

Двухстадийный способ производства

Для более детального изучения влияния условий вспенивания пеностекла на его свойства и общие показатели работы технологических линий были исследованы температурные поля туннельных печей различного типа в наиболее характерных сечениях.

Достаточно высокая изотермия по сечению канала печи (в области расположения форм) обнаружена в туннельных печах с одноярусной садкой форм (рис. 1.2). Максимальный градиент температуры по ширине печи у крышек форм (между точками 4 и 5) не превышает $\pm 7^\circ\text{C}$. Поскольку печь оснащена системой регулирующих устройств для подачи теплоносителя в рабочий канал, то температурный градиент между

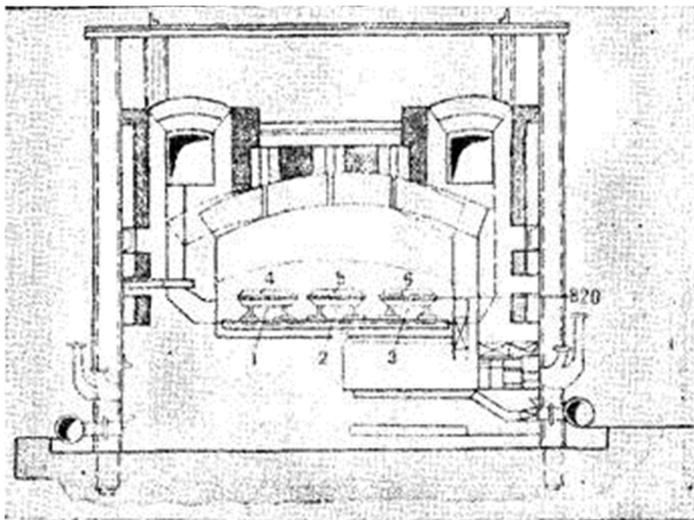
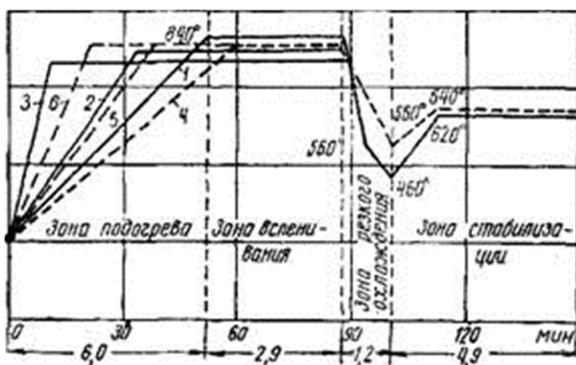


Рис. 1.2. Поперечный разрез туннельной печи с одноярусной садкой форм (сеченне в зоне вспенивания). Гомельский стеклозавод: 1—6 — точки замера температуры

Верхом и низом форм (точки 1—4, 2—5 и 3—6, рис. 1. 2) может легко поддерживаться в заданных пределах. Отклонение между точками 2 и 5 (для среднего ряда) составило 15°C , а в крайних рядах (точки 1—4 и 3—6) — 10°C , что, судя по структуре пеностекла, является вполне допустимым.

Изменяя характер температурной кривой по длине печи вспенивания, можно влиять на скорость процесса вспенивания пеностекла без ущерба для качества конечного продукта. Исследование образцов, выпиленных из товарных блоков, вспененных по режимам 1—3 (рис - 1.3), показало, что прочность и водопоглощение практически не изменяются при снижении t_{max} вспенивания, если это снижение температуры компенсировать расширением зоны вспенивания. Если же температура вспенивания не снижается, то это позволяет уменьшить объемную массу пеностекла (режимы 4—5, рис. 1.3). Выявленная закономерность была использована для повышения производительности туннельной печи за счет сокращения цикла толкания форм сначала с 5 до 4 мин, а позже до 3 мин, что позволило увеличить производительность технологической линии от 5,5 до 8, 2 тыс. м³ в год.

