

УДК 691.618.93  
doi: 10.18101/2306-2363-2017-2-3-36-43

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОРИЗАЦИИ ПЕНОСТЕКЛЯНЫХ ШИХТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

© *В. Е. Павлов*

кандидат технических наук, зам. начальника  
отдела государственной экспертизы, АУ РБ «Госэкспертиза»  
Россия, Улан-Удэ  
E-mail: pavlov.vpp@gmail.com

© *Д. Р. Дамдинова*

доктор технических наук, профессор,  
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления  
Россия, 670031, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в  
E-mail: damdinova@mail.ru

© *П. К. Хардаев*

доктор технических наук, профессор, проректор по учебной работе,  
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления  
Россия, 670031, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в  
E-mail: office@esstu.ru

Рассмотрено применение уравнения Аррениуса для получения пеностекла в системе «перлит-стеклобой» с использованием углеродсодержащих веществ в качестве газообразователей. При расчете энергии активации поризации принято допущение о равновесности процессов, протекающих при обжиге стеклошихты в диапазоне температур: 850 ... 1000 °С. Построены графики зависимости плотности спекаемого материала от температуры обжига. Расчетным путем для рассматриваемого диапазона температур получены значения энергии активации поризации с учетом вида газообразователя. Установлено, что для получения пеностекла системы «перлит-стеклобой» можно использовать углеродсодержащие газообразователи без применения щелочного компонента. Определены виды газообразователей, способствующие снижению плотности спекаемого материала при энергетически выгодных температурных режимах. Получены математические зависимости, позволяющие интерпретировать процесс газообразования в пеностекляной шихте системы «перлит-стеклобой» и определять верхние границы температурного режима обжига.

**Ключевые слова:** пеностекло, углеродсодержащие газообразователи, перлит, стеклобой, уравнение Аррениуса, энергия активации поризации, обжиг, спекание, поризация

Применение эффективных теплоизоляционных материалов является стратегически важным условием развития строительной отрасли и в целом экономики России. Совершенствование производства эффективных утеплителей стимулируется все более строгими требованиями к энергоэффективности зданий. Но в погоне за эффективностью порой теряется внимание к такому немаловажному свойству материала, как долговечность. Рассматривая комплексные показатели ресурсо- и энергосбережения при эксплуатации зданий,

мы видим, что для решения многих противоречивых задач в строительстве внедрение пеностекла является хорошим ответом, учитывающим требования к огне- и биостойкости конструкций, к наличию усадочных деформаций.

Как известно, эффективность материалов обуславливается стоимостью и качеством продукции, которые зависят от технологических факторов. В себестоимости пеностекла одним из наиболее энергозатратных статей являются затраты на обжиг, в процессе которого формируется структура пеностекла, которая предопределяет его свойства. При комплексном использовании горных пород и техногенных отходов, в том числе стеклобоя получение пеностекла часто связано с применением дорогостоящего продукта, как едкий натр [1]. В связи с этим представляет интерес изучение процессов порообразования в алюмосиликатном расплаве при обжиге с использованием углеродсодержащих веществ в качестве газообразователей.

В настоящей статье обсуждается вопрос об использовании углеродсодержащих газообразователей при получении пеностекла на основе эффузивной горной породы-перлита и стеклобоя без применения щелочного компонента. При обжиге пеностекла в вышеуказанной шихте протекают следующие физико-химические процессы: нагрев, спекание порошка и газообразование в результате различных реакций. Весьма важным при этом является то, чтобы реакция выделения газов проходила в диапазоне температур выше начала размягчения и ниже температуры, при которой вязкость расплава не позволяет удерживать пузырьки газа в структуре стекломассы [2, 3].

С учетом того, что себестоимость получаемого продукта растет экспоненциально с ростом рабочей температуры, при которой синтезируют пеностекло, подбор газообразователя для соответствующей шихты обосновывался на теоретических представлениях о кинетике химических реакции от температуры.

