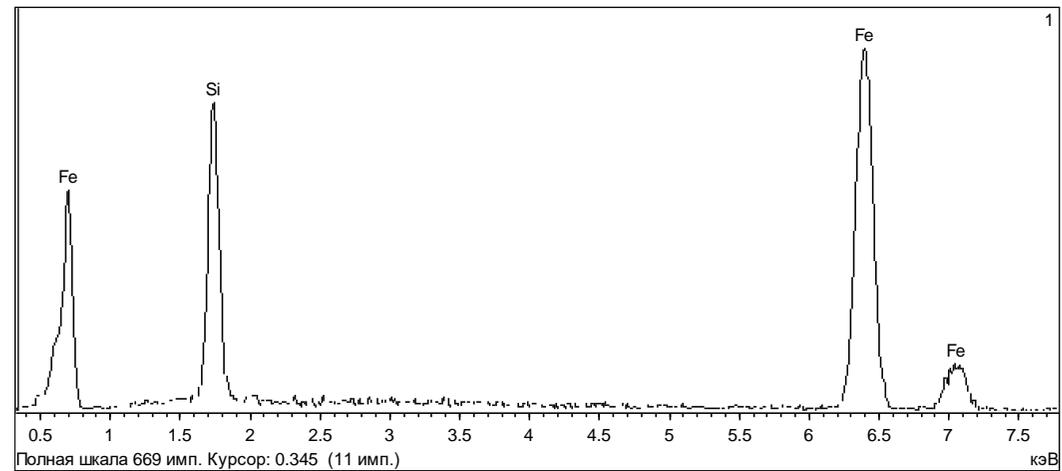


б)

Рисунок Г.79 – Образец 6. Дендритовые кристаллы магнетита в ассоциации со стеклом

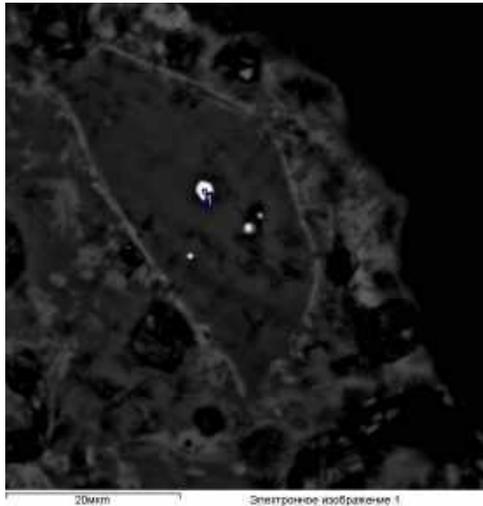


a)

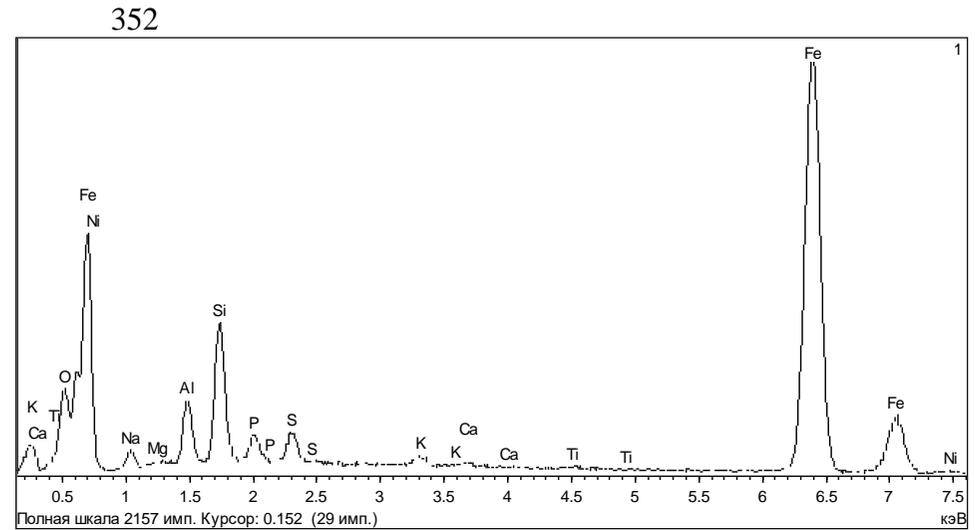


б)

Рисунок Г.80 – Образец 6. Зерно ферросилиция

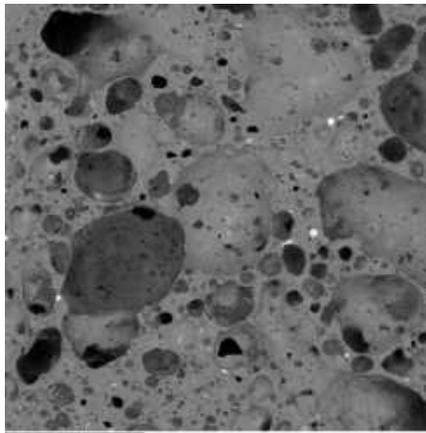


а)

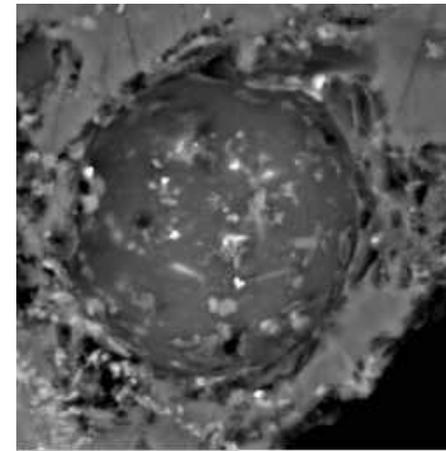


б)

Рисунок Г.81 – Образец 6. Железо самородное или слабо окисленное (в область генерации сигнала включено и стекло)

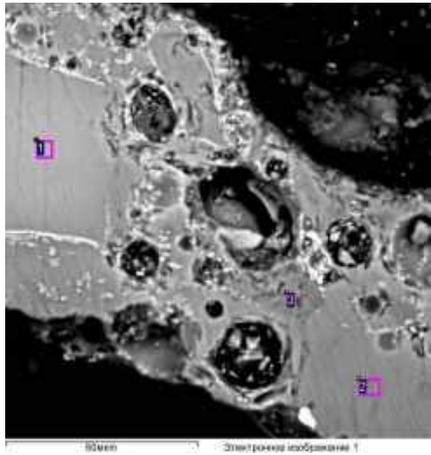


а)

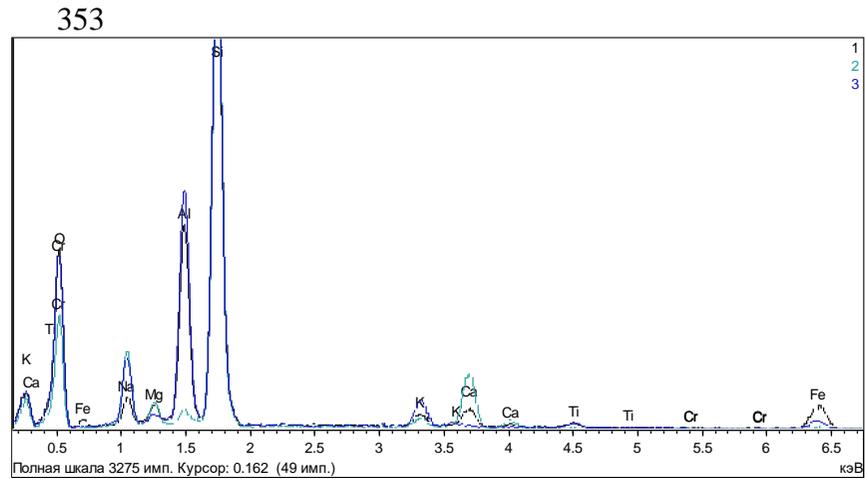


б)

Рисунок Г.82 – Образец 7. Типичное строение образца: а – Общий вид изучаемой поверхности; б – Строение пор: поверхность образована слоем, насыщенным микрофазами

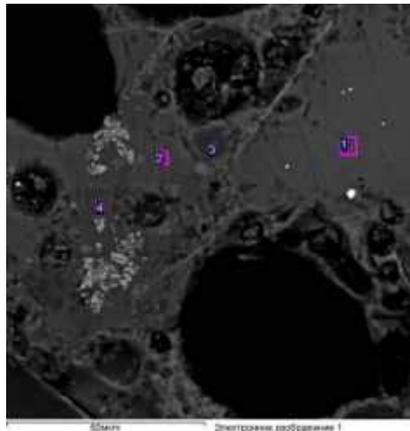


а)

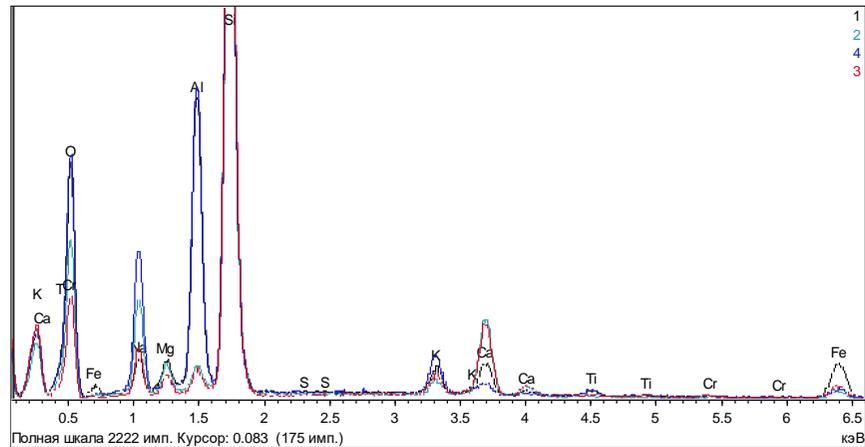


б)

Рисунок Г.83 – Образец 7. Мозаичное строение стекломассы. Строение (а) и состав/EDX-спектр (б) стекломассы с выраженным мозаичным строением

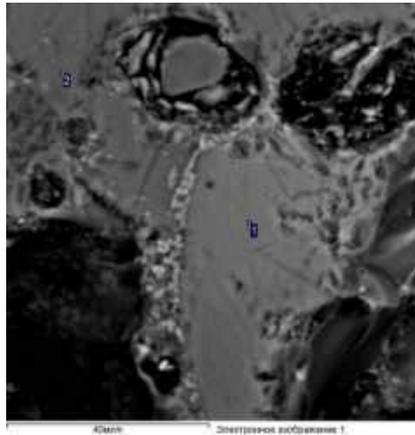


а)