Анализ данных зависимостей указывает на широкие возможности варьирования температурно-временным режимом одноярусных туннельных печей без ущерба для качества пе-



700

500

300

100

Рис. 1.3. Температурные кривые туннельной печи с одноярусной садкой форм (Гомельский стеклозавод): 1—3— для пеностекла на основе стекла 2Н и антрацита; 4—6—то же, на основе стекла ВС-24 и газовой сажи

L,
M

Ностекла. Важно отметить, что малогабаритные печи обладают небольшой инерционностью, что при малой продолжительности процесса (1,5 ч) позволяет быстро изменять температурно-временной режим вспенивания пеностекла на основе различных составов стекол.

Статистическая обработка данных заводской лаборатории Гомельского стеклозавода за 1972 г. показала, что пеностекло, производимое на рассматриваемой технологической линии, имеет следующие средние показатели свойств: $R_{сж} — 9,3 \text{ кгс/см}^2$; $W — 1,32\%$; $\gamma — 171,4 \text{ кг/м}^3$ и не соответствует требованиям ТУ 1550-68—0,93%. Выпуск некондиционной продукции зафиксирован в ряде случаев и связан с износом форм или проведением профилактических ремонтов оборудования. Аналогичные данные для Лихоборского завода выглядят так: $R_{сж} — 7,8 \text{ кгс/см}^2$; $W — 9,2\%$; $\gamma — 233 \text{ кг/м}^3$ и не соответствует требованиям технических условий — 8,3%. Снижение свойств пеностекла на этом заводе объясняется наличием ряда несоответствий в технологии и в первую очередь применением в качестве газообразователя карбонатного сырья (смеси известняка и мрамора), значительно осложняющего процесс вспенивания. Явно недостаточная длина печей для отжига пеностекла также приводит к снижению прочности и повышению его водопоглощения. Выпуск некондиционной продукции (в основном по величине водопоглощения) в отличие от Гомельского стеклозавода, связан с отмеченными недостатками [технологии](#) и конструктивными особенностями туннельных печей.

0 Отсутствие в печи зоны резкого охлаждения затрудняет фиксацию структуры и формы вспененных блоков, поэтому на заводе стремятся снизить температуру в конце печи на относительно коротком участке (1,5 м), что затрудняет извлече

ние изделий из металлических форм. Нередки случаи, когда операторы, стремясь облегчить процесс извлечения блоков, повышают температуру в конце печи до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1.4). В результате происходит оседание пеномассы, в центре блоков образуются впадины, ухудшается не только структура пеностекла, но и товарный вид продукции. Отмеченные недостатки

конструктивного и режимного характера снижают выход блоков больших размеров, что в принципе не характерно для аналогичных схем производства (см. данные Гомельского стеклозавода, табл. 3).

По результатам выполненных исследований можно сделать вывод о том, что характер температурной кривой одноярусной туннельной печи, определяемый ее конструкцией, в наибольшей степени влияет на структуру пеностекла и его физические свойства. Статистическая обработка параметров работы туннельных печей и свойств полученного в них пеностекла также подтверждает наиболее значимое влияние не самих отклонений по температуре и продолжительности вспенивания, а характера кривой вспенивания, особенностью которой в лучшем варианте (Гомельский завод) является наличие зоны резкого охлаждения между участками вспенивания и стабилизации структуры пеностекла.

Исходя из этой зависимости, можно заключить, что конструкция печи должна выбираться на основании данных о характере температурной кривой, которая наиболее полно удовлетворяла бы особенностям вспенивания пеностекла вполне конкретного состава и назначения.

Физико-химические закономерности формирования структуры пеностекла и формирования пеномасс

Для научно обоснованного объяснения явлений, происходящих в пеностекле на различных этапах его получения, необходимо рассмотреть особенности возникновения и формирования ячеистой структуры, а также закономерности изменения свойств пиропластического пеностекла при термообработке.

Согласно представлениям М. А. Леонтовича [347], в системах с повышенной плотностью, например силикатных спеках, для образования элементарного пузырька должно произойти некоторое местное разрежение, имеющее характер флуктуации. В зависимости от состава и структуры среды, ее реологических свойств и внешних условий вероятность флуктуаций будет различной. По мнению П. П. Будникова и Ф. Я. Харитоновой [348], микроскопические пузырьки в силикатных расплавах могут возникать только при условии, если

$P_{CO} > P_0$, где P_{CO} — упругость паров над плоской поверхностью. Это означает, что жидкая фаза может вспениться только в тех случаях, когда упругость ее пара выше внешнего давления (P_0), при этом мета, стабильном состоянии происходит рост критических пузырьков за счет докритических.