Так, качественно оценить различие газообразователей, на наш взгляд, можно с помощью уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (1)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;

$R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль);

$E_a$  — энергия активации, Дж/моль;

$T$  — температура, К.

$k$  — константа скорости протекания реакции, которая зависит от температуры, природы вещества и катализатора.

Если в формуле (1) исключить влияние катализатора и «занулить» природу вещества, то получим следующую интерпретацию формулы: чем больше температура, тем больше скорость протекания реакции, а при достижении определенной температуры молекулы приобретают энергию активации  $E_{\text{акт}}$ , достаточную для образования продуктов химической реакции.

В некоторых случаях вместо энергии активации, определяемой по уравнению Аррениуса, используют понятие «кажущейся» энергии активации [4]. Например, если константы скоростей гетерогенных реакций определяют по изменению объемных концентраций исходных веществ и продуктов, то кажущаяся энергия активации отличается от аррениусовской на величину по-

ть, сопровождающих процессы газообразования. А величина потерь зависят от множества факторов, в том числе от вязкости и поверхностного натяжения расплава, кинетики роста числа межчастичного контакта при спекании и т.д. [5]. Вместе с тем, на наш взгляд, величина таких потерь обуславливается неравновесностью процессов, а в неравновесных системах определение энергии активации является очень сложной задачей, когда уравнение Аррениуса не может адекватно описать процесс, ибо первоначально оно было применено в отношении простых систем. Но, тем не менее, в работах некоторых исследователей [4–6] было формально применено уравнение Аррениуса. Так, в работе [4] при получении пеносиликатов была введена степень перестройки структуры материала —  $\alpha$ , получаемая разностью единицы и нормированного параметра  $n$ , характеризующего интенсивность процессов структурообразования в динамических системах. В работах [5, 6] уравнение Аррениуса применено при описании процессов спекания в порошковой металлургии. В рамках этих рассуждений при получении зависимости плотности пеностекла от температуры обжига логичным было бы использовать метод изоординатных сечений, сущность которого заключается в следующем. Авторы исходят из того, что достаточно найти при каждой температуре время изотермической выдержки, при котором некоторая интегральная величина, характеризующая свойства материала, принимает заданное значение, постоянное для всех температур. Но данный метод может быть применим к системам, в которых измеряемая интегральная величина (усадка, пористость, деформация и т.д.) имеет прирост в зависимости от времени выдержки при постоянной температуре.

В нашей работе процесс вспенивания пеностекла сопровождается, как правило, потерей определенного объема газа из структуры материала, что не позволяет использовать вышеуказанный метод изоординатных сечений. В сущности, количество газообразной части (пор) в готовом материале есть разность объема газовой фазы, образованной в результате реакций и объема потерянных газов. В период термической выдержки интенсивность реакции со временем падает, поскольку количество реагирующих частиц, и как следствие, объем газообразной фазы при заданной температуре имеют конечные значения. Потери газа непрерывно сопровождают процесс вспенивания при обжиге. Поэтому при длительной выдержке при максимальной температуре обжига образцы пеностекол часто уплотняются.

Следует отметить, что энергия активации химических реакций, протекающих в пеностекольной шихте при обжиге, представляет собой сложную комбинацию энергий активации элементарных реакций. Исходя из этого, в нашей работе рабочий диапазон исследуемых температур обжига от 850 до 1000 °С был разбит на интервалы с шагом 25 °С, для которых определялась по уравнению Аррениуса энергия активации поризации.

Использование данного уравнения при определении зависимости порообразования от температуры обжига, несмотря на то, что устанавливаются эмпирические (формальные) зависимости, выглядит вполне обоснованным, поскольку оно описывает кинетику газообразования в области диапазона температур, при которой возможно максимальное образование газов, поризующих стекломассу. В реальности это позволяет определить верхнюю границу

температурного диапазона, выше которой обжиг является не целесообразным с точки зрения не оправданных энергозатрат.