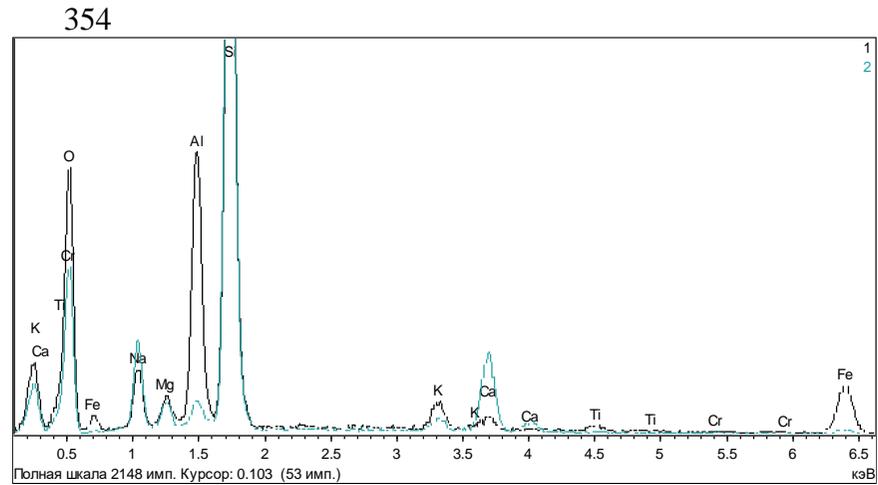


б)

Рисунок Г.84 – Образец 7. Мозаичное строение стекломассы. Строение (а) и состав/EDX-спектр (б) стекломассы с выраженным мозаичным строением

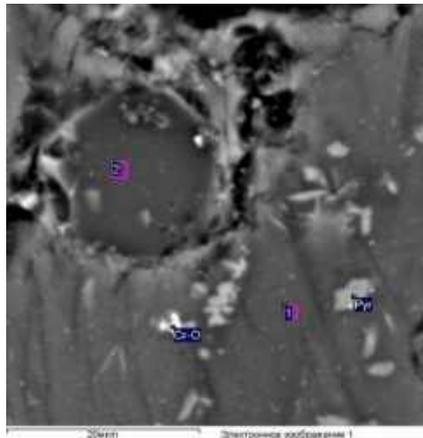


а)

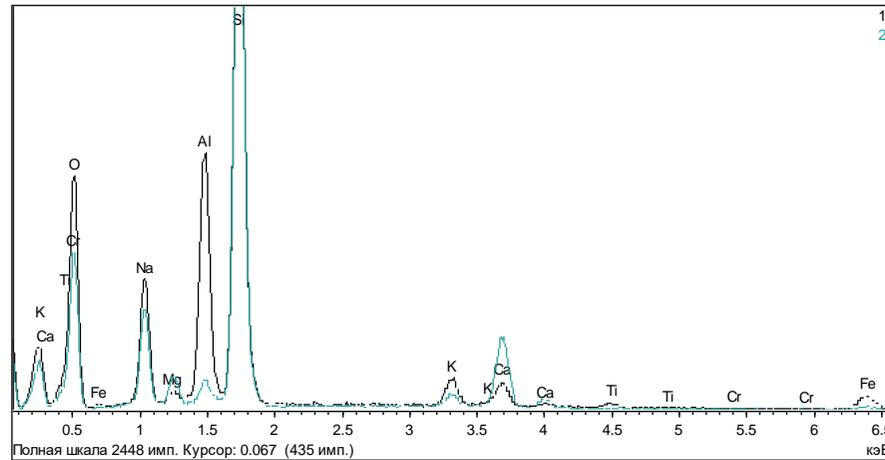


б)

Рисунок Г.85 – Образец 7. Мозаичное строение стекломассы. Строение (а) и состав/EDX-спектр (б) стекломассы с выраженным мозаичным строением



а)



б)

Рисунок Г.86 – Образец 7. Мозаичное строение стекломассы. Строение (а) и состав/EDX-спектр (б) зоны между блоками стеклофазы: Cr-O – оксиды хрома, P₂O₅ – пироксен

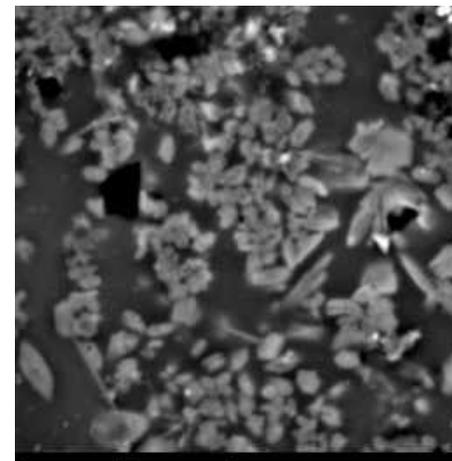
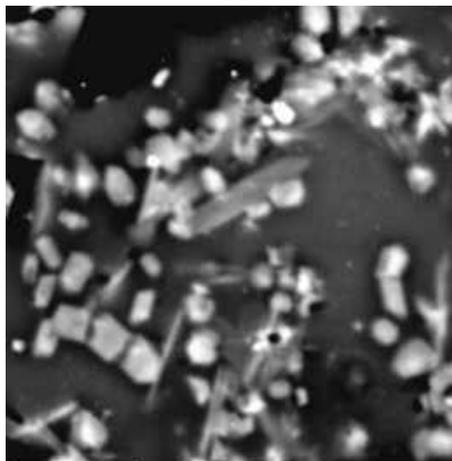
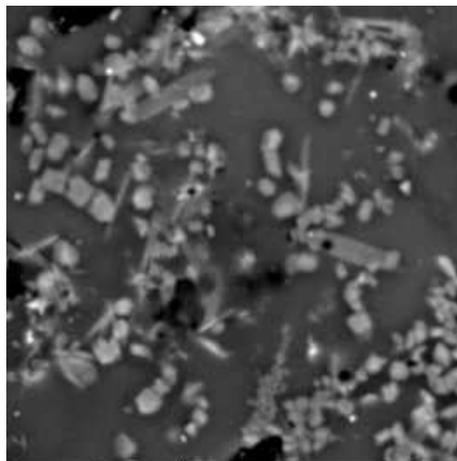
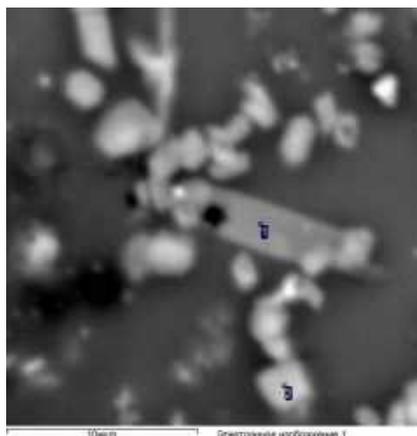
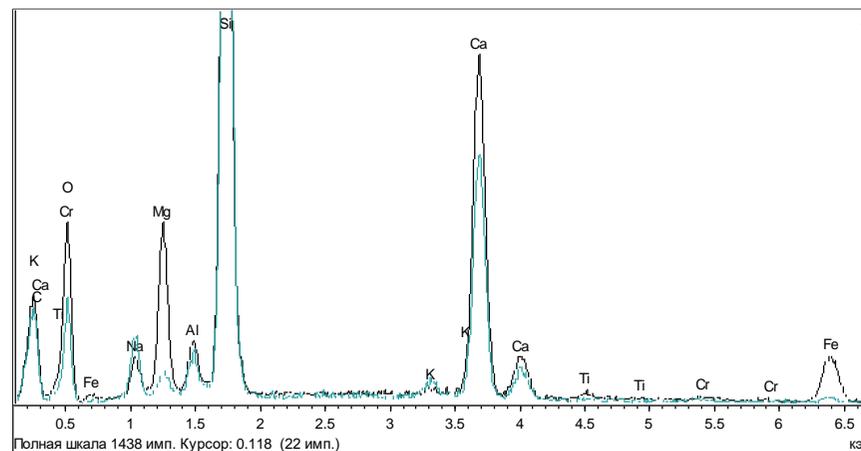


Рисунок Г.87 – Образец 7. Мозаичное строение стекломассы. Микрофазы. Кристаллы силикатов кальция и Fe-Mg-Ca силикатов. Формы выделения силикатов

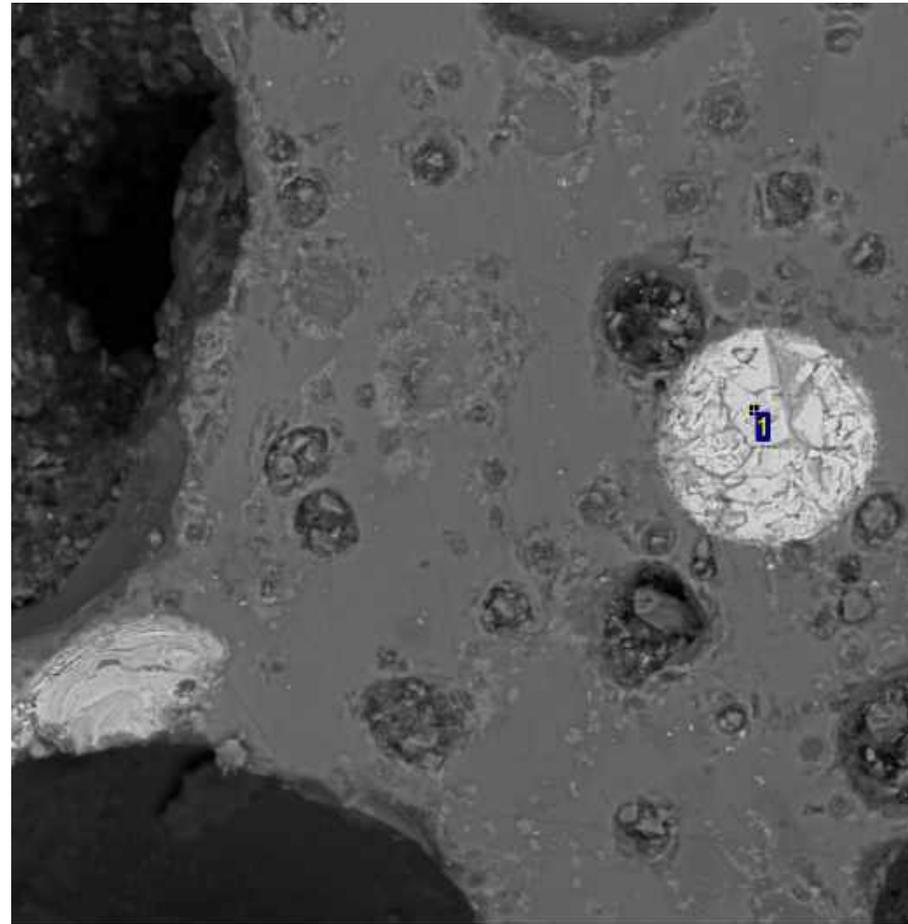
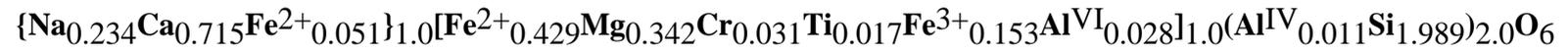


а)



б)

