Бондаренко Н.И., аспирант,
Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.,
Борисов И.Н., д-р техн. наук, проф.,
Тимошенко Т.И., канд. техн. наук, доц.,
Слабинская И.А., д-р экон. наук, проф.,
Бондаренко Д.О., аспирант
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Макаров А.В., канд. техн. наук, доц.
Старооскольский технологический институт им. А.А. Угарова (филиал НИТУ «МИСИС»)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИНОЗЁМИСТОГО ЦЕМЕНТА В УСЛОВИЯХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

bondarenko-71@mail.ru

Исследован химический и фазовый состав глинозёмистого цемента. С использованием интегральной методики неизотермической кинетики рассчитаны кинетические параметры процесса дегидратации гидроалюминатов кальция. Показано, что большая часть кинетической кривой удовлетворительно описывается уравнением трёхмерной диффузии.

Ключевые слова: *защитно-декоративные покрытия, глинозёмистый цемент, неизотермический нагрев, шпинели, кинетика дегидратации.*

В настоящее время значительный интерес представляют плазменные технологии [1–4]. В процессе плазменной обработки лицевой поверхности стеновых строительных материалов, в частности бетона, на лицевой поверхности образуется высококачественное защитно-декоративное покрытие [5–8]. В условиях неизотермического нагрева зона, лежащая под стекловидным покрытием в бетоне подвергается нагреву до высоких температур, порядка 900–1000 °С. Под действием таких температур происходит дегидратация цементного камня с образованием микротрещиноватого слоя. Микротрещиноватый слой существенно снижает прочность сцепления покрытия с основой и морозостойкость [9, 10].

С целью повышения показателей надёжности и долговечности нами разработаны составы защитно-декоративных покрытий на основе глинозёмистого цемента. При плазмохимической модификации происходит дегидратация гидроалюминатов. Исследование кинетических закономерностей дегидратации гидроалюминатов позволили выявить закономерности и оптимизировать технологические параметры плазменного оплавления лицевой поверхности бетонов.

Для исследования кинетических параметров дегидратации гидроалюминатов в глинозёмистом цементе использовали интегральную методику неизотермической кинетики.

В качестве исходного исследуемого материала использовали глинозёмистый цемент Пашийского завода.

Химический состав глинозёмистого цемента, исследованный рентгенофлуоресцентным методом, представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав глинозёмистого цемента

Al_2O_3	MgO	CaO	V_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Cr_2O_3
64,99	21,34	11,83	1,12	0,29	0,15	0,05	0,05	0,01

С использованием метода РФА исследован минералогический состав исходного глинозёмистого цемента (рис. 1).

Как видно из рисунка 1 основными компонентами глинозёмистого цемента является шпинель состава $MgAl_2O_4$ и моноалюминат кальция $CaAl_2O_4$.

Для дальнейшего исследования глинозёмистый цемент затворяли водой при В/Ц = 0,37 и выдерживали 28 суток.

Рентгенофазовый анализ гидратированного цемента показал, что основными фазами гидратированного глинозёмистого цемента является $MgAl_2O_4$ моноалюминат кальция $CaAl_2O_4$ и $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$.

Интегральная методика неизотермической кинетики предусматривает проведение исследований как минимум при двух скоростях нагрева. С этой целью дифференциально-термический анализ проводили при скоростях 5 °С/мин и 10°С/мин (рис. 3, 4).

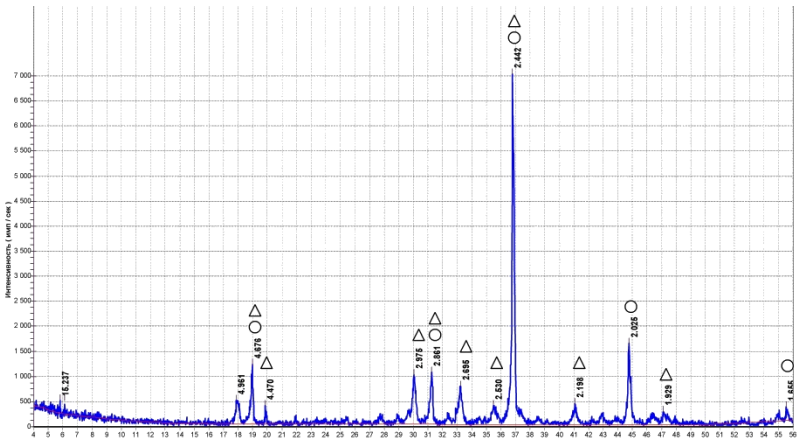


Рис. 1. Порошковая рентгеновская дифрактограмма глинозёмистого цемента:
○ – $MgAl_2O_4$; Δ – $CaAl_2O_4$

