

УДК 678. 652.; 66.022.32.

## КИНЕТИКА ПОРИЗАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Рымар Т. Э., Крючкова Е. Ю.

## KINETICS OF PORIZATION OF GRANULAR MATERIAL BASED ON LIQUID GLASS AND MINERAL FILLER

Rymar T., Kryuchkova E.

*Представлены результаты исследования поризации гранулированного материала на основе неорганического полимера – жидкого стекла и минерального наполнителя – доломитовой муки. Поризация проводилась двумя способами нагрева – посредством нагрева в сушильном шкафу и нагрева в СВЧ-печи. В ходе исследования измерялись различные параметры процесса, на основе которых проводились расчеты коэффициента вспучивания, параметра степени перестройки структуры, энергии активации процесса вспучивания.*

*Ключевые слова: жидкое стекло, композиция, поризация, энергия активации.*

**1. Введение.** Современный рынок испытывает дефицит неорганических теплоизоляционных материалов с жесткой ячеистой структурой и высокими физико-механическими показателями, среди которых не последнее место занимает негорючесть. Большинство производимых теплоизоляционных материалов имеет органическую природу, что представляет собой опасность при эксплуатации данных материалов в среде высоких температур. Применение в качестве сырья для последующего производства теплоизоляции жидкого стекла является перспективным благодаря негорючим свойствам последнего. В сочетании с минеральными наполнителями и добавками жидкое стекло может применяться в виде гранул, которые можно вспучить с помощью высоких температур. Однако проблемным остается вопрос способа вспучивания (поризации) таких гранул. В статье будут рассматриваться два вида вспучивания гранул – в сушильном шкафу с помощью конвективного нагрева и в СВЧ-печи с помощью микроволнового излучения.

Целью данной работы является изучение эффективности каждого из видов нагрева. Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Провести эксперименты в сушильном шкафу и СВЧ-печи.
- На основании полученных данных провести необходимые расчеты: коэффициента вспучивания гранул; параметра степени перестройки структуры материала; энергии активации процесса вспучивания.

### 2. Изложение основных материалов.

Гранулированный материал изготавливали пропуская жидкостекляную композицию (ЖСК) сквозь фильтровую пластину с диаметром отверстий 2,5 мм. В состав композиции входит натриевое жидкое стекло и доломитовая мука.

Полученные гранулы выдерживались в среде отверждающего раствора в течение 30-40 минут. Затем они извлекались, подвергались сушке на воздухе в течение суток и вспучивались:

- 1) в сушильном шкафу при разных температурах;
- 2) в СВЧ-печи при разных мощностях.

В процессе вспучивания измерялись температура воздушной среды, время вспучивания, объем гранул.

### • Результаты исследований.

Обработку данных проводим с помощью уравнения [1]:

$$\alpha_n = 1 - e^{-k \cdot \ln \tau} \cdot e \quad (1)$$

$$\text{или} \quad \ln(1 - \alpha_n) = -k \ln \tau + b \quad (2)$$

Степень перестройки структуры ( $\alpha_n$ ) материала можно определить по соотношению

$$\alpha_n = (1/n_i - 1)/(1/n_i) \quad (3)$$

где  $1/n_i$  – способность к вспучиванию материала в процессе или в конце влияния на дисперсную систему:

$$\frac{1}{n_i} = \frac{V_2}{V_1} \quad (4)$$

где:  $V_2$  и  $V_1$  – объем системы в конечном и начальном состояниях, см<sup>3</sup>.

Для начала необходимо рассчитать коэффициент вспучивания  $\frac{1}{n_i}$  и степень

перестройки структуры  $\alpha_n$  гранулированного вспученного образца после каждой минуты вспучивания.