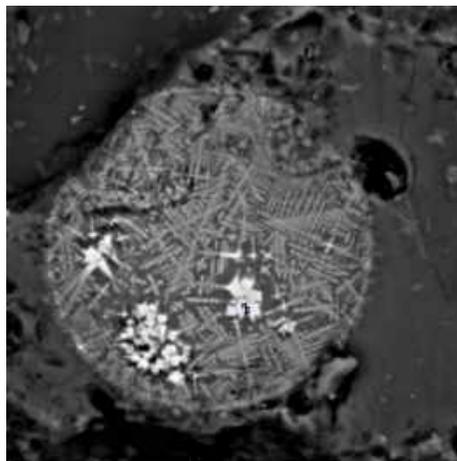
Рисунок Г.88– Образец 7. Мозаичное строение стекломассы. Микрофазы. Кристаллы силикатов кальция и Fe-Mg-Ca силикатов. Два вида силикатов кальция: 1 – пироксены диопсид – геденбергитового ряда, 2 – недиагностированные силикаты (видимо, гидросиликаты) (количественный анализ невозможен из-за малого размера кристаллов и присутствия на их поверхности частичек стеклофазы)

Микрофазы оксидов железа**Расчетная формула:**

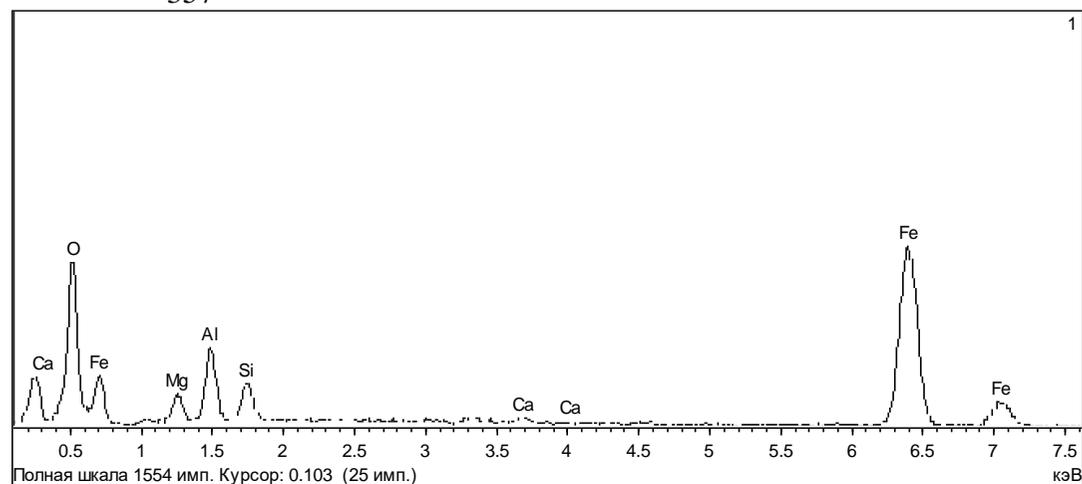
100мкм

Электронное изображение 1

Рисунок Г.89 – Образец 7. Микрофазы оксидов железа. Агрегат оксидов железа (возможно магнетита)

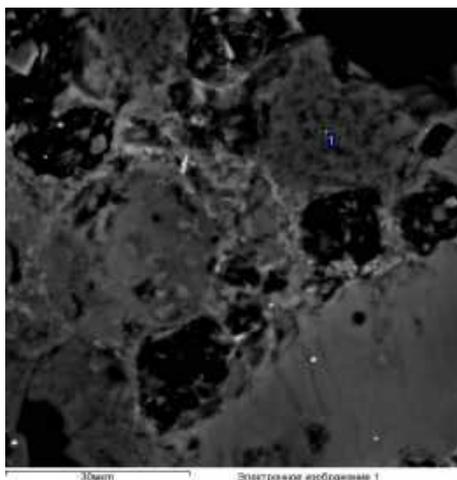


a)

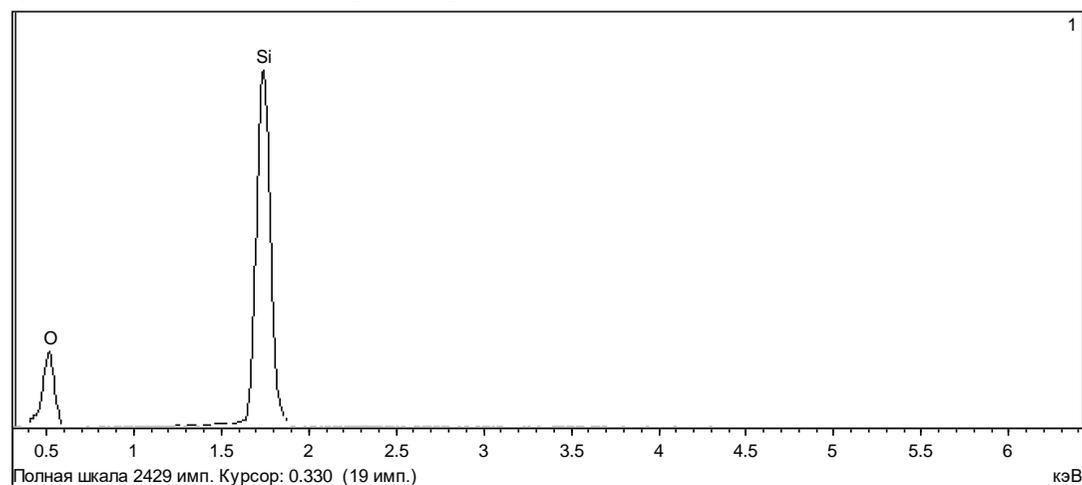


б)

Рисунок Г.90 – Образец 7. Микрофазы оксидов железа. Агрегат хромшпинелидового состава

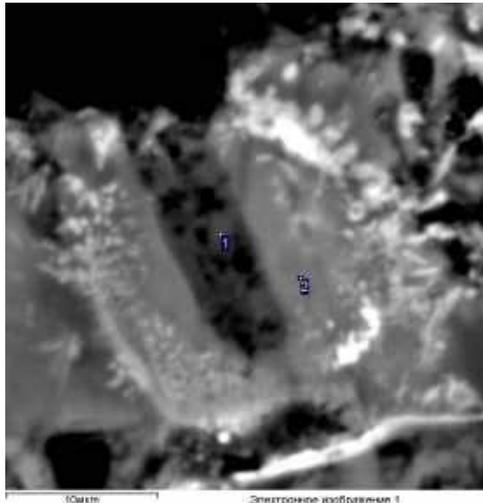


a)

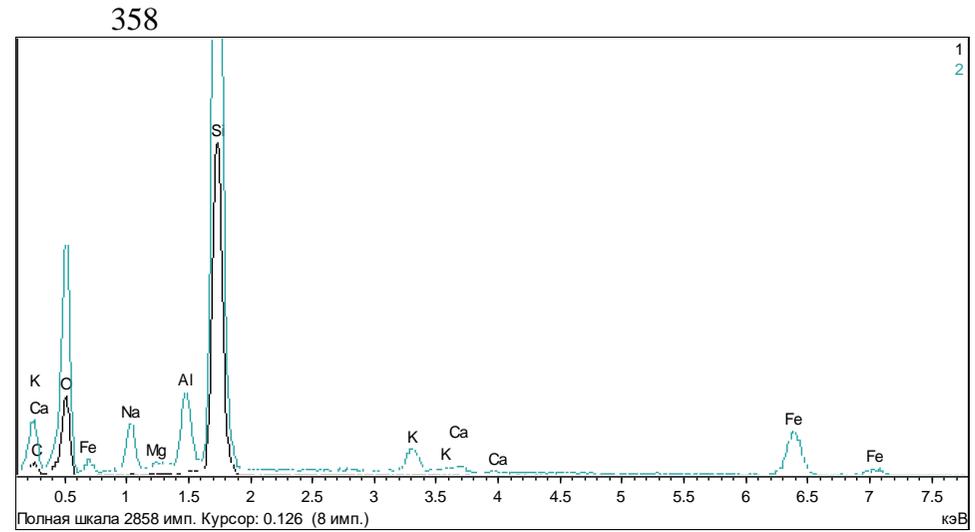


б)

Рисунок Г.91 – Образец 7. Микрофазы оксидов железа. Фазы SiO₂. Агрегат кристаллов SiO₂



а)

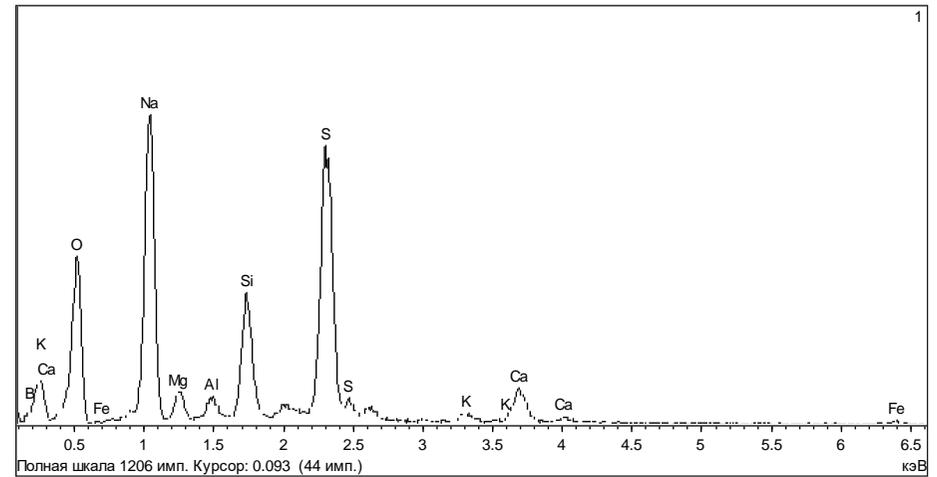


б)

Рисунок Г.92 – Образец 7. Микрофазы оксидов железа. Фазы SiO_2 . Агрегат кристаллов SiO_2 в стеклофазе

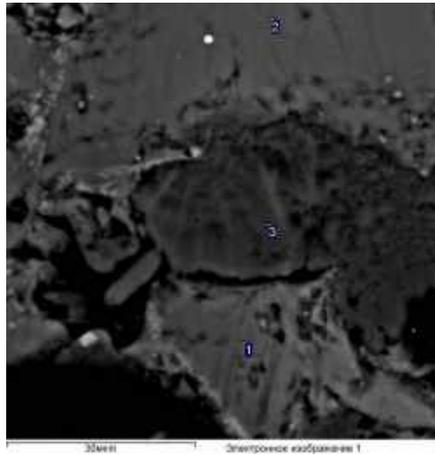


а)

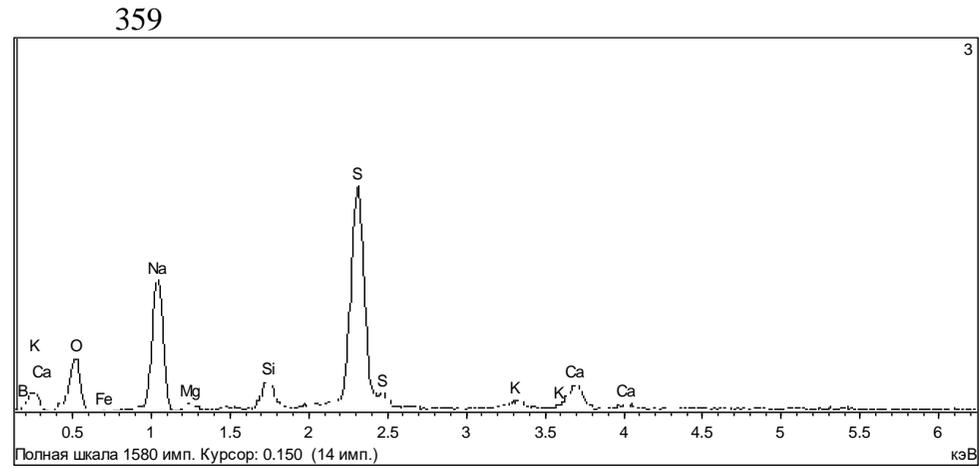


б)