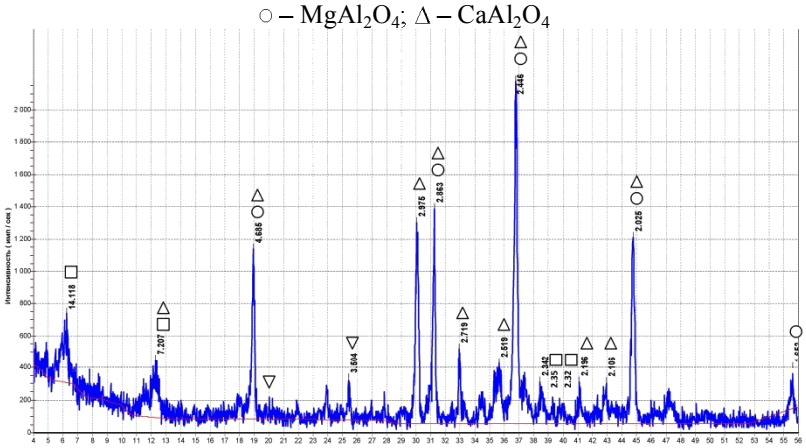


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма гидратированного глинозёмистого цемента:
○ – $MgAl_2O_4$; Δ – $CaAl_2O_4$; ◊ – $CaAl_4O_7$; □ – $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$

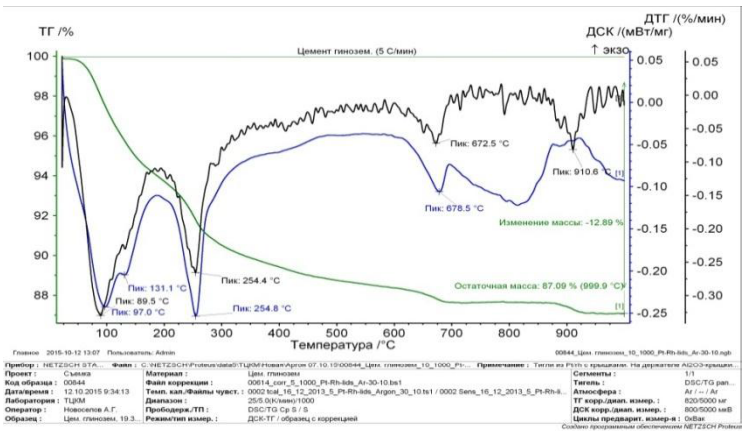


Рис. 3. ДТА анализ гидратированного глинозёмистого цемента при 5°С/мин

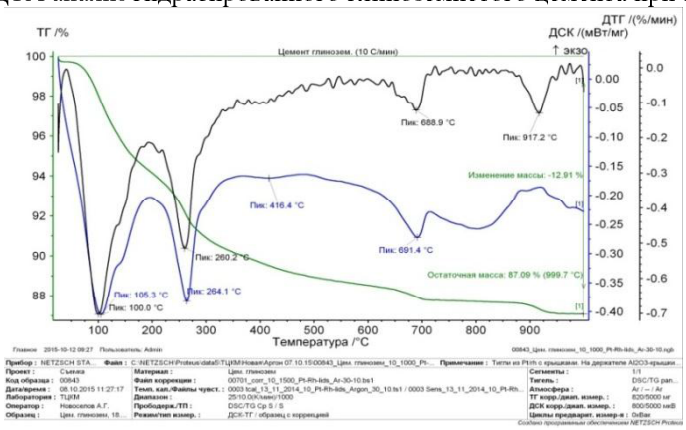


Рис. 4. ДТА анализ гидратированного глинозёмистого цемента при скорости 10°С/мин

Методика неизотермической кинетики основана на предположении, что при одинаковом количестве образовавшегося продукта (α_i, α_{i+1}…) твердофазной реакции для кинетических кривых, полученных при разных скоростях нагрева, энергия активации процесса E и предэкспоненциальный множитель K_0 равны.

