

Таблиця 2 – Довжина заповненого прутка пруткової пробі при різних температурах підігрівання форми

Температура заливання / форми, °С	Діаметр поперечного перерізу прутка, мм					Сумарний об'єм, см ³
	3	4	5	6	7	
1130/500	65	65	135	155	200	16,00
1180/500	50	80	140	150	200	16,04
1230/500	30	60	155	165	185	15,80
1130/600	80	100	140	180	200	17,35
1180/600	80	110	150	170	200	17,39
1230/600	85	110	160	170	200	17,60
1130/700	30	200	195	200	200	19,90
1180/700	105	160	200	200	200	20,02
1230/700	125	160	200	200	200	20,16

Солоненко Л.І., Реп'ях С.І.

(УДУНТ, м. Дніпро)

УЯВНА ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ РІДКОГО СКЛА НА ПЛАКОВАНОМУ ПІСКУ В ПАРО-МІКРОХВИЛЬОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

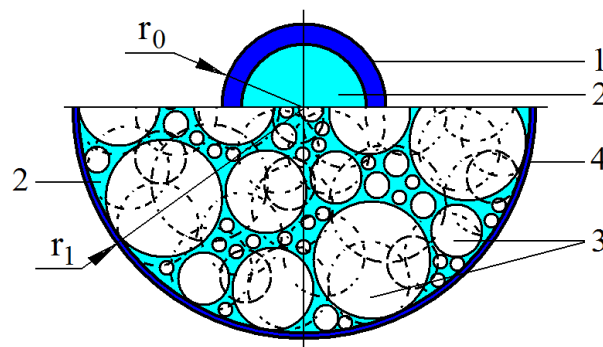
E-mail: solonenkoli14@gmail.com

В процесі поризації (спінювання) рідкого скла (РС) шляхом нагрівання пороутворюючою речовиною є його вода. Окрім відповідної температури та наявності води необхідною умовою проходження поризації також є знаходження РС в піропластичному стані. Тобто, при певному вмісті води у РС температура початку його дегідратації T_d повинна перевищувати температуру його склування T_g [1].

За даними [2, 3] найбільш інтенсивне утворення пор у РС при його поризації проходить при температурі 120...250 °С – в період знаходження РС в піропласти-

чному стані та найбільш інтенсивного виділення з нього вільної та адсорбційної води. При цьому, як зазначає Кудяков А.І. і Свергунова Н.А., дані закономірності притаманні всім РС і не залежать від їх силікатного модуля [4]. В той же час, за даними Григор'єва П.М. і Матвєєва М.А., основна кількість вільної та адсорбційної води при нагріванні РС з силікатним модулем 3,0 видаляється при температурі 130...150 °С [5]. За даними Генералова Б.В. із співробітниками, вода з РС (силікатний модуль 2,5...3,0) з твердими наповнювачами виділяється при температурі 120...350 °С [6], а за даними І.В. Рижкова і В.С. Толстого [7] поризація РС практично повністю завершується при температурі 200...250 °С і не залежить від величини його силікатного модуля. Хімічно пов'язана вода з гідросилікатів при поризації РС видаляється при температурі 600...800 °С, після чого завершується його аніонна поліконденсація [8].

На думку Кудякова А.І., Свергунова Н.А. та Іванова М.Ю., представляючи у вихідному стані РС у вигляді гранули із затверділою оболонкою кремнегелю на поверхні, поризація РС при його нагріванні проходить у два етапи за механізмом, принципова схема якого представлена на рис. 1 [9].



- 1 – оболонка з кремнегелю вихідної (формованої) гранули;
- 2 – в'язкопластичне РС; 3 – пори; 4 – оболонка поризованої гранули

Рис. 1. Принципова схема рідкоскляної гранули до та наприкінці поризації

Відповідно до уявлень авторів роботи [9], у вихідному стані гранула РС 1 (див. рис. 1) має радіус r_0 і являє собою капсулу в'язкопластичного РС, зовнішня

оболонка якої – щільний кремнегель, що виник у результаті хімічної взаємодії поверхні краплі РС з вуглекислим газом повітря.

На першому етапі поризації при нагріванні від зовнішнього джерела тепла кремнегель у зовнішній оболонці 2 розм'якшується і при температурі 100 °С переходить у в'язкопластичний стан (див. рис. 1). На другому етапі з підвищенням температури у глибинних шарах гранули РС вода переходить у пару, що підвищує газовий тиск в гранулі і призводить до її розширення до радіусу r_1 . При цьому її малопроникла для водяної пари зовнішня оболонка, придбавши пластичність, розтягується, РС під оболонкою у міру зневоднення переходить з в'язкопластичного у піропластичний стан, а внутрішня порожнина гранули стає наповненою порами 3.

