

СТЕКЛО

ISSN 0131-9582

И КЕРАМИКА

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

**ЗАО «СТРОМИЗМЕРИТЕЛЬ»
ПРИВЕТСТВУЕТ УЧАСТНИКОВ
10-й МЕЖДУНАРОДНОЙ ВЫСТАВКИ
«МИР СТЕКЛА-2008»**



Стром

№ 5

май 2008

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕНОСТЕКЛА

В. Е. Маневич, К. Ю. Субботин

ЗАО “Стромизмеритель” (Москва – Нижний Новгород)

Пеностекло — один из наиболее перспективных тепло- и звукоизоляционных материалов [1]. Этот материал отличается комплексом таких свойств, как низкая теплопроводность, высокая прочность, широкий температурный диапазон применения, огнестойкость, долговечность. При этом следует отметить экологическую чистоту технологии его изготовления и эксплуатации.

Технологический режим производства пеностекла характеризуется тремя основными стадиями: нагрев смеси порошка стекла и вспенивателя до температуры вспенивания — I стадия, вспенивание — II стадия и фиксация макроструктуры (точка А), отжиг блока — III стадия (см. рисунок а).

В отношении тепло- и массообменных процессов на I стадии происходит интенсивный нагрев смеси, при котором объем смеси меняется незначительно, а температура и давление воздуха в смеси растут. В конце этой стадии поверхность отдозированной в форму или на платформу смеси начинает оплавляться. На II стадии интенсивность теплообменных процессов падает, активизируются реакции окисления вспенивателя. Фиксируются формы изделий (пеностекла) с оплавлением его поверхности. На III стадии происходит медленная теплоотдача от пеностекла в окружающую среду и выдержка при определенной температуре для релаксации напряжений — отжиг.

Рассмотрим термодинамику процессов, протекающих на выделенных трех стадиях производства пеностекла (см. рисунок б).

Примем следующие допущения [2]:

процессы термодинамически обратимы;

газы, выделяющиеся в процессе вспенивания, подчиняются закону Менделеева – Клайперона, т. е. являются идеальными газами:

$$PV = nRT,$$

где P — давление, Па;

V — объем газа, м³;

n — количество вещества, моль;

R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль · К);

T — температура, К;

процессы нагрева и отжига изохорные, т. е. протекают без изменения объема газа;

процесс вспенивания изотермический, т. е. происходит без изменения температуры.

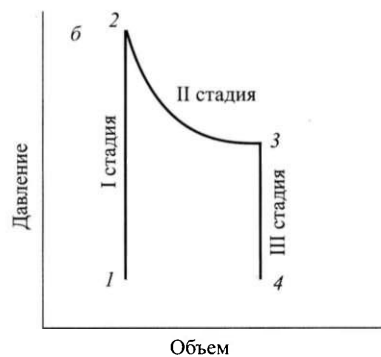
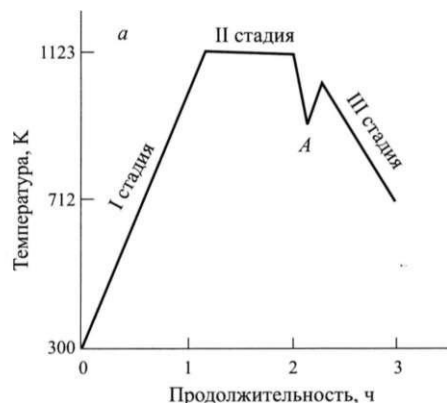
Все названные допущения вполне обоснованы для макропроцессов, протекающих при формировании пеностекла в реальных условиях.

Оценим полноту сгорания угля, состав выделяющихся газов, их объем и давление. Для этого в пространстве формы (ленты) выделим элемент массой 100 г, заполненный шихтой состава: $G_{ст} = 98,3$ г порошка стекла и $G_{угл} = 1,7$ г угля.

Термодинамически наиболее вероятны следующие реакции при использовании в качестве вспенивателя угля:



Кинетические характеристики реакций [3, 4]: энергия активации $E_1 = 1,24$ кДж/моль, $E_2 = 128$ кДж/моль; равновесные константы скорости реакции $k_{01} = 0,018 \cdot 10^6$ с⁻¹, $k_{02} = 0,1 \cdot 10^7$ с⁻¹.



Температурно-временная (а) и термодинамическая (б) характеристики процесса вспенивания

Объем образовавшегося при вспенивании стекла газа:

$$V = V_0 \sum_i c_{0i} [1 - \exp(1 - k_i t)],$$

где V_0 — количество газа, которое может выделиться при полном завершении процесса разложения угля; $V_0 = 50\%$ для газовых углей, $V_0 = 31\%$ для бурого угля;

c_{0i} — коэффициент; $\sum c_{0i} = 1$, $c_{01} = 0,15$ для реакции (1), $c_{02} = 0,85$ для реакции (2);

t — продолжительность II стадии (вспенивания); $t = 1$ ч;

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{вс}}}\right), \quad (3)$$

где k_i — константа скорости i -й реакции;

$T_{\text{вс}}$ — температура вспенивания (II стадии).