Такая схема возникновения пузырьков чаще всего встречается при высокотемпературном вспенивании жидкости, когда фактор вязкости не является препятствием для возникновения пузырьков хотя бы с докритическим размером. Поэтому можно предположить, что в спеках смеси стекла и газообразователя ячейки могут лишь частично образовываться по рассматриваемой схеме. Основное количество их, на наш взгляд, возникает на границе раздела фаз как за счет химического взаимодействия расплава с газообразователями, так и за счет поризации вследствие повышения давления газов в пузырьках внутри расплава, внесенных ранее механически при диспергировании пенообразующей смеси.

Л. С. Эйгенгоном [26, 28] высказано предположение о том, что к моменту завершения процесса спекания пенообразующей смеси газообразные продукты вкраплены в размягченное стекло в виде дискретных включений (пузырьков), которые испытывают со стороны стекла давление, обусловленное поверхностным натяжением. Это означает, что уже при самом своем возникновении газовые пузырьки отделены друг от друга очень тонкими перегородками. С увеличением радиуса пузырька толщина перегородки будет уменьшаться, в связи с чем возможно ее разрушение, приводящее к образованию ячеек больших размеров. Однако экспериментально подтверждено наличие в готовом пеностекле видимых невооруженным глазом газовых пор

существенно больших размеров. Поэтому нельзя согласиться с автором, что при вспенивании увеличение объема происходит только в результате разрушения перегородок между отдельными газовыми пузырями и ассоциации их в более крупные газовые включения. Анализ газовой фазы пеностекла также указывает на наличие в ней продуктов взаимодействия углерода с сульфатами, водяными парами, водородом и другими промежуточными продуктами этих реакций (Na_2S , CO , S), что свидетельствует о другом характере процесса газообразования, вызывающем вспенивание пеностекла.

Для низкотемпературных спеков пенообразующих смесей характерна выраженная микронеоднородность, являющаяся результатом незавершенности процесса спекания смеси. Согласно Ф. Шиллу [14], такие системы даже при идеальных условиях термостатирования не бывают двухфазными (газ– жидкость). В них всегда присутствует некоторое количество твердой фазы, которая, с одной стороны, тормозит вспенивание, с другой, стабилизирует сформировавшуюся пену. В связи с этим Л. С. Пиоро [349] вспенивание силикатных распла - бов рекомендует вести при высокой температуре путем механического диспергирования газообразной фазы в конверторе. Высокая активность такого способа вспенивания позволяет получить пену с минимальной толщиной разделительных стенок, близкой к толщине бимолекулярного слоя. Х. Вагнер и К. Фишер [350] также указывают на возможность взбивания «сухой» пены, обладающей наибольшей устойчивостью, которую авторы объясняют структурным эффектом, возникающим вследствие ослабления сил, вызываемых поверхностным натяжением.

Согласно работам [349, 351], получение предельно насыщенной пены при высокой температуре расплава возможно. Однако по мере насыщения расплава газами теплопроводность новой дисперсной системы снижается в 15—18 раз, что затрудняет ее стабилизацию в большом массиве [352]. Поэтому такой способ вспенивания применяется в основном для получения кускового пеноматериала из дешевых силикатных расплавов [353—379].

Таким образом, качественное пеностекло с упорядоченной структурой многогранной пены из-за сложности процесса ее стабилизации легче получить путем вспенивания высоковязких полимерных расплавов из порошкообразных смесей стекла и химически активного газообразователя в области температур, близких к самосохранению сформировавшейся системы. При этом процесс коалесценции, вызываемый высоким значением поверхностного натяжения расплава и неодинаковым давлением газов в ячейках различных размеров, будет заторможен повышенной вязкостью расплава.