Интегральная методика неизотермической кинетики предусматривает следующие преобразования:

Разделяя переменные по α в уравнении (1) и проинтегрировав, получим:

$$\int_{\alpha o}^{\alpha i} \frac{d\alpha}{F(\alpha)} = K_0 \cdot \int_{\tau o}^{\tau i} \exp(-\frac{E}{RT}) \cdot d\tau \qquad (1)$$

При проведении исследований скорость нагрева должна носить для интегральной методики линейный характер, т.е.

$$T = T_o + q\tau_0 \qquad (2)$$

где q – скорость подъёма температуры, град/мин,

$$q = \frac{dT}{d\tau} \qquad (3)$$

Из данного выражения

$$d\tau = \frac{dT}{q} \qquad (4)$$

Подставляя выражение (4) в выражение (1) для двух скоростей нагрева q_1 и q_2 получим исходные расчётные уравнения:

$$\int_{\alpha o}^{\alpha i} \frac{d\alpha}{F(\alpha)} = K_0 \cdot \frac{1}{q_1} \int_{To}^{T_1} \exp(-\frac{E}{RT}) \cdot dT \qquad (5)$$

$$\int_{\alpha o}^{\alpha i} \frac{d\alpha}{F(\alpha)} = K_0 \cdot \frac{1}{q_2} \int_{To}^{T_2} \exp(-\frac{E}{RT}) \cdot dT \qquad (6)$$

В уравнениях (5) и (6) неизвестными являются три величины: энергия активации *E*, модель процесса *F(α)* и предэкспоненциальный множитель K_0.

Взяв соотношение выражений (5) и (6) получаем конечное уравнение для определения энергии активации:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\int_{To}^{T_1} \exp(-\frac{E}{RT}) \cdot dT}{\int_{To}^{T_2} \exp(-\frac{E}{RT}) \cdot dT} \qquad (7)$$

Для реальных условий эксперимента граничные условия для выражения (7) берём из сечений значения α_i и α_{i+1} (степень превращения):

$$\frac{\int_{T_i}^{T_{i+1}} e^{(-\frac{E}{RT})\cdot dT}}{\int_{T_j}^{T_{j+1}} e^{(-\frac{E}{RT})\cdot dT}} = \frac{q_1}{q_2} \qquad (8)$$

Таким образом, для расчёта энергии активации необходимо два экспериментально полученных графика зависимости процесса дегидратации от температуры при линейных скоростях нагрева.

Исследование процесса дегидратации CAH_{10} проводили при скоростях нагрева 5 °С/мин и 10 °С/мин.

Экспериментальные графики зависимости температуры от времени и потери массы гидроалюмината кальция от температуры и времени представлены на рисунке 5–6.