В рамках данной статьи было принято предположение о том, что константа скорости реакции газообразования прямо пропорциональна степени перестройки структуры материала:

$$k = P \cdot \alpha, \quad (2)$$

где  $k$  – константа скорости реакции газообразования;

$\alpha$  — степень перестройки структуры материала;

$P$  — коэффициент, не зависящий от температуры (в рамках заданного диапазона  $P$  — величина постоянная).

Подставив в формулу Аррениуса наше допущение, получим:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{P \alpha_1}{P \alpha_2} \quad (3)$$

где  $T_1, T_2$  — температуры начала и конца исследуемого диапазона, К.

С учетом сокращения постоянного коэффициента  $P$ , формула (3) примет следующий вид:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (4)$$

Для проверки полученной формулы при вспенивании пеностекла в качестве газообразователя выбраны углеродсодержащие вещества, поскольку предполагается, что углерод, по сравнению с карбонатами или щелочами, даст меньший вклад в неравновесность процессов при синтезе пеностекла.

При вспенивании расплава за счет углерода протекают следующие химические реакции:



Поскольку процесс спекания стеклошихты начинается примерно с температуры  $800^\circ\text{C}$ , в рамках исследования рассматривали реакцию (6).

В наших исследованиях под энергией активации поризации понимаем ту минимальную энергию, которую необходимо сообщить системе для протекания реакции газообразования.

В опытные составы были введены пять углеродсодержащих добавок в количестве 5% сверх массы сухой шихты: мука обойная, крахмал, сахароза, уголь активированный, уголь Нерюнгринского месторождения. Диапазон исследуемых температур принят от  $850$  до  $1000^\circ\text{C}$  с шагом  $25^\circ\text{C}$ . Добавки использованы в порошкообразном виде ( $S_{уд.} \approx 350 \text{ м}^2/\text{кг}$ ).

На рис. 1 представлены результаты обжига пеностекла системы «перлит–стеклобой» с использованием углеродсодержащих газообразователей различного происхождения. Анализ экспериментальных данных показывает, что по влиянию вида газообразователя на плотность спеченного материала можно разделить их на две группы. В первую группу могут быть включены крахмал, мука обойная и сахароза, характеризующиеся равной величиной низшей теплоты сгорания ( $16,80 \text{ МДж/кг}$ ).

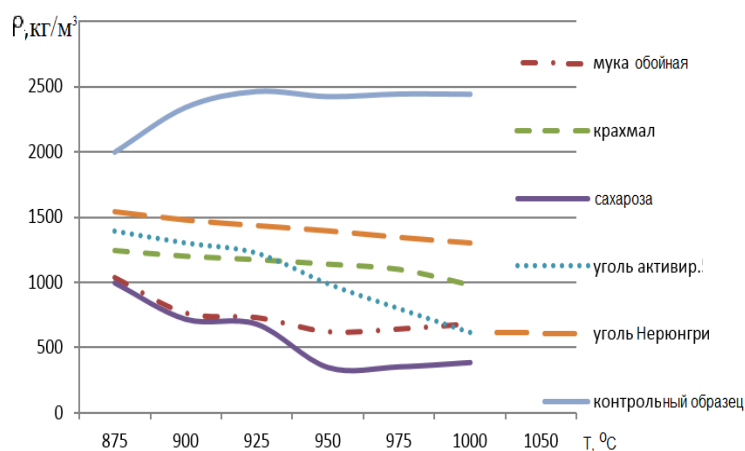


Рис. 1. Зависимость плотности материала от температуры обжига

В указанной группе средняя плотность материала уменьшается в ряду использования в шихте газообразователя: крахмал → мука обойная → сахароза, что можно объяснить природой этих веществ, отличающихся по энергетическому показателю калорийности крахмала (3130 ккал/кг), муки обойной (3640 ккал/кг), сахарозы (3870 ккал/кг). Это означает, что существует определенная взаимосвязь между калорийностью углеродосодержащего вещества и его способностью снижать плотность материала, спекаемого при высоких температурах. В рассматриваемом диапазоне температур введение в состав шихты муки обойной и сахарозы оказалось эффективным для снижения плотности спекаемого материала, тогда как крахмал не проявил себя в качестве интенсификатора газообразования, вследствие чего в дальнейшем он был исключен из рассмотрения.