Результаты расчетов коэффициента вспучивания и параметра степени перестройки структуры  $\alpha_n$  для гранулированного материала, полученного вспучиванием в СВЧ-печи, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчета коэффициента вспучивания и параметра структурообразования  $\alpha_n$  в печи СВЧ

Мощность и температура	Время вспучивания, мин	Показатели	
		Коэффициент вспучивания	Параметр степени перестройки структуры
170 Вт, 100°C	1	1,21	0,173
	2	1,31	0,236
	3	1,61	0,379
	4	2,2	0,545
	5	2,34	0,572
	6	2,36	0,576
	7	2,36	0,576
470 Вт, 180°C	1	2,16	0,537
	2	2,31	0,567
	3	2,36	0,576
	4	2,45	0,592
	5	2,5	0,6
	6	2,54	0,61
	7	2,54	0,61
600 Вт, 200°C	1	2,44	0,59
	2	2,6	0,615
	3	2,81	0,644
	4	3	0,667
	5	3	0,667
	6	3	0,667
	7	3	0,667

На рис.1 представлен график зависимости  $\alpha_n=f(t)$  при мощностях 170 Вт, 470 Вт и 600 Вт.

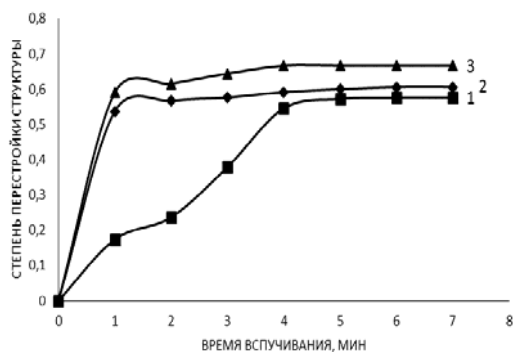


Рис. 1. Зависимость параметра степени перестройки структуры  $\alpha_n$  от длительности вспучивания при различных мощностях: 1 – 170 Вт, 2 – 470 Вт, 3 – 600 Вт

Параметр степени перестройки структуры  $\alpha_n$  выбирается в точке, в которой достигается постоянное значение массы образца.

Из графика зависимости видно, что чем большим значением параметра  $\alpha_n$  характеризуется переход системы из начального состояния в конечное, тем интенсивнее протекают процессы поризации данной системы и перестройки структуры материала. И самым высоким значением параметра степени перестройки структуры обладает теплоизоляционный гранулированный материал при вспучивании в печи СВЧ при мощности 600 Вт и составляет на 5-ой минуте 0,667.

На основе кинетических данных построили графическую зависимость в координатах  $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln \tau)$ . Характерная зависимость приведена на рис. 2.

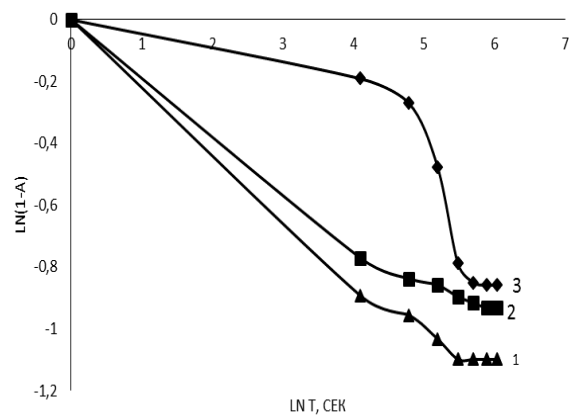


Рис. 2. Характерная зависимость  $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln \tau)$  при вспучивании гранул в печи СВЧ при различных мощностях: 1 – 170 Вт, 2 – 470 Вт, 3 – 600 Вт

Скорость поризации оценивалась по степени перестройки структуры  $\alpha_n$  во времени на двух участках. На первом этапе происходит удаление свободной и адсорбционной воды. Установлено, что этот процесс характеризуется более высокими скоростями, чем скорость второго этапа, где по диффузионному механизму удаляются остатки хемосорбционной влаги, а также газообразных продуктов деструкции добавок и наполнителей.

Для теплоизоляционных гранулированных материалов энергия активации  $E_n$  рассчитывалась при двух значениях  $\alpha_n$ . Выбор двух значений  $\alpha_n$  обусловлен наличием двух прямых участков с различными механизмами поризации, а соответственно и различными значениями  $E_n$ .