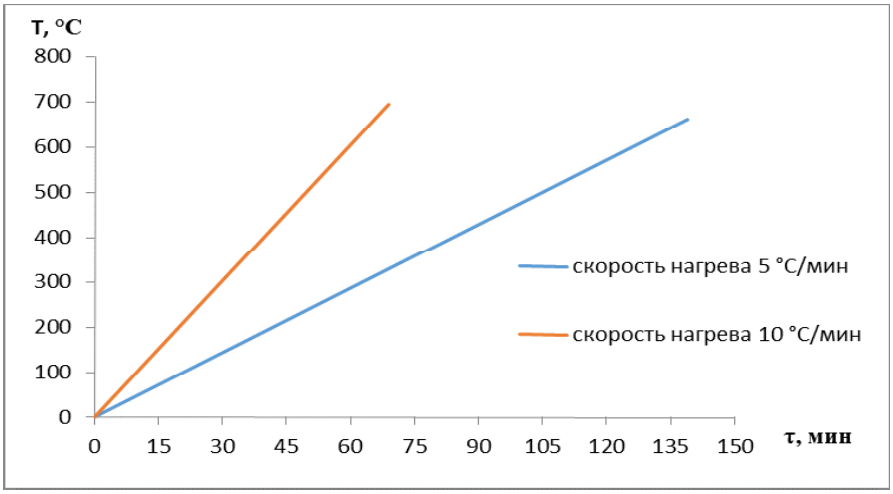
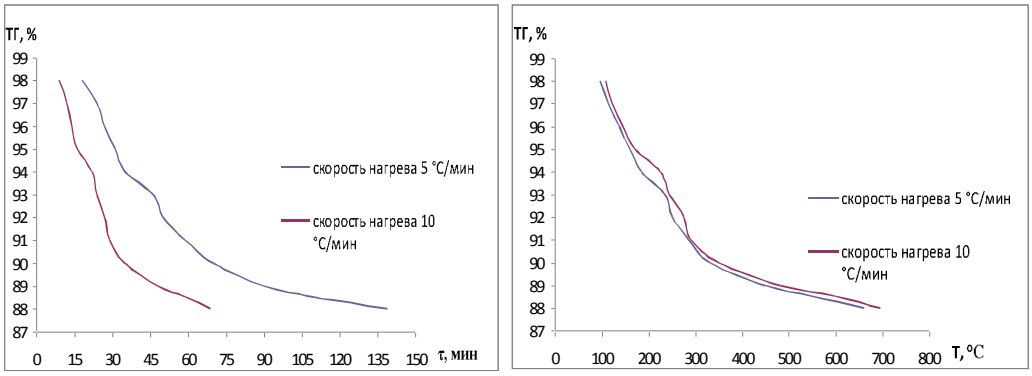


Рис. 5. Зависимость температуры от времени при скоростях нагрева 5 °С и 10 °С



а) *б)*

Рис. 6. Зависимость потери массы от времени (*а*) и температуры (*б*)

Граничные значения температуры T_i и T_{i+1} интегралов для расчёта энергии активации представлены в таблице 2.

Таблица 2

Граничные значения температуры T_i и T_{i+1} для расчёта E

№	α		Температура при α_i и α_{i+1} и т.д.		E, кДж/моль
	H_2O, %	ТГ, %	Скорость нагрева:		
			5 °С/мин	10 °С/мин	
1	15,49	98	95	107,5	114,57
2	23,24	97	115	122,5	117,36
3	30,98	96	137,5	145	122,25
4	38,72	95	160	170	154,14
5	46,47	94	185	225	163,37
6	54,22	93	235	245	149,87
7	61,91	92	250	275	142,31
8	69,71	91	285	290	140,87
9	77,46	90	332,5	350	139,25
10	85,20	89	450	482,5	132,11
11	89,09	88,5	550	600	129,49
12	92,95	88	660	695	240
13	100	87,09	932	955	265

Энергию активации находим, решая выражение (8), методом итераций с использованием компьютерной программы. Средние значения энергии активации рассчитывали, как среднеарифметическое первых одиннадцати значений энергии активации, где процессы дегидратации CAH_{10} проходят на 90 %. Средние значения энергии активации процесса дегидратации CAH_{10} составляем $E_{ср}$ = 136,87 кДж/моль. На заключительных стадиях процесса дегидратации CAH_{10} при температурах более 600 °С, энергия активации составляет 240–265 кДЖ\моль.

В нашем случае процесс дегидратации гидроалюминатов кальция может быть описан дифференциальным кинетическим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_0 \cdot \exp(\frac{-E}{RT}) \cdot F(\alpha) \qquad (9)$$

где $\frac{d\alpha}{d\tau}$ – скорость исследуемого процесса (α – степень превращения, усадка, плотность, пористость и т.д.); K_0 – предэкспоненциальный множитель (или количество элементарных актов в единицу времени), c^{-1}; E – энергия активации процесса, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 кДж/моль; $F(\alpha)$ – модель процесса (например, уравнение Яндера); T – температура, К.

Нами выбрано и проверено на адекватность модель трёхмерной диффузии Яндера.