Расчет по соотношению (3) дает $V_{\text{б.у.}} = 25\%$ для бурого угля, $V_{\text{г.у.}} = 41,5\%$ для газовых углей.

Из полученных данных следует, что различные марки угля существенно различаются по объему газовой выделению при термической диссоциации. Такой же вывод можно сделать в отношении твердых карбонатов и жидких углеводородов.

Первоначально исходная шихта пеностекла содержит порошок стекла, порошок или шликер вспенивателя и захваченный ими воздух. В процессе термообработки происходит термическая диссоциация вспенивателя с образованием продуктов сгорания — реакции (1) и (2). Зарождаются мелкие пузырьки, которые интенсивно растут в объеме за счет нагрева и диффузии газов из объема шихты, частично вырываясь в печную среду и частично оставаясь в массе пеностекла. При температуре вспенивания 850°C оплавленная шихта остается очень вязкой и большие объемы газов продуктов термической диссоциации вспенивателя могут поступать из ее объема в печное пространство только под очень большим давлением.

Рассмотрим баланс масс в процессе вспенивания.

Масса углекислого газа в реакции (1):

$$G_{\text{CO}_2} = 1,7 \cdot 0,415 \cdot 0,15 = 0,106 \text{ г.}$$

Масса угарного газа в реакции (2):

$$G_{\text{CO}} = 1,7 \cdot 0,415 \cdot 0,85 = 0,600 \text{ г.}$$

Масса кислорода:

$$G_{\text{O}_2} = \frac{1,7 \cdot 32}{12} \cdot 0,415 = 0,188 \text{ г.}$$

Масса азота:

$$G_{\text{N}_2} = 0,282 \frac{79}{21} = 7,07 \text{ г.}$$

Массы O_2 , C , N_2 , CO и CO_2 составляют соответственно $M_{\text{O}_2} = 32$, $M_{\text{C}} = 12$, $M_{\text{N}_2} = 28$, $M_{\text{CO}} = 28$ и $M_{\text{CO}_2} = 44$. Соотношение содержания азота и кислорода в воздухе равно $79 : 21$.

Коэффициенты аддитивности массы продуктов сгорания углерода:

$$m_{\text{CO}} = \frac{G_{\text{CO}}}{G_{\text{CO}} + G_{\text{CO}_2} + G_{\text{N}_2}} = 0,077;$$

$$m_{\text{CO}_2} = 0,014; \quad m_{\text{N}_2} = 0,909.$$

Удельная газовая постоянная для продуктов горения:

$$R_r = R_{\text{yи}} \left(\frac{m_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} + \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} \right) = 279,84 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)}.$$

Объем шихты образца:

$$V_{\text{ш}} = \frac{G_{\text{ш}}}{d_{\text{ш}}} = 71,4 \text{ см}^3,$$

где $d_{\text{ш}}$ — плотность шихты; $d_{\text{ш}} = 1,4 \text{ г/см}^3$.

В том числе объем порошка стекла $98,3/2,5 = 39,3 \text{ см}^3$.

Объем угля:

$$V_y = 1,7/1,5 = 1,1 \text{ см}^3.$$

Объем воздуха:

$$V_{\text{вз}} = 71,4 - 39,3 - 1,1 = 31 \text{ см}^3.$$

Масса пеностекла при использовании газовых углей как вспенивателя, которые, как показано выше, сгорают на $41,5\%$:

$$G_{\text{пс}} = G_{\text{с}} + G_y - G_{\text{сг.у.}} = 99,17 \text{ г,}$$

где $G_{\text{пс}}$, $G_{\text{с}}$, G_y и $G_{\text{сг.у.}}$ — масса пеностекла, стекла, углерода и сгоревшего углерода соответственно.

Объем пеностекла:

$$V_{\text{пс}} = \frac{G_{\text{пс}}}{d_{\text{пс}}} = 620,56 \text{ см}^3,$$

где $d_{\text{пс}}$ — плотность пеностекла; $d_{\text{пс}} = 0,16 \text{ г/см}^3$.

Объем газовой фазы в пеностекле:

$$V_r = V_{\text{пс}} - V_{\text{с}} - (V_y - V_{\text{сг.у.}}) = 521,27 \text{ см}^3.$$

Исходя из уравнения идеального газа:

$$G_r = \frac{PV_r}{R_r T} = 0,621 \text{ г,}$$

находим массу газов G_r в образце вспененного стекла (давление $P = 1 \text{ атм}$ (104 кгс/см^2), температура $T = 300 \text{ К}$).