Во вторую группу по влиянию вида углеродистого газообразователя на плотность спеченного материала включены уголь активированный и уголь Нерюнгринский, которые имеют примерно равную величину низшей теплоты сгорания в пределах 30,2–34,8 МДж/кг. Но эти вещества отличаются по удельной теплоте сгорания (12,4 МДж/кг — у угля активированного и 28,0 МДж/кг — у угля Нерюнгринского), что обуславливает разный температурный диапазон протекания реакции (6). Так, плотность спекаемого материала с использованием активированного угля снижается в области относительно низких температур, а плотность спекаемого материала с использованием Нерюнгринского угля в более высокой области температур.

Надо отметить, что контрольный образец без углеродистого газообразователя характеризуется самыми высоким показателем плотности, сравнимой с истинной плотностью силикатных стекол (~ 2500 кг/м<sup>3</sup>). Это свидетельствует о том, что углеродсодержащие газообразователи даже в отсутствии щелочного компонента снижают плотность спекаемого материала в рассматриваемом диапазоне рабочих температур.

Представляло также интерес определение энергий активации поризации в зависимости от вида рассматриваемых газообразователей. Расчетным путем по формуле (4) были определены величины кажущейся энергии активации

поризации для каждого газообразователя. На рис. 3 представлены зависимости энергии активации поризации от температуры обжига. Причем на графиках зависимостей отмечаются в большинстве случаев выраженные экстремумы. Это означает, что при достижении определенной температуры энергия активации поризации начинает уменьшаться. Исключением является график зависимости  $E_{акт}$  от температуры обжига при использовании угля Нерюнгринского, область рабочей температуры которого находится выше 1000 °С за пределами рассматриваемого диапазона.

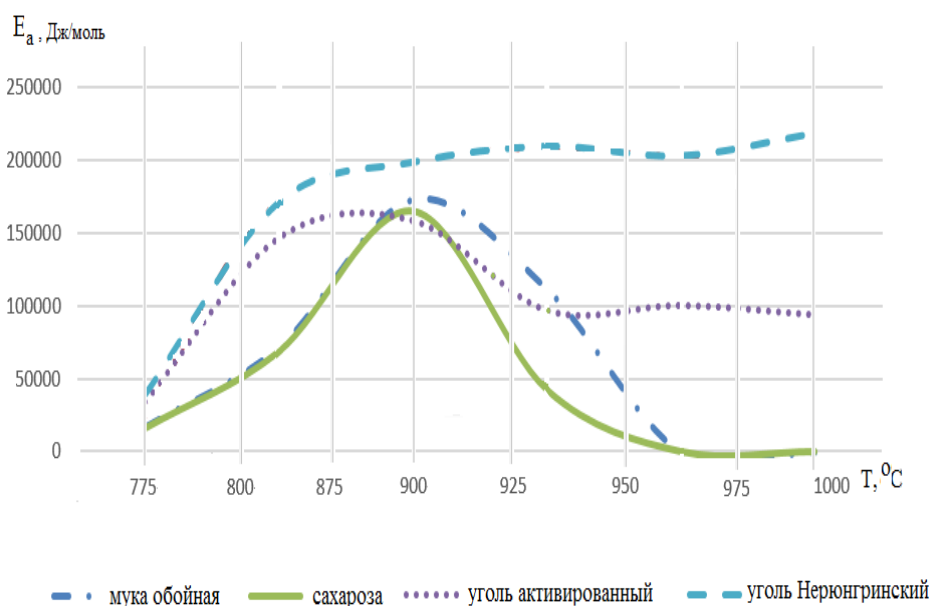


Рис. 2. Зависимость энергий активации поризации  $E_{акт}$  от температуры обжига