Рисунок Г.93 – Образец 7. Сульфаты. Кристаллы сульфатов натрия в микротрещине

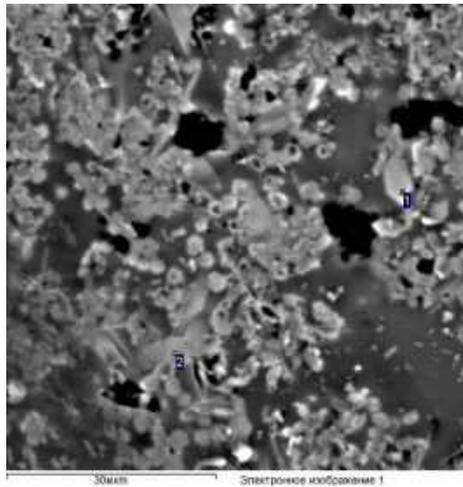


а)

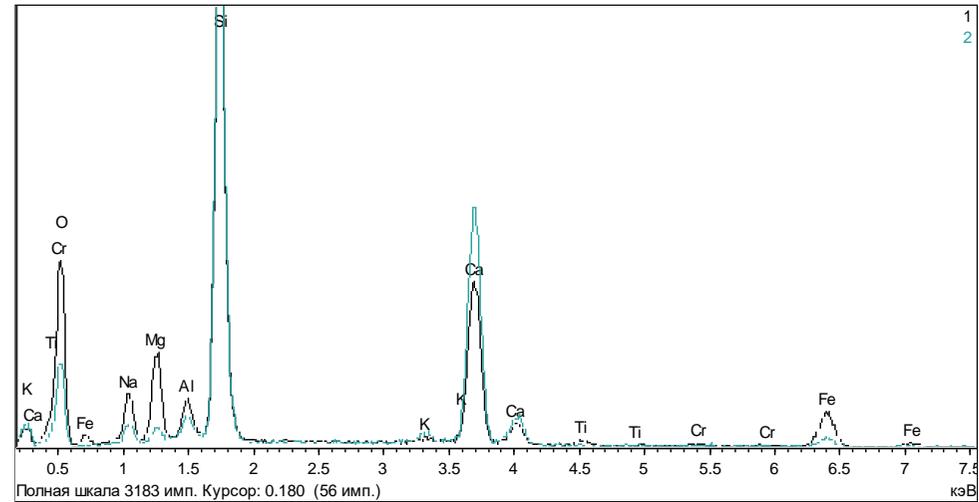


б)

Рисунок Г.94 – Образец 7. Сульфаты. Состав стеклофазы и приуроченного к трещине в нему агрегата сульфатов натрия (3), возможно, с присутствием, возможно, соединений бора (б – Спектр EDX №3)

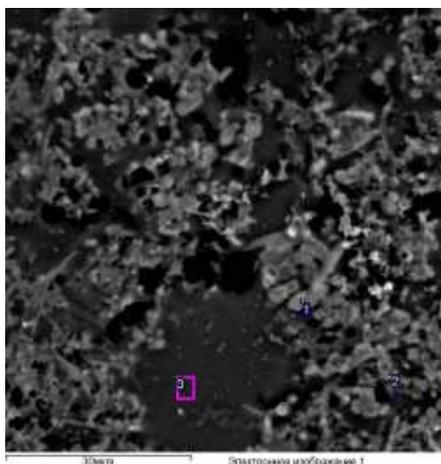


а)

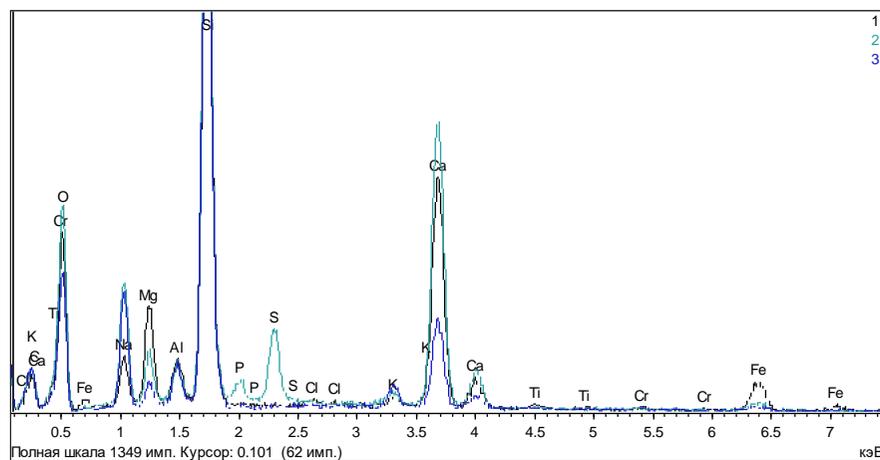


б)

Рисунок Г.95 – Образец 8. Состав стекла и кристаллических силикатных фаз

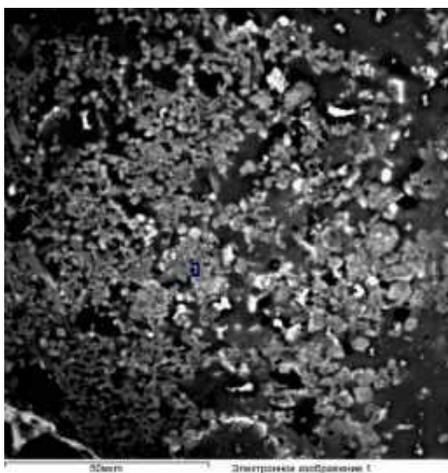


а)

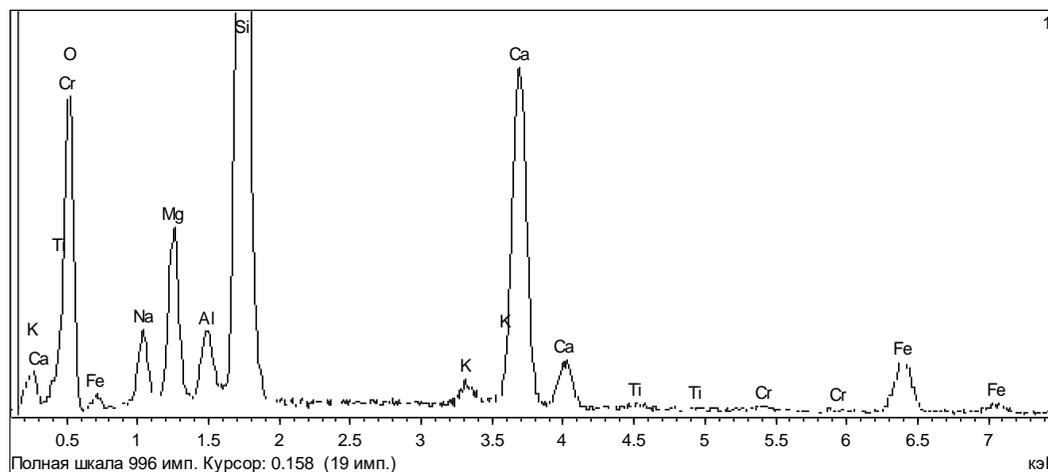


б)

Рисунок Г.96 – Образец 8. Состав стекла и кристаллических силикатных фаз

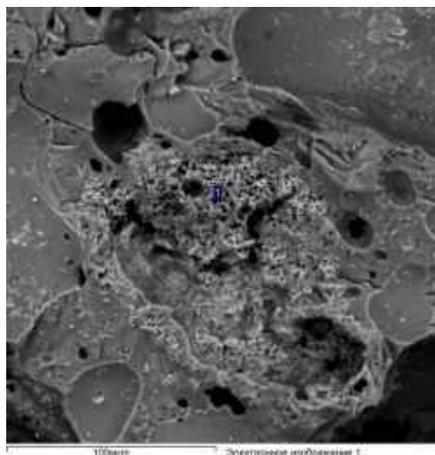


а)

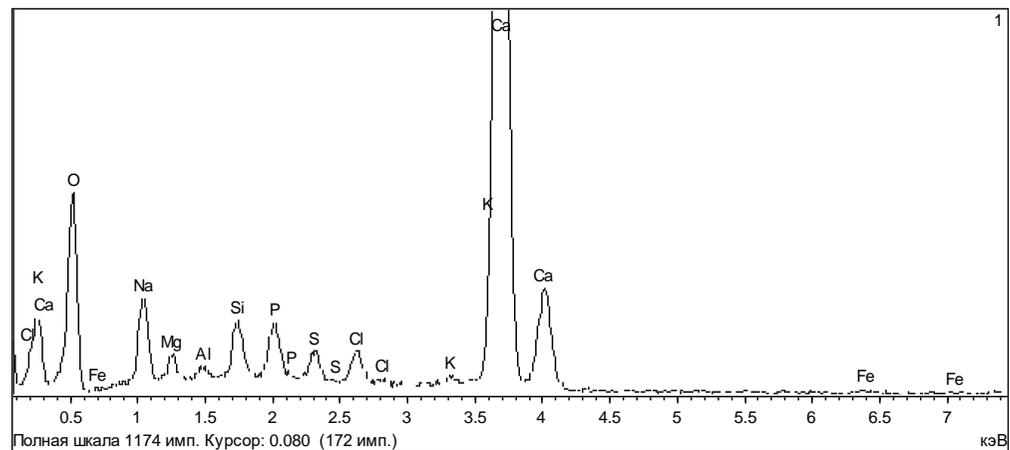


б)

Рисунок Г.97 – Образец 8. Состав кристаллических силикатных фаз (тесно ассоциирующими со стеклом)

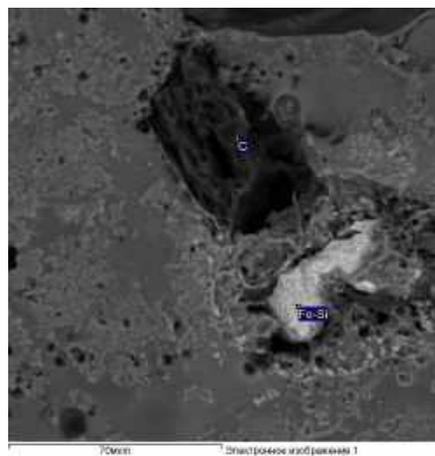


a)

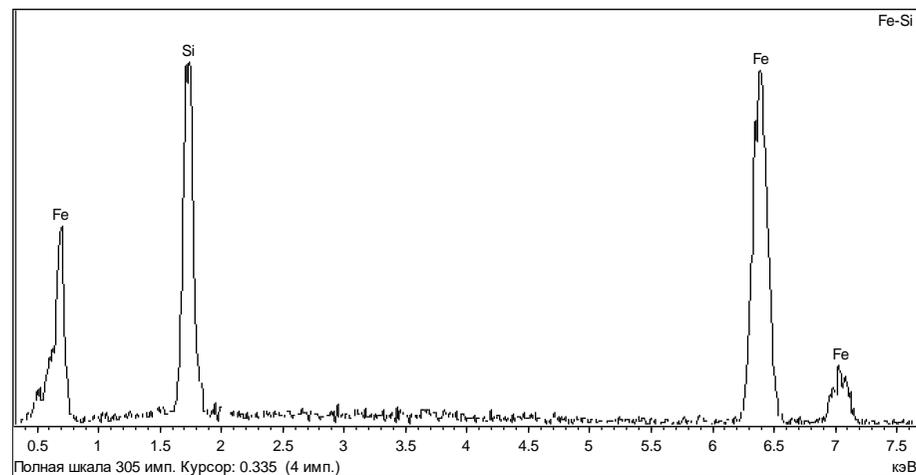


б)

Рисунок Г.98 – Образец 8. Агрегат существенно карбонатного (или оксидного) состава



a)



б)

Рисунок Г.99 – Образец 8. Частицы углеродного (C) и ферросилициевого (Fe-Si) состава

ПРИЛОЖЕНИЕ Д (справочное)

1. Регрессионные модели зависимостей эксплуатационных параметров от хим. состава

Далее приняты следующие обозначения:

$$x_{\text{компи}} = f(v_{\text{компи}}) = \frac{v_{\text{компи}} - u}{s},$$

где: $v_{\text{компи}}$ – процентное содержание соответствующего компонента (оксида), u – среднее значение входных данных (рассчитывается по всем значениям хим. состава); s – стандартное отклонение исходных данных от среднего (рассчитывается по всем значениям хим. состава).