В течение II стадии процесса вспенивания (см. рисунок) температура образца не меняется:

$$\frac{P_2 V_2}{T_2} = G_3 R_3, \quad (4)$$

где $V_2 = V_1$, т. е. объем продуктов горения равен объему вытесненного ими воздуха;

T_2 — температура вспенивания; $T_2 = 1123$ К;

$G_3 = G_r$;

$R_3 = R_r$.

Давление газов в пеностекле в точке начала вспенивания (точка 2 на рисунке б) оценим по соотношению (4):

$$P_2 = \frac{G_r R_r T}{V_2} = 62,95 \text{ атм.}$$

Поскольку процесс отжига (III стадия) изохорный, т. е. $V = \text{const}$, $P_3 T_3 = P_4 T_4$, то в конце отжига температура $T_4 = 300$ °С и давление P_4 равно 1 атм.

Значит в начале отжига $P_3 = 3,74$ атм, т. е. снижает относительно давления вспенивания почти в 20 раз.

Радиус пузырьков газа можно рассчитать исходя из соотношения:

$$P_{ст} = P_r - \frac{2\sigma}{r} - \frac{4Mv_{ст}}{r},$$

где $P_{ст}$ — давление в пеностекле;

P_r — давление в газовой фазе, образовавшейся при термическом разложении угля;

σ — поверхностное натяжение; $\sigma = 40 \cdot 10^{-2}$ Н/м;

$v_{ст}$ — скорость стекла; $v_{ст} = 0$;

r — радиус пузырька.

Тогда при $P_{ст} = 1$ атм, $P_r = 62,95$ атм радиус пузырька, зарождающего в конце I стадии, составляет примерно $2,2 \cdot 10^{-2}$ мм. Далее пузырек растет, и в конце II стадии общее количество выделившегося газа определяется из следующих соображений:

$$P_3 V_3 = P_2 V_2; \quad V_3 = 5232 \text{ см}^3,$$

т. е. часть этих газов уходит в атмосферу печи вспенивания.

Рассмотрим баланс теплоты в процессе вспенивания [5].

Теплота реакций (1) и (2), рассчитанная на 1 кг сгоревшего углерода, соответственно равна 28604,2 и 4923,7 кДж/кг (6832 и 1176 ккал/кг). В сумме выделение теплоты 33527,9 кДж/кг (8008 ккал/кг).

На $1,7 \cdot 0,415 = 0,71$ г сгоревшего углерода выделяется 23,9 кДж (5,7 ккал) теплоты.

Энтальпия продуктов горения:

$$\begin{aligned} G_r c_r &= G_{N_2} c_{N_2} + G_{CO_2} c_{CO_2} + G_{CO} c_{CO} = \\ &= 1,93 \text{ кДж/К (0,46 ккал/К)}, \end{aligned}$$

где c — теплоемкость.

Количество теплоты на нагрев всех компонентов на I стадии:

$$\begin{aligned} Q &= [G_c c_c + (G_y - G_{сгy}) c_y + G_r c_r] (T_1 - T_3) = \\ &= 87,9 \text{ кДж (21 ккал)}. \end{aligned}$$

Таким образом, при сгорании угля вносится только $(5,7 + 0,46)/21 = 0,29$ теплоты (29 %), необходимой для вспенивания. Это наводит на мысль о том, что надо искать вспениватели, которые дают больший тепловой эффект, например термитные смеси.

Рассмотрение механизма вспенивания стекла позволяет сделать некоторые практические выводы.

Угли не являются достаточно эффективными вспенивателями. Сгорает с выделением газов 20–40 % вводимого угля. Более интенсивными вспенивателями могут быть жидкие углеводороды. Учитывая высокую скорость и полноту их сгорания, необходимо использовать их вместе с модификаторами, оказывающими тормозящий эффект на скорость реакции горения.

При термическом разложении угли вносят незначительный вклад в расход теплоты на вспенивание. При этом, однако, развивается значительное давление газовой фазы, которое дает возможность преодолеть силы поверхностного натяжения стекла, вязкого при температуре его вспенивания.

Можно ожидать интересных результатов при использовании в качестве вспенивателя термитных смесей, которые имеют высокую полноту сгорания, способствуют интенсивному образованию пузырей и высокому давлению в них, а также дают значительный тепловой эффект реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маневич В. Е., Субботин К. Ю. Пеностекло и проблемы энергосбережения // Стекло и керамика. — 2008. — № 4. — С. 3–6.
2. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. — М.: Стройиздат, 1965. — 351 с.
3. Агроскин А. А., Глейбман В. Б. Теплофизика твердого топлива. — М.: Недра, 1980. — 255 с.
4. Фальбе Ю. Химические вещества из угля. — М.: Химия, 1980. — 613 с.
5. Термические основы формирования стекла / Л. С. Эйгенсон, Т. И. Белобородова, Б. И. Борисов, Е. Г. Фролова — М.: Стройиздат, 1959. — 268 с.