Анализируя причины отклонений в развитии структуры пеностекла, И. И. Китайгородский и Л. М. Бутт [47] пришли к выводам, которые, однако, противоречат данным Х. Вагнера и К. Фишера [350], изучавших подвижность других пен. Так, согласно работе [350], увеличение поверхности жидкости при образовании пены повышает общую энергию системы, которая прямо пропорциональна поверхностному натяжению жидкости и величине пограничной поверхности между жидкой и газообразной фазами. Отсюда следует, что чем больше свободная энергия системы, тем менее устойчивой является пена, и поэтому жидкости с большим поверхностным натяжением либо вообще не образуют пену, либо образуют ее с незначительной устойчивостью. Все это верно лишь для некоторого частного состояния жидкости, когда ее вязкость при вспенивании может оставаться постоянной.

Согласно взглядам П. А. Ребиндера [380] и Э. Манеголь - да [55], структурный фактор вносит существенные поправки в наши представления об устойчивости дисперсных систем типа жидкость — газ. В частности, указывается на значительное влияние вязкости, которая повышается одновременно с увеличением поверхности раздела фаз и, следовательно, с уменьшением толщины разделительных стенок ячеек. Это подтверждается также повышением устойчивости элементарной пластинки жидкости, продолжительность «жизни» которой увеличивается с приближением толщины ее к бимолекулярному слою данной жидкости [264]. Поэтому выводы, к которым пришли И. И. Китайгородский и Л. М. Бутт [47], справедливы лишь для случая

высокотемпературного вспенивания, например, методом механического взбивания пены, когда стремление поверхностной энергии жидкости к минимальной площади не тормозят противодействующие силы, вызываемые повышением ее вязкости. Поскольку, по данным В. Харди [381], воздушные пузырьки имеют наибольшую продолжительность «жизни» в области крутого падения поверхностного натяжения, то, очевидно, для силикатных расплавов следует рекомендовать низкотемпературное вспенивание, где проявление сил, вызываемых поверхностным натяжением, будет минимальным.

Получению равномерной ячеистой структуры способствуют наличие в начальный момент вспенивания закрытых пор и присутствие в них веществ, вступающих в химическое взаимодействие, сопровождающееся выделением газов (см. гл. IV). В связи с этим однородность пенообразующей смеси (стекла и газообразователя) имеет большое значение, поскольку формирование спека, удовлетворяющего требованиям, невозможно без соблюдения этих условий. Однако структура спекшейся «идеальной» по однородности пенообразующей смеси на протяжении всего периода вспенивания представляет собой гетерогенную систему, в которой обычно присутствуют все три фазы: твердая — газообразователь и нерасплавившиеся частицы стекла и примесей, жидкая — расплав и газообразная — пузырьки воздуха или других газов. По мере повышения температуры в системе происходит сдвиг в сторону уменьшения твердой фазы и накопления жидкой и газообразной фаз. Исходя из данной зависимости, можно заключить, что меньшее количество дефектов формирующейся структуры будет в том случае, когда значение f_{\max} вспенивания будет соответствовать такой вязкости расплава, при которой возможно «самозалечивание» образующихся при вспенивании пеностекла дефектов.

И. Катлер [382] и Д. Кучинский [383] установили зависимость скорости накопления жидкой фазы в спеках от характера кривых вязкости и поверхности натяжения стекол. По их мнению, процесс спекания происходит за счет диффузии в вязком состоянии, скорость которой, согласно уравнению

Я. И. Френкеля [384], пропорциональна вязкости и среднему радиусу спекаемых частиц. И. К. Матвеев [385] отмечает взаимосвязь скорости спекания частиц и формирования структуры спека. Более однородное спекание, по его мнению, достигается при незначительной скорости усадки, что легче достичь при низком значении поверхностного натяжения.

Выполненное нами исследование процесса формирования спеков из смесей с различной исходной плотностью при нагревании их в атмосфере азота, воздуха и водяных паров позволило увеличить количество факторов, влияющих на скорость спекания и однородность формирующейся новой системы (спека). Так, скорость спекания повышается с увеличением плотности образцов, очевидно, в результате уменьшения расстояния между частицами стекла и повышения концентрации водяных паров в самом спеке. Согласно уравнению (5.1), форма образца является более выгодной в том случае, когда ее поверхность является максимальной, что обеспечивает наибольшее тепловосприятие нагреваемого образца.