1.1. Регрессионные модели зависимости теплопроводности от хим. состава

1.1.1. Отдельные компоненты

$$\lambda(x_{\text{компи}}) = (0.38 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.34 \cdot x_{\text{MgO}} + 0.33 \cdot x_{\text{BaO}} - 0.31 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - 0.30 \cdot x_{\text{SO}_3} - 0.26 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 0.17 \cdot x_{\text{CaO}} + 0.16 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 0.15 \cdot x_{\text{MnO}} + 0.13 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 0.13 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.13 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.13 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.13 \cdot x_{\text{TiO}_2} + 0.07 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.05 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 8.00) \cdot 10^{-2}.$$

1.1.2. Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$\lambda(x_{\text{компи}i}, x_{\text{компи}i} \cdot x_{\text{компи}j}) = (-1.54 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 1.22 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.20 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.11 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.08 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.08 \cdot x_{\text{MnO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 1.03 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{BaO}} + 0.99 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.99 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.99 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.99 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.98 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.98 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.98 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.97 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 103.20) \cdot 10^{-3}.$$

1.2. Регрессионные модели зависимости плотности от хим. состава

1.2.1. Отдельные компоненты

$$\rho(x_{\text{компи}i}) = (5.59 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 4.49 \cdot x_{\text{BaO}} - 1.79 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 1.67 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 1.65 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 1.22 \cdot x_{\text{MnO}} - 1.22 \cdot x_{\text{CaO}} - 1.21 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 0.85 \cdot x_{\text{SO}_3} + 0.64 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.55 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0.50 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.49 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 0.34 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} + 0.23 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 0.09 \cdot x_{\text{MgO}} + 79.16) \cdot 10.$$

1.2.2. Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$\rho(x_{\text{компи}i}, x_{\text{компи}i} \cdot x_{\text{компи}j}) = -6.36 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 6.30 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 6.05 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{BaO}} - 5.89 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{BaO}} - 5.65 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{BaO}} - 5.56 \cdot x_{\text{BaO}} - 5.53 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{BaO}} + 5.50 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 5.46 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{BaO}} - 5.44 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{BaO}} - 5.39 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{BaO}} + 4.81 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 4.65 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 4.65 \cdot x_{\text{MnO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 4.45 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 790.61.$$

1.3 Регрессионные модели зависимости прочности при сжатии от хим. состава

1.3.1 Отдельные компоненты

$$R_{\text{сж}}(x_{\text{компи}i}) = -2.66 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.89 \cdot x_{\text{CaO}} - 0.99 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 0.93 \cdot x_{\text{MnO}} + 0.51 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - 0.48 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.48 \cdot x_{\text{SO}_3} + 0.45 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 0.39 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.38 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 0.34 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.19 \cdot x_{\text{TiO}_2} + 0.14 \cdot x_{\text{BaO}} - 0.13 \cdot x_{\text{MgO}} + 0.12 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.04 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 18.00.$$

1.3.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$R_{\text{сж}}(x_{\text{компи}i}, x_{\text{компи}i} \cdot x_{\text{компи}j}) = (-4.92 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 3.76 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{CaO}} - 3.22 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{BaO}} - 2.22 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2.21 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{BaO}} - 2.21 \cdot x_{\text{MnO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2.14 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2.14 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2.00 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2.00 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.00 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 2.00 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 1.91 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.91 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 1.87 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{CaO}} + 179.91) \cdot 10^{-1}.$$

1.4 Регрессионные модели зависимости прочности на растяжение при изгибе от хим. состава

1.4.1 Отдельные компоненты

$$R_{\text{изг}}(x_{\text{компи}i}) = (6.71 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 4.82 \cdot x_{\text{BaO}} - 3.11 \cdot x_{\text{MgO}} - 2.75 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 2.67 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 2.16 \cdot x_{\text{SO}_3} + 1.80 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 1.71 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 1.53 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - 1.49 \cdot x_{\text{CaO}} - 1.27 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 0.73 \cdot x_{\text{MnO}} + 0.68 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 0.38 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.19 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0.07 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 54.68) \cdot 10^{-2}.$$

1.4.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$R_{\text{изг}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компj}}) = (-1.27 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 1.24 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.20 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \\ + 1.07 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.03 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.03 \cdot x_{\text{MnO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 1.00 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{BaO}} - \\ - 0.98 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{BaO}} - 0.98 \cdot x_{\text{BaO}} - 0.97 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{BaO}} - 0.96 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{BaO}} + \\ + 0.93 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.93 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.93 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.93 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 56.33) \\ \cdot 10^{-2}.$$

1.5 Регрессионные модели зависимости прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности от хим. состава

1.5.1 Отдельные компоненты

$$R_{\text{раст.перп}}(x_{\text{компи}}) = 1.98 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 1.44 \cdot x_{\text{MgO}} + 0.71 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 0.52 \cdot x_{\text{BaO}} + 0.46 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - \\ - 0.41 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.39 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 0.31 \cdot x_{\text{CaO}} - 0.27 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 0.25 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + \\ + 0.24 \cdot x_{\text{SO}_3} - 0.23 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 0.20 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.17 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.10 \cdot x_{\text{MnO}} - 0.01 \cdot x_{\text{SiO}_2} + 13.99.$$

1.5.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$R_{\text{раст.перп.}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компj}}) = 0.24 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0.20 \cdot x_{\text{MgO}} + 0.19 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \\ - 0.19 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} + 0.19 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.19 \cdot x_{\text{MnO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.18 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \\ - 0.18 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.16 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 0.16 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.16 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \\ + 0.16 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.16 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.16 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.16 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 13.96.$$

1.6 Регрессионные модели зависимости прочности при действии сосредоточенной нагрузки / коэффициента упругости от хим. состава

1.6.1 Отдельные компоненты

$$R_{\text{соср}}(x_{\text{компи}}) = (4.29 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2.30 \cdot x_{\text{CaO}} + 1.83 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 1.60 \cdot x_{\text{BaO}} + 1.21 \cdot x_{\text{SiO}_2} - \\ - 1.08 \cdot x_{\text{MnO}} + 0.75 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 0.71 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.65 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.62 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 0.58 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \\ - 0.45 \cdot x_{\text{SO}_3} - 0.24 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} + 0.15 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0.06 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.03 \cdot x_{\text{MgO}} + 15.40) \cdot 10^6.$$

1.6.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$R_{\text{соср}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компj}}) = (1.14 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0.82 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{BaO}} - 0.69 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \\ - 0.46 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 0.43 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{CaO}} + 0.39 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0.37 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + \\ + 0.36 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.36 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.36 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.34 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \\ - 0.34 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.33 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{CaO}} + 0.33 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0.33 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{CaO}} + 15.16) \cdot 10^6.$$

2. Регрессионные модели зависимостей микроструктуры от хим. состава

2.1. Регрессионные модели зависимости пористости от хим. состава

2.1.1 Отдельные компоненты

$$П(x_{\text{компи}}) = 2.62 \cdot x_{\text{BaO}} - 2.24 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2.02 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 1.67 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} - 1.59 \cdot x_{\text{TiO}_2} - \\ - 1.07 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 0.98 \cdot x_{\text{MgO}} - 0.90 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.82 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.68 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.64 \cdot x_{\text{CaO}} + \\ + 0.40 \cdot x_{\text{SO}_3} + 0.28 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 0.18 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} + 0.09 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 0.04 \cdot x_{\text{MnO}} + 70.19.$$

2.1.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$П(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компj}}) = (4.18 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 3.57 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{BaO}} + 3.53 \cdot x_{\text{BaO}} + \\ + 3.53 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{BaO}} + 3.49 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{BaO}} - 3.41 \cdot x_{\text{MgO}} + 3.39 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} - \\ - 3.32 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} - 3.28 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 3.27 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{BaO}} + 3.25 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{BaO}} - \\ - 3.23 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} + 3.20 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{BaO}} - 2.86 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{MgO}} - 2.83 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + 701.05) \\ \cdot 10^{-1}.$$

2.2. Регрессионные модели зависимости толщины межпоровой перегородки от хим. состава

2.2.1 Отдельные компоненты

$$d(x_{\text{компи}}) = (-2.39 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 1.49 \cdot x_{\text{MgO}} + 1.11 \cdot x_{\text{BaO}} + 0.85 \cdot x_{\text{MnO}} + 0.56 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} + \\ + 0.56 \cdot x_{\text{SO}_3} + 0.44 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0.33 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} - 0.31 \cdot x_{\text{CaO}} - 0.30 \cdot x_{\text{TiO}_2} + 0.22 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + \\ + 0.16 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0.13 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.12 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.09 \cdot x_{\text{SiO}_2} + 0.05 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 22.97) \cdot 10^{-2}.$$

2.2.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$d(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компи}j}) = (-4.62 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 4.14 \cdot x_{\text{MgO}} - 3.89 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{ZrO}_2} - \\ - 3.89 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 3.89 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 3.89 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 3.89 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - \\ - 3.86 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 3.83 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 3.83 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 3.82 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{ZrO}_2} - \\ - 3.81 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 3.81 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 3.77 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} - 3.75 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 253.45) \\ \cdot 10^{-3}.$$

2.3. Регрессионные модели зависимости количества кристаллической фазы от хим. состава

2.3.1 Отдельные компоненты

$$K(x_{\text{компи}}) = 6.88 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.19 \cdot x_{\text{CaO}} + 2.33 \cdot x_{\text{MgO}} + 2.22 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 2.22 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - \\ - 1.95 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 1.79 \cdot x_{\text{BaO}} + 1.72 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} + 1.17 \cdot x_{\text{SO}_3} - 1.04 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.72 \cdot x_{\text{SiO}_2} + \\ + 0.67 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 0.66 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.25 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.08 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.002 \cdot x_{\text{MnO}} + 4.39.$$