За даними Кутугіна В.О. [10] процес поризації в частково дегідратованому РС, який наповнений компонентами (РСК) – технологічними домішками, складається з трьох етапів, тривалість протікання яких залежить від виду та кількості води у матеріалі, що поризують.

Відповідно до даних роботи [10] на першому етапі поризації проходить нагрівання РСК до 100...120 °С, частковий перехід РСК в псевдопіропластичний стан з деяким збільшенням його в об'ємі.

Другий етап проходить при 130...150 °С і супроводжується не тільки інтенсивним виділенням вільної та адсорбційної води, а й поризацією РСК.

Третій етап поризації РСК проходить при температурах понад 150 °С і супроводжується видаленням хімічно зв'язаної (конституційної) води, залишковою перебудовою структури РСК і завершенням фізико-хімічних процесів, що проходять в ньому.

Механізм поризації оцінюють за величиною уявної енергії активації (E_{II}) цього процесу. Зокрема, за даними [10], в інтервалі 100...120 °С величина E_{II} складає 15...30 кДж/моль (для чистого РС $E_{II} = 24,57$ кДж/моль), що відповідає рівню енергії, яка витрачається на розрив водневих зв'язків в РС. При температурі 120...400 °С величина $E_{II} = 40...100$ кДж/моль і притаманна механізму в'язкої течії

РС. Для чистого РС при температурі більше 120 °С величина складає $E_{II} = 36,25$ кДж/моль.

Для визначення величини E_{II} використовують метод ізоординатних перерізів, де в якості залежної змінної в кінетичних дослідженнях процесу поризації використовувався параметр a_{II} – ступінь перебудови структури РС [10, 11]. Тобто, на основі кінетичних даних процесу поризації будують графічні залежності $\ln(1-a_{II}) = f(\ln \tau)$, де τ – час досягнення в структурі РС заданої величини a_{II} , і для прямих ділянок графічних залежностей, при заданому a_{II} , розраховують E_{II} за формулою, кДж/моль [10, 12]:

$$E_{II} = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (1)$$

де R – універсальна газова постійна, $R=8,314$ Дж/(моль·К); T_1, T_2 – початкова та кінцева температура системи відповідно, К; τ_1, τ_2 – час досягнення $a_{II} = 0,8$ при температурі T_1, T_2 відповідно, с.

Зокрема, за даними Римар Т.Э., процес поризації РСК з використанням H_2O_2 під дією мікрохвильового випромінювання характеризується двома значеннями уявної енергії активації, а саме 27,64 кДж/моль (при 100...105 °С), що відповідає енергії розриву водневих зв'язків та інтенсивній поризації РСК за рахунок випаровування води та розкладання газоутворювача (H_2O_2), і 116,98 кДж/моль (при 115...120 °С), що вказує на переважання механізму в'язкої течії під час подальшої поризації РСК [12].

В даний час дані про питому енергію активації поризації РС піщано-рідкоскляної суміші, структурованої за ПМЗ-процесом відсутні. Для визначення E_{II} кварцового піску, плакованого 3% (за масою) натрієвим РС, що містить після сушіння мікрохвильовим випромінюванням менше 0,1% (за масою) гідратної води, від тривалості його обробки мікрохвильовим випромінюванням з 0,5% водяного заряду використали залежності, що представлені на рис. 2 з роботи [13].

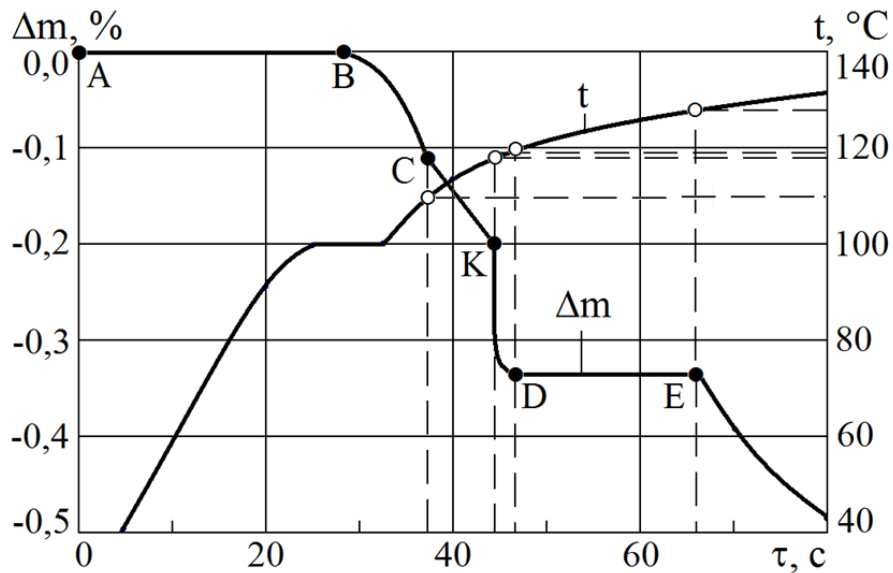


Рис. 2. Відносна зміна маси і температури наважки кварцового піску, плакованого 3% РС, та 0,5% водяного заряду від тривалості його обробки в мікрохвильовому випромінюванні