В недостаточно уплотненных образцах наряду со снижением скорости спекания происходит образование пустот, снижающих на последующих стадиях однородность структуры пеностекла. Необходимо также отметить, что скорость реакций газообразования и объемы образующихся газообразных продуктов будут различными при изменяющейся плотности спеков (см. рис. 5.4 и 5.5). Поэтому приведенные нами в параграфе 5.2 дефекты структуры являются результатом термической и фазовой неоднородности спеков, образующихся на различных этапах термообработки.

По мнению В. И. Шелюбского и Т. М. Моисеевой [386], из двух факторов, определяющих спекание (вязкость и поверхностное натяжение), главным является вязкость, так как она изменяется в интервале температуры спекания на несколько порядков, в то время как поверхностное натяжение в том же интервале температуры остается прежним. Х. Оел [387] также отмечает, что движущей силой процесса спекания является сокращение поверхности, определяемое поверхностным натя-

жением, а деформация, которая сопровождается переносом вещества, определяется вязкостью. Поэтому ускорению спекания стеклянных порошков способствует проведение процесса в среде с повышенным парциальным давлением водяных паров, что подтверждено экспериментально и согласуется с результатами исследований И. Катлера [388] и М. А. Безборова [389].

Введение примесных анионов S²⁻, F⁻ и OH⁻ в стекло вместо кислорода вызывает уменьшение поверхностного натяжения, так как при этом снижается энергия связи между анионами и катионами [390—394]. Поэтому сульфиды можно рассматривать как «смачивающие средства», когда они скапливаются на поверхности стекломассы, подобно легкополяризирующимся катионам. Г. Тамман и Х. Рабе [393] также отмечают, что поверхностное натяжение стекломассы в атмосфере водяного пара снижается из-за скопления H₂O на поверхности.

Снижение температуры спекания и соответственно расширение интервала вспенивания должно способствовать получению структуры пеностекла с замкнутыми ячейками (структура первого типа). И наоборот, сужение интервала спекания пенообразующей смеси приводит к формированию конгломератов, состоящих из различных по величине ячеек, изредка соединенных между собой сообщающимися каналами — структура второго типа. Она может также образовываться в результате отклонений гранулометрического состава стекла и газообразователя, несвоевременной стабилизации пеностекла, а также в случае применения «коротких» стекол.

В процессе формирования структуры пеностекла действительно происходит взаимное объединение отдельных ячеек. В таком случае начальное давление в элементарной ячейке будет больше, чем давление поверхностного натяжения, равное $P_a = 2\sigma/r$, и, следовательно, в дальнейшем она должна будет неизбежно расширяться либо перфорировать в наиболее ослабленном месте. Этот процесс объединения ячеек наиболее активен в начальной стадии формирования пеностекла. В ходе дальнейшего вспенивания ячейки взаимно объединяются в замедляющемся темпе, так как их размер и давление газов внутри выравниваются. Если при этом вязкость стекла низкая, а выделение газов достаточное, то постепенно будет увеличиваться объем ячеек за счет расширения их газами. При большой скорости течения процесса вспенивания, например, в присутствии нейтральных газообразователей или развившейся кристаллизации стекла будет формироваться наиболее неоднородная структура (третьего типа), представляющая с точки зрения изоляционных свойств наименьший интерес.

Комплексное исследование процесса формирования и развития структуры в пиропластических силикатных средах показывает, что структура первого типа свойственна пеностеклу, полученному с применением активных углеродистых газообразователей с высокой степенью дисперсности при максимальной исходной плотности пенообразующей смеси. Структура второго типа характерна для пенообразующих смесей с менее активными углеродистыми газообразователями (антрацит, кокс) и третьего — для смесей с нейтральными газообразователями или на основе «коротких» стекол.