2.3.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$K(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компи}j}) = (7.87 \cdot x_{\text{MgO}} + 7.75 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 7.38 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} - \\ - 6.80 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 6.43 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 6.31 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 6.17 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \\ + 6.17 \cdot x_{\text{MnO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 6.16 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 5.84 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} + 5.43 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + \\ + 5.40 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 5.39 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 5.37 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 5.37 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 43.60) \\ \cdot 10^{-1}.$$

2.4. Регрессионные модели зависимости количества аморфной фазы от хим. состава

2.4.1 Отдельные компоненты

$$A(x_{\text{компи}}) = -4.58 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.53 \cdot x_{\text{CaO}} + 1.65 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 1.56 \cdot x_{\text{SO}_3} - 1.53 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - \\ - 1.30 \cdot x_{\text{MgO}} - 1.14 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 1.03 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.93 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 0.86 \cdot x_{\text{BaO}} - 0.81 \cdot x_{\text{SiO}_2} + \\ + 0.75 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.66 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.34 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.17 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 0.06 \cdot x_{\text{MnO}} + 25.42.$$

2.4.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$A(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компи}j}) = (-4.66 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 4.47 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 4.45 \cdot x_{\text{MgO}} - \\ - 4.15 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} - 4.03 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.90 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.90 \cdot x_{\text{MnO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \\ - 3.60 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.59 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} - 3.59 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.59 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \\ - 3.57 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.56 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.54 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.50 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 253.76) \cdot 10^{-1}.$$

2.5. Регрессионные модели зависимости количества кварца от хим. состава

2.5.1 Отдельные компоненты

$$n_{\text{кварц}}(x_{\text{компи}}) = (5.01 \cdot x_{\text{MgO}} + 3.06 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 3.04 \cdot x_{\text{MnO}} - 2.98 \cdot x_{\text{CaO}} + 2.61 \cdot x_{\text{BaO}} + \\ + 2.56 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 2.32 \cdot x_{\text{SiO}_2} + 1.95 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 1.92 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.54 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 1.48 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \\ - 0.74 \cdot x_{\text{SO}_3} + 0.68 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 0.62 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - 0.49 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} - 0.30 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + 75.24) \cdot 10^{-1}.$$

2.5.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$n_{\text{кварц}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компи}j}) = (1.88 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 1.28 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 1.25 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \\ + 1.21 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.20 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} + 1.10 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{MgO}} + 1.04 \cdot x_{\text{MgO}} - \\ - 1.02 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{MgO}} + 1.00 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{MgO}} + 1.00 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{MgO}} + 0.82 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} + \\ + 0.47 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{MgO}} - 0.43 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.42 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{CaO}} - 0.42 \cdot x_{\text{CaO}} + 75.37) \cdot 10^{-1}.$$

2.6. Регрессионные модели зависимости количества пироксена от хим. состава

2.6.1 Отдельные компоненты

$$n_{\text{пироксен}}(x_{\text{компи}}) = 2.59 \cdot x_{\text{BaO}} - 2.46 \cdot x_{\text{CaO}} + 2.21 \cdot x_{\text{MgO}} + 2.04 \cdot x_{\text{SiO}_2} + 1.95 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - \\ - 1.02 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0.89 \cdot x_{\text{MnO}} + 0.85 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 0.76 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.66 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 0.65 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - \\ - 0.57 \cdot x_{\text{TiO}_2} + 0.41 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.41 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.34 \cdot x_{\text{SO}_3} - 0.30 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 62.01.$$

2.6.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$n_{\text{пироксен}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компи}j}) = (-6.67 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 4.65 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 4.62 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{CaO}} - \\ - 4.58 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{CaO}} - 4.57 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{CaO}} - 4.48 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 4.41 \cdot x_{\text{CaO}} -$$

$$-4.41 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{CaO}} - 4.40 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 4.30 \cdot x_{\text{MgO}} + 4.30 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{BaO}} + \\ + 4.29 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{BaO}} + 4.28 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{BaO}} + 4.26 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{BaO}} + 4.17 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{BaO}} + 620.30) \cdot 10^{-1}.$$

2.7. Регрессионные модели зависимости количества кристобалита от хим. состава

2.7.1 Отдельные компоненты

$$n_{\text{кристобалит}}(x_{\text{компи}}) = 2.74 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 1.38 \cdot x_{\text{CaO}} - 0.98 \cdot x_{\text{BaO}} + 0.91 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 0.91 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + \\ + 0.81 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0.69 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.61 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.57 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 0.56 \cdot x_{\text{MnO}} + 0.55 \cdot x_{\text{MgO}} + \\ + 0.50 \cdot x_{\text{SiO}_2} + 0.28 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - 0.14 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 0.08 \cdot x_{\text{SO}_3} - 0.04 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 6.37.$$

2.7.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$n_{\text{кристобалит}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компj}}) = (3.07 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2.85 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 2.51 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \\ + 2.41 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.41 \cdot x_{\text{MnO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.15 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.08 \cdot x_{\text{MgO}} + \\ + 2.07 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} + 2.06 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.06 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.06 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \\ + 2.06 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.05 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.05 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.05 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 63.16) \\ \cdot 10^{-1}.$$

2.8. Регрессионные модели зависимости количества нефелина от хим. состава

2.8.1 Отдельные компоненты

$$n_{\text{нефелин}}(x_{\text{компи}}) = -1.23 \cdot x_{\text{MnO}} - 0.81 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.51 \cdot x_{\text{CaO}} - 0.46 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 0.35 \cdot x_{\text{TiO}_2} + \\ + 0.34 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} - 0.28 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.25 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - 0.24 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.11 \cdot x_{\text{MgO}} - 0.10 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - \\ - 0.09 \cdot x_{\text{SO}_3} - 0.06 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 0.03 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.004 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 0.002 \cdot x_{\text{BaO}} + 4.29.$$

2.8.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$n_{\text{нефелин}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компj}}) = (-12.66 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 10.10 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{MnO}} - \\ - 10.04 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{MnO}} - 10.02 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{MnO}} - 10.02 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{MnO}} - 10.02 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{MnO}} - \\ - 9.98 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{MnO}} - 9.98 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MnO}} - 9.97 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{MnO}} - 9.97 \cdot x_{\text{Mn}} - \\ - 9.92 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{MnO}} - 9.87 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{MnO}} - 9.81 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{MnO}} - 9.77 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{MnO}} - \\ - 9.72 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{MnO}} + 423.95) \cdot 10^{-2}.$$

2.9. Регрессионные модели зависимости количества эсколаита от хим. состава

2.9.1 Отдельные компоненты

$$n_{\text{эсколаит}}(x_{\text{компи}}) = 2.11 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0.93 \cdot x_{\text{MgO}} - 0.85 \cdot x_{\text{CaO}} - 0.47 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 0.46 \cdot x_{\text{SiO}_2} - \\ - 0.39 \cdot x_{\text{MnO}} - 0.32 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 0.12 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.10 \cdot x_{\text{SO}_3} - 0.09 \cdot x_{\text{TiO}_2} + 0.08 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} + \\ + 0.08 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.04 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 0.03 \cdot x_{\text{BaO}} - 0.02 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.001 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2.73.$$

2.9.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$n_{\text{эсколаит}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компj}}) = (2.17 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.90 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.86 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \\ + 1.82 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.82 \cdot x_{\text{MnO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.73 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.72 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \\ + 1.72 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.72 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.71 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.70 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \\ + 1.70 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.68 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.68 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.23 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 26.94) \cdot 10^{-1}.$$

2.10. Регрессионные модели зависимости количества волластонита от хим. состава

2.10.1 Отдельные компоненты

$$n_{\text{волластонит}}(x_{\text{компи}}) = 4.48 \cdot x_{\text{CaO}} - 3.48 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.22 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 2.25 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 2.20 \cdot x_{\text{MgO}} - \\ - 1.92 \cdot x_{\text{BaO}} - 1.18 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 0.97 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.92 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.67 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0.59 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - \\ - 0.48 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 0.46 \cdot x_{\text{SO}_3} - 0.30 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} - 0.06 \cdot x_{\text{TiO}_2} + 0.03 \cdot x_{\text{MnO}} + 16.92.$$

2.10.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$n_{\text{волластонит}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компj}}) = (6.47 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{CaO}} + 6.33 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{CaO}} + 6.32 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{CaO}} + \\ + 6.28 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{CaO}} + 6.25 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{CaO}} + 6.18 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{CaO}} + 6.13 \cdot x_{\text{CaO}} - \\ - 5.39 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} - 5.14 \cdot x_{\text{MgO}} + 5.10 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{CaO}} - 5.10 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot x_{\text{MgO}} - \\ - 5.02 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 4.82 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 4.40 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 4.20 \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{CaO}} + 168.46) \cdot 10^{-1}.$$

3. Регрессионные модели зависимостей эксплуатационных параметров от микроструктуры

Далее приняты следующие обозначения:

$$z_{\text{парам.}} = f(y_{\text{парам.}}) = \frac{y_{\text{парам.}}^{-w}}{c},$$

где: $y_{\text{парам.}}$ – уровень величины эксплуатационного параметра; w – среднее значение входных данных (рассчитывается по всем значениям величин эксплуатационных параметров); c – стандартное отклонение исходных данных от среднего (рассчитывается по всем значениям величин эксплуатационных параметров).

3.1. Регрессионная модель зависимости теплопроводности от микроструктуры

3.1.1 Отдельные параметры

$$\lambda(z_{\text{парам.}i}) = (0.45 \cdot n_{\text{эсколаит}} - 0.45 \cdot \Pi + 0.44 \cdot n_{\text{кристобалит}} - 0.43 \cdot d - 0.29 \cdot n_{\text{волластонит}} + 0.18 \cdot A + 0.17 \cdot K + 0.07 \cdot n_{\text{пироксен}} - 0.05 \cdot n_{\text{кварц}} + 0.03 \cdot n_{\text{нефелин}} + 7.95) \cdot 10^{-2}.$$

3.1.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$\lambda(z_{\text{парам.}i}, z_{\text{парам.}i} \cdot z_{\text{парам.}j}) = (-2.47 \cdot \Pi \cdot d - 2.14 \cdot d - 1.94 \cdot \Pi - 1.67 \cdot d \cdot n_{\text{пироксен}} - 1.42 \cdot d \cdot n_{\text{кварц}} + 1.40 \cdot n_{\text{кристобалит}} \cdot n_{\text{нефелин}} - 1.36 \cdot \Pi \cdot n_{\text{пироксен}} - 1.27 \cdot \Pi \cdot n_{\text{кварц}} - 1.26 \cdot n_{\text{кристобалит}} \cdot n_{\text{волластонит}} + 1.18 \cdot A \cdot n_{\text{кристобалит}} + 1.16 \cdot A - 1.08 \cdot n_{\text{эсколаит}} \cdot n_{\text{волластонит}} + 1.03 \cdot A \cdot n_{\text{нефелин}} + 1.01 \cdot n_{\text{кристобалит}} + 0.99 \cdot n_{\text{пироксен}} \cdot n_{\text{кристобалит}} + 88.14) \cdot 10^{-3}.$$