З аналізу залежностей на рис. 2 витікає, що під час структування піщано-рідкоскляної суміші за ПМЗ-процесом існує три етапи виділення води. На етапі А-В проходить нагрівання та випаровування вільної води з водяного заряду без значних змін в структурі РС суміші. На етапі С-К з РС виділяється гідратна вода, що слабо хімічно пов'язана з силікатом натрію, а на етапі D-E – вода, що має сильний хімічний зв'язок з силікатом натрію.

Оскільки для визначення величин E_{II} замість графічної залежності $\ln(1-a_{II})=f(\ln \tau)$ використовували кінетичні залежності $\Delta m=f(\tau)$ та $t=f(\tau)$, що приведені на рис. 2, формулу (1) записали у вигляді:

$$E_{II} = -\frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (2)$$

Виходячи з викладеного, а також з даних на рис. 2 розраховали величини E_{II} за формулою (2) для етапів С-К та D-E, які приведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Вихідні дані та результати розрахунків E_{II}

Етап	$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	$T_1, \text{К}$	$T_2, \text{К}$	$E_{II}, \text{кДж/моль}$
С-К	37	44	382	391	23,91
D-E	47	66	392	401	49,30

Як витікає з даних табл. 1, поризація, та відповідно, перенос РС в складі піщано-рідкоскляної суміші, що структурують за ПМЗ-процесом, проходить за двома механізмами. Відповідно до рис. 2 на етапі С-К (при 109...118 °С) перенос РС в капілярних каналах піщано-рідкоскляної суміші проходить шляхом його поризації, що виникає за рахунок інтенсивного випаровування з нього води. На етапі D-E (при 119...128 °С) перенос РС проходить шляхом його в'язкої течії, що, мабуть, і забезпечує адресне перенесення РС в області міжзеренних контактів під час структурування суміші за ПМЗ-процесом.

Література:

1. Малявский Н.И. Щелочно-силикатные утеплители – химические основы производства // *Российский химический журнал*, 2003. – № 4. – С. 39–45.
2. Кудяков А.И., Зиновьев А.А., Дворянинова Н.В. Морозостойкие кладочные растворы пониженной плотности с добавками микрокремнезема и омыленного талового пека // *Вестник ТГАСУ*. 2008. – № 4. – С. 99–105.
3. Торубриев Б.Д. Строительные материалы на основе силикатнатриевых композиций. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
4. Кудяков А.И., Свергунова Н.А. Исследование процесса получения зернистого теплоизоляционного материала на основе высокомолекулярной жидкостекольной композиции из микрокремнезема // *Вестник ТГАСУ*. 2008. – № 1. – С. 130–137.
5. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло: получение, свойства и применение. – М.: Промстройиздат, 1956. – 443 с.

6. Генеролав Б.В., Крифукс О.В., Малявский Н.И. Бисипор – новый эффективный минеральный утеплитель // *Строительные материалы*. 1999. – №1. – С.7–8.
7. Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1975. – 136 с.
8. Лазарев А.Н. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. – М.: Наука, 1965. – 233 с.
9. Кудяков А.И., Свергунова Н.А, Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: монография / Под ред. А.И. Кудякова. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2010. – 204 с.
10. Кутугин В.А. Управление процессами термической поризации жидкостекольных композиций при получении теплоизоляционных материалов: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: Томск, 2008. – 25 с.
11. Лотов В.А., Кутугин В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем: учеб. пособ. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 202 с.
12. Рымар Т.Э. Исследования структуры теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла в зависимости от количества газообразующего агента // *Вчені записки ТНУ ім. В.І. Вернадського. Серія: технічні науки. Хімічні технології*, 2018. – Т. 29 (68). – Ч. 2. – № 6. – С.77–81.
13. Solonenko L.I., Repiakh S.I., Uzlov K.I., Mamuzich I., Kimstach T.V. Kinetics of quartz sand and its mixtures drying by microwave radiation // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2021. – № 1. – P.68–77.