Мнимую энергию активации процесса поризации всех ЖСК определяли по формуле:

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (5)$$

где  $E_n$  – кажущаяся энергия активации процесса, кДж/моль;

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

$\tau_1, \tau_2$  – время достижения параметра  $\alpha_n$  при температурах  $T_1, T_2$ ;

Первый участок:  $\alpha_n = 0,537$  – она отвечает максимальной скорости протекания процесса вспучивания. При 470 Вт параметр степени перестройки структуры  $\alpha_n$  достигает своего значения через минуту вспучивания, а при 600 Вт – через 0,9 мин.

$T_1 = 180 + 273 = 453$  К – соответствует мощности 470 Вт.

$T_2 = 200 + 273 = 473$  К – соответствует мощности 600 Вт.

$\tau_1 = 1$  мин,  $\tau_2 = 0,9$  мин.

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31(\ln 1 - \ln 0,9)}{\frac{1}{458} - \frac{1}{478}} = 9,38$$

кДж/моль

Второй участок выбираем, когда параметр степени перестройки структуры выходит на постоянное значение:  $\alpha_n = 0,61$ . При 470 Вт параметр степени перестройки структуры  $\alpha_n$  достигает постоянного значения через 6 минут вспучивания, а при 600 Вт – уже через 2 минуты.

$T_1 = 180 + 273 = 453$  К – соответствует мощности 470 Вт.

$T_2 = 200 + 273 = 473$  К – соответствует мощности 600 Вт.

$\tau_1 = 6$  мин,  $\tau_2 = 2$  мин.

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31(\ln 6 - \ln 2)}{\frac{1}{458} - \frac{1}{478}} = 97,8$$

кДж/моль

Интервал значений  $E_n$  до 35 кДж/моль на первом участке характеризует процесс, сопровождающийся разрывом водородных связей в жидком стекле, а при значениях  $E_n > 35-40$  кДж/моль на втором участке характеризует развитие процесса вязкого течения при поризации системы. Небольшое значение  $E_n$  на первой стадии поризации обусловлено участием в процессе поризации гранулированного материала значительного количества газовой фазы (пары воды). В чистом жидком стекле вода входит в его полимерную структуру, и вся влага системы удаляется более равномерно, тогда как введение газообразователей и наполнителей в состав ЖСК приводит к частичному разложению жидкого стекла с выделением кремнегеля и переходом воды из адсорбционного и хемосорбционного состояний в свободное состояние. Этим явлением можно объяснить наличие двух участков с различными значениями  $E_n$ .

Результаты расчетов коэффициента вспучивания и параметра степени перестройки структуры  $\alpha_n$  для гранулированного материала, вспученного в сушильном шкафу, приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Расчет коэффициента вспучивания и параметра степени перестройки структуры в сушильном шкафу**

Температура, °C	Время вспучивания, мин	Показатели	
		Коэффициент вспучивания	Параметр степени перестройки структуры
180	0	0	0
	1	1,02	0,02
	2	1,408	0,29
	3	1,673	0,402
	4	1,918	0,479
	5	2	0,5
	6	2,102	0,524
	7	2,204	0,55
	8	2,265	0,56
	9	2,35	0,57
	10	2,43	0,588
	11	2,51	0,6
	12	2,61	0,617
	13	2,67	0,626
	14	2,816	0,645
15	2,816	0,645	
200	0	0	0
	1	1,18	0,155
	2	2,02	0,505
	3	2,163	0,54
	4	2,35	0,57
	5	2,51	0,601
	6	2,57	0,611
	7	2,63	0,62
	8	2,69	0,628
	9	2,81	0,645
10	2,81	0,645	

При вспучивании гранулированных образцов в сушильном шкафу при  $T = 180^\circ\text{C}$  и  $T = 200^\circ\text{C}$ , (при  $100^\circ\text{C}$  вспучивание не происходит) постоянное значение параметра  $\alpha_n$  достигается на 15-ой и 10-ой минутах вспучивания и равно 0,645 соответственно.

На рис. 3 приведена зависимость параметра степени перестройки структуры от температуры вспучивания в сушильном шкафу.