Из графиков зависимостей (рис. 2) видно, что имеет место большой разброс данных по величине энергий активации поризации, что обусловлено по нашему мнению большим разнообразием структуры углерода в рассматриваемых газообразователях. Следует отметить, что полученные значения энергий активации вполне согласовываются с литературными данными [7]. Это означает, что значение коэффициента пропорциональности  $P$ , учитывающего равновесность химических процессов в рамках эксперимента и принятого постоянным можно считать обоснованным.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- для получения пеностекла системы «перлит-стеклобой» можно использовать углеродсодержащие газообразователи без применения щелочного компонента;
- установлены виды углеродистых газообразователей, интенсифицирующие процесс газообразования в пеностеклах системы «перлит-стеклобой» при энергетически выгодных температурных режимах;
- с помощью уравнения Аррениуса при допущении равновесности процессов, протекающих при обжиге стеклошихты, получены математические

зависимости, позволяющие наглядно анализировать процесс газообразования, определять верхние границы температурного режима обжига и без избыточного запаса мощности разрабатывать технологию получения пеностекол.

#### Литература

1. Дамдинова Д. Р., Хардаев П. К., Константинова К. К. Эффективные пено-стекла на основе эффузивных пород и стеклобоя. — Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2006. — 160 с.
2. Горлов Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. — М.: Высшая школа, 1989. — 384 с.
3. Демидович Б. К. Пеностекло. — Минск: Наука и техника, 1975. — 248 с.
4. Лотов В. А., Кутугин В. А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций // Стекло и керамика. — 2008. — № 1. — С. 6–10.
5. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. — Киев: Наукова думка, 1972. — 118 с.
6. Tikkanen M. H., Makipirtti S. A New Phenomenological Sintering Equation // Intern. J. of Powder Metallurgy. — 1965. — V. 1. — P. 15–22
7. Вулис Л. А. К расчету абсолютных скоростей реакций горения угля // ЖТФ. — 1946. — Т. 16, Выш. 1. — С. 100–105.

#### INVESTIGATION OF THE POROSITY PROCESS OF FOAMGLASS CHARGES USING CARBON-CONTAINING GAS-FORMING SUBSTANCES

*V. E. Pavlov*

candidate of Technical Sciences, Deputy Head  
of the State Expertise Department, "Gosekspertiza"  
Russia, Ulan-Ude  
E-mail: pavlov.vpp@gmail.com

*D. R. Damdinova*

doctor of Technical Sciences, Professor,  
East Siberia State University of Technology and Management  
Russia, 670031, Ulan-Ude, Klyuchevskaya Str., 40b  
E-mail: damdinova@mail.ru

*P. K. Khardaev*

doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-rector for Academic Affairs,  
East Siberia State University of Technology and Management  
Russia, 670031, Ulan-Ude, Klyuchevskaya Str., 40b  
E-mail: office@esstu.ru

The application of the Arrhenius equation for the production of foam glasses in the “perlite-cullet” system using carbon-containing substances as gassing agents is considered. When calculating the activation energy of the porosity, it is assumed that the processes occurring while firing foamglass charge in the temperature range of 850 ... 1000°C are in equilibrium. Graphs of the dependence of the sintered material density on the firing temperature are constructed. Calculations for the temperature range under consideration were used to obtain values of the activation energy of porosity, taking into

account the type of gassing agent. It has been established that carbon-containing gas generators can be used to produce foam glasses of the “perlite-cullet” system without use of alkaline. The types of gassing agents that contribute to the decrease in the density of the sintered material at energetically favorable temperature regimes are determined. Mathematical dependencies are obtained that allow one to interpret the process of gas formation in the foam glass charge of the “perlite-cullet” system and determine the upper limits of the firing temperature regime.

*Keywords:* foam glass, carbon-containing gassing agents, perlite, cullet, Arrhenius equation, activation energy of porosity, calcination, sintering, porosity