Термическая неоднородность спеков пенообразующей смеси, возникающая как в результате недостаточного ее усреднения, так и при ускоренном течении процесса нагрева в области температур от начала спекания стекла до t_{max} вспенивания пеностекла, также является причиной образования деформированных ячеек. Поэтому для повышения структурной однородности пеностекла можно рекомендовать уплотнение пенообразующей смеси, что также способствует упрощению температурной кривой и облегчает ведение процесса.

Подводя итог нашим рассуждениям о формировании различных типов структур пеностекла, необходимо на основании установленных закономерностей и их обобщения сформулировать критерии, которые могли бы быть положены в основу оценки стекол с точки зрения получения пеностекла того или иного вида.

Процесс формирования и развития структуры пеностекла любого типа определяется закономерностями проявления реологических свойств спеков пенообразующей смеси в области температур от начала спекания стекла (T_f) до максимума вспенивания. Если поверхностное натяжение большинства стекол в этой области температур изменяется незначительно, то основная роль должна отводиться их вязкости, на изменение которой влияют фазовый состав спеков в области температур собственно вспенивания и склонность стекла к кристаллизации. В связи с этим одним из критериев при оценке стекла может служить его кристаллизационная способность.

Но коэффициент объемного вспенивания (выход пеностекла) зависит от реакционной способности пенообразующей смеси, которая определяется активностью газообразователя и содержанием в стекле окисляющих компонентов. Поэтому следующим критерием для оценки стекла может быть содержание в нем окислителей (SO_3 , As_2O_3 , $ЭгОз$ и др.).

Оптимальная величина t_{max} вспенивания должна выбираться исходя из технических возможностей эксплуатации туннельных печей и с учетом экономической целесообразности ведения всех процессов, относящихся к рассматриваемой технологии, в том числе и варки исходных стекол.

Поскольку пеностекло может эксплуатироваться и в условиях повышенной влажности окружающей среды, то стекло для его получения должно характеризоваться некоторой химической устойчивостью.

Таким образом, пригодность стекла для получения того или иного вида пеностекла определяется комплексом его физико-химических свойств, которые в области температур формирования и развития структуры пеностекла должны регламентироваться закономерностями протекания данного процесса.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ГАЗО — И ПЕНООБРАЗОВАНИЯ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПИРОПЛАСТИЧЕСКИХ СПЕКАХ

Известные закономерности процесса вспенивания пеностекла сводятся к энергетической концепции, которая не объясняет наблюдаемых явлений при образовании новых фаз в пенообразующей смеси и пиропластическом спеке, а также структурных изменений в формирующемся пеностекле. Согласно работам [1, 2, 12, 15, 25, 246, 269, 270], газы, вызывающие вспенивание, образуются, в результате химического взаимодействия сульфатной серы и углерода. Насколько каждая из выдвинутых гипотез справедлива, можно, очевидно, убедиться путем теоретического и экспериментального исследований кинетики процессов газо - и пенообразования.

Научно-теоретическое объяснение процесса пенообразования осложнено рядом взаимно связанных и налагающихся друг на друга факторов. Их многочисленность и различный характер действия даже в пределах одного состава пенообразующей смеси затрудняют выбор какого-нибудь одного из них, являющегося ведущим. В связи с этим имеющиеся в литературе данные [3, 7, И, 12, 45, 52, 57, 58, 60, 66, 68, 88, 92, 93, 97, 115, 143, 176, 191, 269], характеризующие ту или иную сторону рассматриваемого процесса, существенно отличаются как по характеру, так и по значениям. Это является результатом различного рода допущений, положенных в основу изучения процесса пенообразования, а также отсутствия методик его оценки. Представляя себе чрезвычайную трудность разработки методики оценки данного процесса, мы попытались выразить лишь некоторые аспекты этой проблемы, вытекающие из наших исследований и имеющихся данных в литературе [26, 68, 118, 181, 182, 231—236, 246].

Термодинамический анализ предполагаемых реакций между компонентами пенообразующей смеси, качественный и количественный анализ газообразных продуктов и твердого остатка, образующихся в ходе окислительно-восстановительных реакций, протекающих в углеродсодержащих пенообразующих

смесях при различных условиях, позволит более полно определить взаимосвязь между составом смеси, структурой и свойствами пеностекла и таким образом уточнить природу процессов газо - и ценообразования.