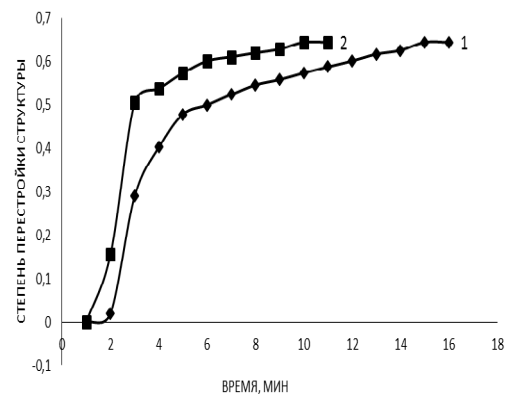


Рис. 3. Зависимость параметра степени перестройки структуры от времени вспучивания  $\alpha_n = f(\tau)$  при температурах: 1 –  $180^\circ\text{C}$ ; 2 –  $200^\circ\text{C}$

Из данного рисунка следует, что, чем большим значением параметра  $\alpha_n$  характеризуется переход системы из начального состояния в конечное, тем интенсивнее протекают процессы поризации данной системы и перестройки структуры материала. И наибольшее значение параметра степени перестройки структуры имеет теплоизоляционный гранулированный материал при вспучивании в сушильном шкафу при  $T = 200^\circ\text{C}$  течение 10 мин и составляет 0,645.

Как и в первом случае, скорость поризации оценивалась по степени перестройки структуры  $\alpha_n$  во времени на двух участках.

На основе кинетических данных построили графическую зависимость в координатах  $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln\tau)$ . Характерная зависимость приведена на рис. 4.

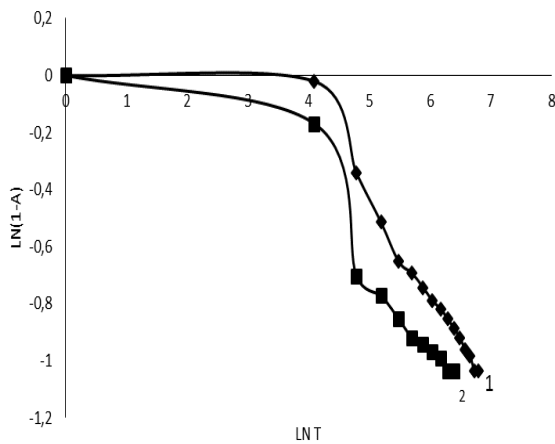


Рис. 4. Характерная зависимость в координатах  $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln\tau)$  при вспучивании в сушильном шкафу при температурах: 1 –  $180^\circ\text{C}$ ; 2 –  $200^\circ\text{C}$

Первый участок:  $\alpha_n = 0,479$  – соответствует максимальной скорости протекания процесса вспучивания.

При  $T=180^\circ\text{C}$  параметр степени перестройки структуры  $\alpha_n$  достигает своего значения через 4 минуты вспучивания, а при  $T=200^\circ\text{C}$  – через 1,89 мин.

$$T_1 = 180 + 273 = 453 \text{ K}$$

$$T_2 = 200 + 273 = 473 \text{ K}$$

$$\tau_1 = 4 \text{ мин}, \tau_2 = 1,89 \text{ мин.}$$

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31(\ln 4 - \ln 1,89)}{\frac{1}{458} - \frac{1}{478}} = 3,14$$

кДж/моль

Константа скорости процесса вспучивания гранулированного материала в сушильном шкафу при  $T=200^\circ\text{C}$ :

$$K = -\left(\frac{\ln(1-\alpha_n)-b}{\ln \tau}\right) = -\left(\frac{\ln(1-0,479)-3,5}{\ln 113,4}\right) = 0,88 \text{сек}^{-1}$$

Можно сделать вывод, что скорость процесса вспучивания гранулированного образца в сушильном шкафу при  $T=200^\circ\text{C}$  больше, чем при  $T=180^\circ\text{C}$  для первого участка.

Второй участок выбираем, когда параметр степени перестройки структуры выходит на постоянное значение  $\alpha_n = 0,645$ .