Для удобства расчёта введём обозначения:

$$(\frac{d\alpha}{d\tau})_1 = \omega_1 \,;\; (\frac{d\alpha}{d\tau})_2 = \omega_2 \qquad (10)$$

Строили зависимость $\ln(\omega_i \cdot \exp(-\frac{E}{RT}))$ от $\ln(1-\sqrt[3]{1-\alpha})$ (рис. 7) для двух скоростей нагрева.

Для определения *F(α)* выбираем несколько наиболее вероятных моделей и в логарифмических координатах строим следующую зависимость (рис. 7).

Считают, что характеристическая модель *F*(α) наиболее адекватно описывает исследуемый процесс, если полученные экспериментальные точки (рис. 7) расположены близко к прямой. Однако следует учесть, что всегда наблюдается некоторый разброс точек, поэтому методом наименьших квадратов обрабатывают данный массив. Когда $\ln F_1(\alpha) = 0$ находим $\ln K_0$ (рис. 7), а отсюда K_0 (предэкспоненциальный множитель).

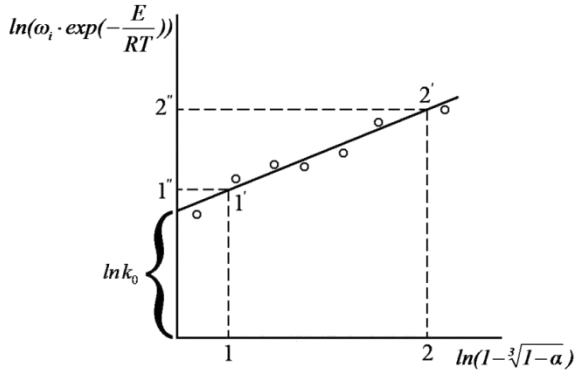


Рис. 7. График для проверки адекватности модели процесса дегидратации CAH_{10}

Получаем «туман» точек на данном графике, которые аппроксимируем прямой. На полученной прямой произвольно выбираем две точки 1' и 2', решая следующую систему уравнений, находим n:

$$\begin{cases} \ln(\omega_1 \cdot \exp(-\frac{E}{RT})) = \ln K_0 + n \cdot \ln(1-\sqrt[3]{1-\alpha}) \\ \ln(\omega_2 \cdot \exp(-\frac{E}{RT})) = \ln K_0 + n \cdot \ln(1-\sqrt[3]{1-\alpha}) \end{cases} \quad (11)$$

В нашем случае часть точек хорошо описывалось уравнением трёхмерной диффузии Яндера для большей части кинетического уравнения.

При α = 0,15 и α = 0,54 получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} -2{,}21 = \ln K_0 - 2{,}94n \\ -1{,}53 = \ln K_0 - 1{,}49n \end{cases} \quad (12)$$

Решая систему уравнений относительно n, находим n = 2,02.

Основная часть кинетической кривой процесса дегидратации удовлетворительно описывается уравнением трёхмерной диффузии Яндера:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 8{,}37 \cdot 10^5 \cdot \exp(-\frac{E}{RT}) \cdot (1-\sqrt[3]{1-\alpha})^{2{,}02} \quad (13)$$

Полученное кинетическое уравнение позволяет удовлетворительно описать большую часть кинетической кривой. Таким образом, впервые исследованы кинетические закономерности дегидратации CAH_{10} в условиях неизотермического нагрева.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик В.С., Пучка О.В., Вайсера С.С., Елистраткин М.Ю. Новое поколение строительных композитов на основе пеностекла // Строительство и реконструкция. 2015. №3 (59). С. 146–154.

2. Dalai S., Vijayalakshmi S., Shrivastava P., Sivam S.P., Sharma P. Effect of Co loading on the hydrogen storage characteristics of hollow glass microspheres (HGMs) // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. Т. 39. №7. С. 3304–3312.

3. Пучка О.В., Сергеев С.В., Калашников Н.В. Высокоэффективные теплоизоляционные стеклокомпозиты на основе техногенного сырья. Плазмохимические методы нанесения покрытий на поверхность пеностекла. Белгород: Изд. БГТУ, 2013. 187 с.

4. Пучка О.В., Минько Н.И., