

2. Гувалов А. А., Мамедова Р. Д. Высокоэффективные бесцементные вяжущие на основе Джейранчельского пепла // Научные труды АзАСУ. – Баку, 1998. – № 1. – С. 130.
3. Каприелов С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов // Бетон и железобетон. – 1995. – № 6. – С. 16–20.
4. Коренькова С. Ф., Якушин И. В. Моделирование процессов самоорганизации в наполненных цементных композициях // Технологии бетонов. – 2007. – № 4. – С. 62–64.

ПОРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОБЖИГЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

**Д. Д. Бобко, А. Н. Емельянов (motepost@mail.ru),
Самарский государственный архитектурно-строительный университет**

Ключевые слова: гранулированные силикатные материалы, керамзитовый гравий, гранулированное пеностекло, вспучивание, вспенивание

Key words: the granulated silicate materials, the expanded clay gravel, the granulated foamglass, swelling, foaming

Одной из основных физико-химических элементарных стадий, определяющих порообразование при обжиге гранул силикатного сырья, является рост газовых пузырьков [1–13]. Поскольку в соответствии с известной аналогией [14, 15] поведение скопления газовых пузырьков размером до 2,5 мм адекватно поведению твердых сферических частиц такого же размера, при построении кинетического уравнения порообразования в гранулах из глинистого сырья как в естественном составе, так и с применением добавок (органических, минеральных, комплексных органоминеральных), а также в порошках стекол разного химического состава было использовано уравнение для описания кристаллизации металлов [16]. В работе [17] это уравнение применено для определения части прореагировавшего вещества $\alpha(\tau)$ в зависимости от времени:

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp(-k\tau)^B, \quad (1)$$

где k , B – константы процесса; τ – время процесса.

Предложена методика определения коэффициентов уравнения [18].

Кинетическое уравнение порообразования в грануле при постоянной температуре, подтвержденное результатами статистической обработки опытных данных об обжиге гранул из различного минерального сырья, выведено на основании следующих положений.

В начальный момент времени обжига ($\tau = 0$) гранула имеет объем V_{\min} и включает в себя элементарные газовые пузырьки (зародыши пор) средним объемом V_0 каждый. При расширении (вспенивании или вспучивании) газового пузырька за короткий промежуток времени его объем возрастает с V_0 до V_c , причем моменты вспенивания или вспучивания разных газовых пузырьков различны и наступают случайным образом.

Пусть к времени τ после начала обжига часть элементарных газовых пузырьков увеличилась в объеме, тогда объем вспученной (вспененной) части будет равен

$$\alpha(\tau) \left(\frac{V_{\min}}{V_0} \right) V_c,$$

а невспученной (невспененной) части –

$$[1 - \alpha(\tau)] V_{\min}.$$

Объем гранулы в момент времени τ будет равен

$$V(\tau) = \alpha(\tau) \frac{V_{\min}}{V_0} \cdot V_c + [1 - \alpha(\tau)] V_{\min}.$$

Так как $\alpha(\infty) = 1$ (все элементарные газовые пузырьки в грануле вспучились), то

$$V(\infty) = \frac{V_c}{V_0} \cdot V_{\min} \quad \text{и} \quad \frac{V_c}{V_0} = \frac{V(\infty)}{V_{\min}}.$$

Поэтому можно записать

$$V(\tau) = \alpha(\tau)V(\infty) + [1 - \alpha(\tau)]V_{\min}. \quad (2)$$

Основное предположение, проверенное для различных видов минерального сырья (глин, стекол, золошлаковых остатков от сжигания твердого топлива), состоит в том, что $\alpha(\tau)$ – часть первоначального объема гранулы, вспученной (вспененной) к моменту времени τ , подчиняется уравнению (1), известному как уравнение Колмогорова – Ерофеева.

Подставив (1) в (2), получим

$$V(\tau) = (1 - \exp(-k\tau))^B \cdot V(\infty) + V_{\min} \cdot e^{-k\tau^B}$$

или

$$\frac{V(\tau) - V(\infty)}{V_{\min} - V(\infty)} = e^{-k\tau^B}. \quad (3)$$

Предположив, что масса гранулы при данной температуре обжига изменяется незначительно, окончательно получим

$$\frac{\frac{1}{\rho(\tau)} - \frac{1}{\rho_{\min}}}{\frac{1}{\rho_{\max}} - \frac{1}{\rho_{\min}}} = e^{-k\tau^B}, \quad (4)$$

где ρ – кажущаяся плотность силикатного материала; ρ_{\max} , ρ_{\min} – кажущаяся плотность соответственно исходных (до вспучивания или вспенивания) и вспученных (вспененных) гранул.

Формула (4) является кинетическим уравнением порообразования при изотермическом обжиге гранулированного минерального сырья. В процессе изотермического обжига гранул в температурном интервале 1123–1523 К, при котором происходит основное изменение (уменьшение) кажущейся плотности гранул из различных видов сырья или шихт, коэффициент корреляции равнялся 0,88–0,99. Кроме того, $B = 0,01–0,70$, что свидетельствует о сильной нелинейности процесса порообразования (вспучивания или вспенивания) в гранулах. В связи с этим важно, в каких единицах измеряется время обжига. Опытным путем установлено, что его необходимо измерять в минутах.

Выведем теперь кинетическое уравнение порообразования в гранулах при их движении в печи (вращающейся, туннельной и др.).

Пусть за некоторое время от t до $t + \Delta t$ кажущаяся плотность гранулы изменяется от $\rho(t)$ до $\rho(t + \Delta t)$, тогда уравнение (4) примет вид

$$\frac{\frac{1}{\rho(t + \Delta t)} - \frac{1}{\rho_{\min}}}{\frac{1}{\rho_{\max}} - \frac{1}{\rho_{\min}}} = e^{-k\tau^B}. \quad (5)$$

Поскольку Δt мало, используя разложение в ряд, можно записать

$$e^{-k(\tau + \Delta t / 60)^B} = e^{-k\tau^B(1 + \Delta t / 60)} = e^{-k\tau^B(1 - k\tau^{B-1}(\Delta t / 60))}.$$

Подставив τ из (4) в (5) и выполнив некоторые преобразования, получим

$$\frac{d\left(\frac{1}{\rho}\right)}{dt} = -\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{\min}}\right) \left[\frac{1}{k} \ln \frac{\frac{1}{\rho_{\max}} - \frac{1}{\rho_{\min}}}{\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{\min}}} \right]^{1 - \frac{1}{B}}. \quad (6)$$

Однако $dt = d\ell / v_M$ (ℓ – длина печи, м; v_M – скорость поступательного движения гранул в печи, м/с), поэтому окончательно получим

$$\frac{d\left(\frac{1}{\rho}\right)}{dt} = \frac{kB}{60v_M} \left[\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{\min}}\right) \frac{1}{k} \ln \frac{\frac{1}{\rho_{\max}} - \frac{1}{\rho_{\min}}}{\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{\min}}} \right]^{1-\frac{1}{B}} \quad (7)$$

Результаты дериватографического анализа и опытные данные о вспучивании гранул из глинистого сырья и вспенивании гранул, полученных из порошков стекол различного химического состава, показывают, что масса гранул изменяется только в начальных зонах печи.

При изотермическом нагреве масса гранул изменяется по уравнению (3), в котором V заменяется на массу гранулы m , а при неизомермическом нагреве в печи – по уравнению

$$\frac{dm}{d\ell} = (m - m_{\min}) \frac{kB}{60v_M} \left[\frac{1}{k} \ln \frac{m_c - m_{\min}}{m - m_{\min}} \right]^{1-\frac{1}{B}} \quad (8)$$

Кинетические уравнения процесса порообразования при обжиге гранул могут быть использованы для математического моделирования, определения оптимальных параметров обжига гранулированных шихт силикатного сырья в печах различных типов, а также при разработке автоматизированных систем управления технологическими процессами производства гранулированного пеностекла и пористых наполнителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черняк Я. Н. О расширении газовых пузырьков в жидкостях с высокой вязкостью // ЖТФ. – 1953. – Т. 29, № 10. – С. 115–121.
2. Лабунцов Д. А. Механизм роста паровых пузырьков на поверхности нагрева при кипении // ИФЖ. – 1963. – Т. 6, № 4. – С. 34–39.
3. Исследование при помощи скоростной киносъемки роста пузырьков при кипении насыщенной воды в широком диапазоне изменения давления / Д. А. Лабунцов, Б. А. Кольчугин, В. С. Головин [и др.] // ТВТ. – 1964. – Т. 2, № 3. – С. 446–453.
4. Буз М. А. Постановка и решение краевой задачи о вспучивании // Сб. тр. ВНИИстрома. – М., 1966. – № 7 (35). – С. 22–23.
5. Будников П. П., Харитонов Ф. Я. Некоторые закономерности образования пористой структуры керамических материалов при вспучивании // Строительные материалы. – 1969. – № 5. – С. 19–22.
6. Присняков В. Ф. Рост пузырей в жидкости // ИФЖ. – 1970. – Т. 18, № 5. – С. 845–855.
7. Кривонос В. Ф., Смирнов О. В. Механизм формирования твердых пен из расплавов // ЖПХ. – 1991. – Т. 64, № 8. – С. 1773–1775.
8. Давидович Д. И., Черепанов Б. С. Образование поровой структуры пенокерамических материалов, вспененных в обжиге // Техника и технология силикатов. – 1994. – Т. 1, № 1. – С. 12–16.
9. Тугоплавкие теплоизоляционные материалы, полученные способами пено- и газообразования / Е. М. Дятлова, С. А. Гайлевич, Г. Я. Миненкова [и др.] // Стекло и керамика. – 2002. – № 2. – С. 20–23.
10. Лотов В. А., Кривенкова Е. В. Кинетика процесса формирования пористой структуры пеностекла // Стекло и керамика. – 2002. – № 3. – С. 14–17.
11. Вейцман Э. В. Влияние флуктуаций на поверхностное натяжение малых капель жидкости, пузырьков газа и на их зародышеобразование // ТОХТ. – 2007. – Т. 41, № 3. – С. 327–333.
12. Власов А. С., Постников С. А. Фазовый состав микросфер для изготовления корундовой теплоизоляционной керамики // Стекло и керамика. – 2008. – № 4. – С. 22–23.
13. Кучма А. Е., Гор Г. Ю., Куни Ф. М. Стадии стационарного диффузионного роста газового пузырька в сильно пересыщенном растворе газа в жидкости // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 4. – С. 513–521.
14. Хоблер Т. Массопередача и абсорбция. – Л.: Химия, 1964. – 479 с.
15. Саттерфилд Ч. Н. Массопередача в гетерогенном катализе. – М.: Химия, 1976. – 240 с.
16. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1937. – № 3. – С. 355.
17. Ерофеев Б. В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с учетом твердых веществ // ДАН СССР. – 1946. – Т. 52, № 6. – С. 515–519.
18. Ерофеев Б. В., Соколова Н. Д. Таблицы для расчетов по топкинетическому уравнению. – Минск, 1963. – 132 с.