При  $T=180^\circ\text{C}$  параметр степени перестройки структуры  $\alpha_n$  достигает постоянного значения через 14 минут вспучивания, а при  $T=200^\circ\text{C}$  – уже через 4 минуты.

$$T_1 = 180 + 273 = 453 \text{ K}$$

$$T_2 = 200 + 273 = 473 \text{ K}$$

$$\tau_1 = 14 \text{ мин}, \tau_2 = 4 \text{ мин}$$

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31(\ln 14 - \ln 4)}{\frac{1}{458} - \frac{1}{478}} = 8,39$$

кДж/моль

Константа скорости процесса вспучивания гранулированного материала в сушильном шкафу при  $T=180^\circ\text{C}$ :

$$K = -\left(\frac{\ln(1-\alpha_n)-b}{\ln \tau}\right) = -\left(\frac{\ln(1-0,654)-3,5}{\ln 240}\right) = 0,79 \text{сек}^{-1}$$

Для второго участка на графике константа скорости процесса вспучивания гранулированного образца в сушильном шкафу при  $T=200^\circ\text{C}$  больше, чем при  $T=180^\circ\text{C}$ .

**4. Выводы.** Сравнивая процессы вспучивания в печи СВЧ и в сушильном шкафу (при условии одинаковых температур), можно сделать следующий вывод: значения энергии активации процесса вспучивания в печи СВЧ на обоих этапах намного превышают значения энергии активации процесса вспучивания в сушильном шкафу. Максимальное значение соответствует второму этапу процесса вспучивания гранулированных образцов в печи СВЧ, то есть процесс вспучивания гораздо быстрее протекает в печи СВЧ.

**Л и т е р а т у р а**

1. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций / В. А. Лотов, В. А. Кутугин. [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://portal.tpu.ru/SHARED/k/KUTUGIN/Trydi/Tab1/GC\\_2008.pdf](http://portal.tpu.ru/SHARED/k/KUTUGIN/Trydi/Tab1/GC_2008.pdf)

**R e f e r e n c e s**

1. Phormirovanie poristoy struktury penosilikatov na osnove jidkostekolnih kompozicij / V.A. Lotov, V.A. Kutugin. [Jelektronnyj resurs] – Rezhim dostupa: [http://portal.tpu.ru/SHARED/k/KUTUGIN/Trydi/Tab1/GC\\_2008.pdf](http://portal.tpu.ru/SHARED/k/KUTUGIN/Trydi/Tab1/GC_2008.pdf)

**Римар Т. Е., Крючкова К. Ю. Кінетика поризації гранульованого матеріалу на основі рідкого скла і мінеральних наповнювачів**

*Представлені результати дослідження поризації гранульованого матеріалу на основі неорганічного полімеру - рідкого скла і мінерального наповнювача - доломітового борошна. Поризація проводилась двома способами нагріву - за допомогою нагрівання в сушильній шафі і нагріву в СВЧ-печі. В ході дослідження вимірювалися різні параметри процесу, на основі яких проводились розрахунки коефіцієнта спучування,*

параметра ступеня перебудови структури, енергії активації процесу спучування.

**Ключові слова:** рідке скло, композиція, поризація, енергія активації

**Rymar T., Kryuchkova E. Kinetics of porization of granular materials based on liquid glass and mineral filler**

*The article presents the results of a study porization granular material based on inorganic polymer - liquid glass and mineral filler - dolomite. Porization was conducted in two ways of heating - by heating in an oven and heated in a microwave oven. In the study were measured various parameters of the process on which the calculations of swelling coefficient, a parameter power restructuring, the activation energy of the process of swelling were made. Based on the charts and kinetic calculations results, it was concluded that a more appropriate manner swelling granules is bulging in a microwave oven.*

**Keywords:** water glass, composition, porization, activation energy.

**Римар Тетяна Ернстівна** - к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) [tania\\_19\\_07@rambler.ru](mailto:tania_19_07@rambler.ru)

**Крючкова Катерина Юрївна** - аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) [dexy2009@yandex.ru](mailto:dexy2009@yandex.ru)

*Рецензент:* **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Статья подана 02.10.2014