3.2. Регрессионная модель зависимости плотности от микроструктуры

3.2.1 Отдельные параметры

$$\rho(z_{\text{парам.}i}) = (4.34 \cdot n_{\text{эсколаит}} - 4.06 \cdot \Pi - 3.28 \cdot n_{\text{кварц}} + 2.64 \cdot A + 2.16 \cdot n_{\text{кристобалит}} + -1.07 \cdot n_{\text{пироксен}} - 0.64 \cdot n_{\text{волластонит}} + 0.44 \cdot n_{\text{нефелин}} + 0.28 \cdot d + 0.05 \cdot K + 79.16) \cdot 10.$$

3.2.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$\rho(z_{\text{парам.}i}, z_{\text{парам.}i} \cdot z_{\text{парам.}j}) = (-1.55 \cdot n_{\text{эсколаит}} \cdot n_{\text{волластонит}} + 1.42 \cdot K \cdot A + 1.31 \cdot d \cdot A - 1.28 \cdot \Pi \cdot n_{\text{кварц}} + 1.24 \cdot A \cdot n_{\text{эсколаит}} + 1.24 \cdot n_{\text{кристобалит}} \cdot n_{\text{нефелин}} - 1.17 \cdot \Pi - 1.06 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{нефелин}} - 1.06 \cdot \Pi \cdot n_{\text{пироксен}} + 0.99 \cdot n_{\text{нефелин}} \cdot n_{\text{эсколаит}} + 0.96 \cdot d \cdot n_{\text{волластонит}} + 0.80 \cdot A + 0.78 \cdot \Pi \cdot A - 0.73 \cdot n_{\text{кварц}} + 0.70 \cdot K \cdot n_{\text{нефелин}} + 79.16) \cdot 10.$$

3.3. Регрессионная модель зависимости прочности при сжатии от микроструктуры

3.3.1 Отдельные параметры

$$R_{\text{сж}}(z_{\text{парам.}i}) = -5.32 \cdot n_{\text{кварц}} - 4.87 \cdot n_{\text{эсколаит}} + 1.88 \cdot n_{\text{пироксен}} - 1.19 \cdot n_{\text{кристобалит}} + 1.06 \cdot n_{\text{волластонит}} + 0.66 \cdot K - 0.53 \cdot n_{\text{нефелин}} - 0.42 \cdot \Pi + 0.27 \cdot d - 0.20 \cdot A + 18.01.$$

3.3.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$R_{\text{сж}}(z_{\text{парам.}i}, z_{\text{парам.}i} \cdot z_{\text{парам.}j}) = -1.59 \cdot \Pi \cdot n_{\text{кварц}} - 1.44 \cdot n_{\text{кристобалит}} \cdot n_{\text{нефелин}} - 1.26 \cdot n_{\text{кварц}} - 1.08 \cdot A \cdot n_{\text{эсколаит}} - 1.02 \cdot K \cdot A - 1.01 \cdot n_{\text{кристобалит}} \cdot n_{\text{волластонит}} - 0.97 \cdot d \cdot n_{\text{кварц}} - 0.90 \cdot n_{\text{нефелин}} \cdot n_{\text{эсколаит}} - 0.71 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{пироксен}} - 0.67 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{нефелин}} - 0.53 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{волластонит}} + 0.48 \cdot n_{\text{пироксен}} \cdot n_{\text{нефелин}} - 0.45 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{эсколаит}} - 0.44 \cdot A \cdot n_{\text{кварц}} - 0.43 \cdot K \cdot n_{\text{нефелин}} + 17.95.$$

3.4. Регрессионная модель зависимости прочности на растяжение при изгибе от микроструктуры

3.4.1 Отдельные параметры

$$R_{\text{изг}}(z_{\text{парам.}i}) = (7.04 \cdot \Pi + 6.34 \cdot n_{\text{кристобалит}} + 6.23 \cdot n_{\text{эсколаит}} - 3.76 \cdot n_{\text{кварц}} + 3.55 \cdot A - 2.90 \cdot n_{\text{волластонит}} + 1.52 \cdot K - 1.23 \cdot d + 0.66 \cdot n_{\text{нефелин}} - 0.43 \cdot n_{\text{пироксен}} + 54.67) \cdot 10^{-2}.$$

3.4.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$R_{\text{изг}}(z_{\text{парам.}i}, z_{\text{парам.}i} \cdot z_{\text{парам.}j}) = (-2.67 \cdot \Pi \cdot n_{\text{кварц}} - 2.39 \cdot \Pi + 1.98 \cdot d \cdot A - 1.86 \cdot \Pi \cdot n_{\text{пироксен}} + 1.76 \cdot A \cdot n_{\text{кристобалит}} - 1.50 \cdot n_{\text{кристобалит}} \cdot n_{\text{волластонит}} + 1.49 \cdot n_{\text{кристобалит}} + 1.48 \cdot A - 1.44 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{нефелин}} + 1.44 \cdot n_{\text{пироксен}} \cdot n_{\text{кристобалит}} + 1.42 \cdot n_{\text{кристобалит}} \cdot n_{\text{нефелин}} + 1.35 \cdot A \cdot n_{\text{эсколаит}} + 1.34 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{кристобалит}} - 1.29 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{волластонит}} - 1.27 \cdot n_{\text{кварц}} + 54.94) \cdot 10^{-2}.$$

3.5. Регрессионная модель зависимости прочности при растяжении перпендикулярно лицевой поверхности от микроструктуры

3.5.1 Отдельные параметры

$$R_{\text{раст.перпен.}}(z_{\text{парам.}i}) = 1.58 \cdot n_{\text{эсколаит}} - 1.14 \cdot n_{\text{пироксен}} - 1.00 \cdot n_{\text{нефелин}} - 0.86 \cdot n_{\text{кварц}} + \\ + 0.86 \cdot n_{\text{кристобалит}} + 0.29 \cdot K + 0.27 \cdot n_{\text{волластонит}} - 0.21 \cdot d - 0.15 \cdot A - 0.10 \cdot \Pi + 14.01.$$

3.5.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$R_{\text{раст.перпен.}}(z_{\text{парам.}i}, z_{\text{парам.}i} \cdot z_{\text{парам.}j}) = (7.44 \cdot n_{\text{эсколаит}} \cdot n_{\text{волластонит}} + 2.57 \cdot d \cdot n_{\text{эсколаит}} + \\ + 2.24 \cdot \Pi \cdot n_{\text{эсколаит}} - 2.19 \cdot \Pi \cdot n_{\text{пироксен}} + 2.05 \cdot n_{\text{эсколаит}} - 2.01 \cdot d \cdot n_{\text{пироксен}} - \\ - 1.94 \cdot n_{\text{пироксен}} - 1.87 \cdot n_{\text{пироксен}} \cdot n_{\text{нефелин}} + 1.73 \cdot n_{\text{кристобалит}} \cdot n_{\text{волластонит}} + \\ + 1.71 \cdot K \cdot n_{\text{эсколаит}} - 1.69 \cdot \Pi \cdot n_{\text{кварц}} + 1.57 \cdot n_{\text{пироксен}} \cdot n_{\text{эсколаит}} + \\ + 1.54 \cdot K \cdot n_{\text{кристобалит}} + 1.50 \cdot d \cdot n_{\text{кристобалит}} + 1.48 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{эсколаит}} + 139.36) \cdot 10^{-1}.$$

3.6. Регрессионная модель зависимости прочности при действии сосредоточенной нагрузки / коэффициента упругости от микроструктуры

3.6.1 Отдельные параметры

$$R_{\text{соср.}}(z_{\text{парам.}i}) = (-2.97 \cdot n_{\text{кварц}} + 2.89 \cdot n_{\text{эсколаит}} - 2.57 \cdot n_{\text{волластонит}} + \\ + 2.31 \cdot n_{\text{пироксен}} + 2.07 \cdot n_{\text{кристобалит}} - 1.98 \cdot \Pi - 1.23 \cdot d + \\ + 1.05 \cdot A + 0.65 \cdot n_{\text{нефелин}} + 0.36 \cdot K + 15.40) \cdot 10^6.$$

3.6.2 Отдельные компоненты и их парные сочетания, 15 наиболее значимых компонентов и сочетаний

$$R_{\text{соср.}}(z_{\text{парам.}i}, z_{\text{парам.}i} \cdot z_{\text{парам.}j}) = (-1.03 \cdot \Pi \cdot n_{\text{кварц}} - 0.98 \cdot n_{\text{кристобалит}} \cdot n_{\text{волластонит}} - \\ - 0.78 \cdot d \cdot n_{\text{кварц}} - 0.76 \cdot n_{\text{эсколаит}} \cdot n_{\text{волластонит}} - 0.75 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{волластонит}} - \\ - 0.66 \cdot n_{\text{кварц}} - 0.59 \cdot n_{\text{кварц}} \cdot n_{\text{нефелин}} - 0.44 \cdot \Pi + 0.42 \cdot A \cdot n_{\text{пироксен}} - 0.41 \cdot \Pi \cdot d + 0.41 \cdot A \\ \cdot n_{\text{эсколаит}} + \\ + 0.40 \cdot n_{\text{нефелин}} \cdot n_{\text{эсколаит}} + 0.40 \cdot A \cdot n_{\text{кристобалит}} + 0.39 \cdot n_{\text{пироксен}} \cdot n_{\text{кристобалит}} + \\ + 0.38 \cdot n_{\text{пироксен}} \cdot n_{\text{эсколаит}} + 15.40) \cdot 10^6.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Е (справочное)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU

2019667109

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

<p>Номер регистрации (свидетельства): <u>2019667109</u></p> <p>Дата регистрации: 19.12.2019</p> <p>Номер и дата поступления заявки: 2019662539 10.10.2019</p> <p>Дата публикации: <u>19.12.2019</u></p> <p>Контактные реквизиты: 346428, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, ЮРГПУ(НПИ), ОИС</p>	<p>Автор: Грушко Ирина Сергеевна (RU)</p> <p>Правообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» (RU)</p>
---	--

Название программы для ЭВМ:
«Расчет режимов отжига пеностекла»

Реферат:

Программа предназначена для расчета напряженно-деформированного состояния пеностекла в процессе его отжига на основе кинетической модели стеклования стекла Мазурина О.В. и может применяться для оптимизации технологических процессов изготовления пеностекла. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: расчет напряженно-деформированного состояния исследуемого образца пеностекла в различных режимах его отжига; разделение исследуемого образца пеностекла и процесса отжига на требуемое число слоев и временных шагов; определение структурной температуры и напряжений в каждом расчетном слое пеностекла. Исходными данными для расчета являются: распределение температуры в каждом расчетном слое в зависимости от времени, физические свойства пеностекла – плотность, масса, модуль Юнга, параметры кинетической модели и т.д. Тип ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК. ОС: Windows XP и более поздние; Ubuntu 16.04 и более поздние.

Язык программирования: Object Pascal

Объем программы для ЭВМ: 39 Мб

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU

2024612578

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2024612578	Авторы: Федосов Сергей Викторович (RU), Баканов Максим Олегович (RU), Грушко Ирина Сергеевна (RU), Кузнецов Илья Александрович (RU)
Дата регистрации: 02.02.2024	
Номер и дата поступления заявки: 2024611180 22.01.2024	Правообладатель: Грушко Ирина Сергеевна (RU)
Дата публикации: 02.02.2024	
Контактные реквизиты: grushkois@gmail.com, +7(904)3476777	

Название программы для ЭВМ:

Автоматизированная аналитическая система для исследования эксплуатационных свойств пеностекла.

Реферат:

Программа предназначена для автоматизации обработки данных об оксидном составе и микроструктуры пеностекляного материала (включая значения пористости, толщины межпоровых перегородок, качественные и количественные значения кристаллических фаз (КФ) и количество аморфной фазы) на его эксплуатационные свойства, определенные ГОСТ 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений»: значения теплопроводности, плотности, прочности при сжатии, прочности на растяжение при изгибе, прочности при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочности при действии сосредоточенной нагрузки. Программа автоматически формирует программные реализации регрессионных моделей и позволяет рассчитывать значения эксплуатационных параметров напрямую по данным оксидного состава (ОС); значения параметров микроструктуры и количества КФ по данным ОС; значения эксплуатационных параметров по данным ОС опосредовано через значения параметров микроструктуры и количества КФ; значения эксплуатационных параметров по значениям параметров микроструктуры и количества КФ. Ограничения моделей предоставляются пользователям при запуске. Реализованы функции интеллектуального анализа вводимых пользователем данных и демонстрационные примеры расчетов. Входными данными являются: оксидный состав, либо параметры микроструктуры и результаты фазового анализа. Выходными данными являются: эксплуатационные параметры пеностекла. Тип ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК; ОС: Linux, macOS, Windows 10 и выше.

Язык программирования: Python 3.7 и выше

Объем программы для ЭВМ: 36 КБ

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж (справочное)**ООО****Управление механизации строительства
«Минераловодское»**

357226, Ставропольский край, Минераловодский район, пос. Первомайский, ул. Московская, д. 16

2 декабря 2020 г. № З-12

Проректору по научной работе
и инновационной деятельности
ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова»
О.А. Кравченко

Уважаемый Олег Александрович!

ООО УМС «Минераловодское» подтверждает, что результаты научной работы соискателя Грушко И.С. по управлению процессами структурообразования пеностекла на основе золошлаковых отходов внедрены в практическую строительную деятельность предприятия и используются при выполнении строительно-монтажных работ с экономическим эффектом 2,8 млн. руб. за период 2019-2020 гг.

Директор



Шахбазов З.П.



**ОБЩЕСТВО
С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ**
научно-производственное предприятие
«ГРАН-91»

344019, г. Ростов-на-Дону, ул. Закруткина, 41-43, тел. (863) 300-28-06

№ 8/1 от 19 января 2021 г.

Проректору по научной работе и
инновационной деятельности ФГБОУ ВО
«Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова»
О.А. Кравченко

Уважаемый Олег Александрович!

Общество с ограниченной ответственностью «Научно – производственное предприятие «Гран-91» подтверждает, что результаты научных исследований доцента кафедры «Промышленное, гражданское строительство, геотехника и фундаментостроение» И.С. Грушко внедрены в практическую строительную деятельность и используются при выполнении строительно-монтажных работ по тепло- и звукоизоляции зданий со средним экономическим эффектом 15 % в расчете на единицу площади и суммарным экономическим эффектом 1,5 млн. руб. за один год.

Результаты указаны по состоянию на конец IV квартала 2020 г.

Генеральный директор
ООО «НПП «Гран-91»



[Handwritten signature] Бандурская Р.А.

УТВЕРЖДАЮ
 Проректор по учебной работе и междуна-
 родной деятельности
 ФГБОУ ВО ДГТУ
 Бескопильный А.Н. /
 «20» 03 2024 г.



АКТ

об использовании результатов научных исследований
 Грушко Ирины Сергеевны в учебном процессе ДГТУ

Научно-техническая комиссия в составе: председателя к.т.н., доцента, декана инженерно-строительного факультета Явруяна Х.С. и членов комиссии:

- к.т.н., доцент, зав. каф. Налимова А.В.;
- д.т.н., профессор Моргун Л.В.;
- д.т.н, профессор, зав. каф. Котляр В.Д.,

составила настоящий акт о том, что материалы и результаты научных исследований Грушко И.С., в которых отражены теоретические и прикладные принципы управления физико-химическими процессами структурообразования пеностеклокристаллических материалов, использованы в учебном процессе для подготовки обучающихся по направлению 08.03.01 – Строительство, направленность «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», по направлению 08.04.01 – «Строительство», программа «Инновационные материалы в современном строительстве» в следующих формах:

№	Результат исследования	Учебная дисциплина	Форма использования
1	Алгоритм обработки данных об оксидном составе и параметрах микроструктуры пеностеклового на его эксплуатационные свойства.	Информационные технологии в отрасли инновационных материалов	Включен в программу преподавания учебных дисциплин
2	Теоретические и практические основы проектирования структуры пеностекла на основании учета механизмов воздействия особенностей строения материала на его эксплуатационные свойства.	Строительное материаловедение	Включен в программу преподавания учебных дисциплин

Материалы обсуждены и одобрены на объединённом заседании кафедры «Строительные материалы» и кафедры «Технологический инжиниринг и экспертиза в строительстве» 6 марта 2024 г.

Председатель комиссии:

Члены комиссии:

Заведующий кафедрой

Х.С. Явруян
 А.В. Налимова
 Л.В. Моргун
 В.Д. Котляр



СВЕРЖДАЮ

Директор по образовательной
деятельности ФГБОУ ВО «ТИУ»

Р. И. Абдразаков

« 28 » 03 2024г.

СПРАВКА

**о внедрении результатов диссертационной работы
Грушко Ирины Сергеевны
в учебный процесс**

Результаты научных исследований полученные в рамках диссертационной работы Грушко Ирины Сергеевны, в которой отражены теоретические и прикладные принципы управления физико-химическими процессами структурообразования пеностеклокристаллических материалов, используются в учебном процессе на кафедре «Строительные материалы» ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» при подготовке бакалавров и магистров.

Полученные в диссертации результаты использованы, при организации и проведении учебных занятий по следующим дисциплинам:

1. Температурно-временной режим синтеза пеностекла, обеспечивающий получение равномерной по объему пористости, равномерное распределение в аморфной матрице кристаллических включений включен в программу преподавания дисциплины «Строительные материалы» по направлению подготовки бакалавров 08.03.01 «Строительство», направленность «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций».

2. Закономерности протекания физических процессов и химических реакций, включающие численные значения количества вероятных фаз и компонентов, образующиеся в процессе синтеза пеностекла, посредством термодинамического моделирования включены в программу преподавания дисциплины «Современные строительные материалы и системы» по направлению подготовки магистров 08.04.01 «Строительство», направленность «Производство и контроль строительных изделий и конструкций».

И.о. заведующего кафедрой
строительных материалов
ФГБОУ ВО «ТИУ»,
канд. техн. наук, доцент

А.А. Решетова



УТВЕРЖДАЮ
 Заместитель директора по учебной
 работе Института Архитектуры и
 Строительства ФГБОУ ВО ВолгГТУ
 Захаров Е.А.
 « 04 » 2024 г.

СПРАВКА
о внедрении результатов диссертационной работы
Грушко Ирины Сергеевны
в учебный процесс

Результаты диссертационной работы Грушко Ирины Сергеевны, в которой отражены теоретические и прикладные принципы управления физико-химическими процессами структурообразования пеностеклокристаллических материалов, используются в учебном процессе на факультете строительства и жилищно-коммунального хозяйства института Архитектуры и Строительства ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» при подготовке бакалавров.

Использованы следующие конкретные результаты, полученные в диссертации, при организации и проведении учебных занятий:

1. Результаты исследования эксплуатационных свойств и микроструктуры пеностекла включены в программу преподавания дисциплины «Строительные материалы» по направлению 08.03.01 – Строительство, направленность «Промышленное, гражданское строительство».

2. Алгоритм расчета напряженно-деформированного состояния пеностекла в процессе его отжига включен в программу преподавания дисциплины «Процессы и аппараты технологии строительных материалов» по направлению 08.03.01 – Строительство, направленность «Производство строительных материалов, изделий и конструкций».

Заведующий кафедрой «Строительные материалы и специальные технологии»
 ИАиС ВолгГТУ, канд.техн.наук, доцент

В. В. Вовко



ХОЛОД
БИЗНЕС ГРУПП

Общество с ограниченной ответственностью
«ХолодБизнесГрупп»
Россия, 344002, г. Ростов-на-Дону,
ул. Станиславского, дом 50/49/22 оф. 408
тел./факс: +7 (863) 333-0-323
E-mail: info@donholod.ru
Сайт: www.donholod.ru
ИНН 6166098440, КПП 616401001
ОГРН 1166196058995, ОКПО 00255059

Исх. № 6/7 от 05.06 2024 г.

Проректору по научной работе и инновационной
деятельности ФГБОУ ВО «Южно-Российский
государственный политехнический университет
(НПП) имени М.П. Платова»
В.С. Пузину

Уважаемый Владимир Сергеевич!

ООО «ХолодБизнесГрупп» подтверждает, что результаты научных исследований по проектированию структуры пеностекла доцента кафедры «Промышленное, гражданское строительство, геотехника и фундаментостроение» И.С. Грушко внедрены в практическую строительную деятельность и использованы для повышения эффективности выпускаемых изделий.

Использование рекомендаций И.С. Грушко, представленных в диссертационном исследовании, позволяет повысить стойкость изделий и увеличить срок их безремонтной службы в 1,5 раза при сохранении рыночной стоимости изделий.

Директор ООО «ХолодБизнесГрупп»



Кузнецов А.Ю.



УТВЕРЖДАЮ

 Профктор по учебной работе
 ЮРГПУ(НПИ)

Е.М. Дьяконов

2024 г.

СПРАВКА

 о внедрении результатов диссертационной работы
 Грушко Ирины Сергеевны
 в учебный процесс

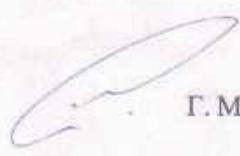
Результаты диссертационной работы Грушко Ирины Сергеевны, в которой отражены теоретические и технологические основы процессов формирования микроструктуры пеностекла, используются в учебном процессе на кафедре «Промышленное, гражданское строительство, геотехника и фундаментостроение» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» при подготовке обучающихся по направлению 08.03.01 – Строительство, направленность «Промышленное и гражданское строительство», дисциплина «Строительные материалы».

Результаты, полученные в диссертации и используемые при организации и проведении учебных занятий:

1. Зависимость эксплуатационных характеристик от состава и параметров микроструктуры, закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства в виде системы регрессионных уравнений, отражающей взаимосвязь между оксидным составом, параметрами микроструктуры и эксплуатационными характеристиками.

2. Составы для получения пеностекла с использованием вторичного минерального сырья в качестве частичной замены стеклобоя, обеспечивающие гетерогенную пористую структуру и повышенные эксплуатационные характеристики.

Заведующий кафедрой «Промышленное,
 гражданское строительство, геотехника и
 фундаментостроение» ЮРГПУ(НПИ),
 д. техн. наук, профессор


 Г. М. Скибин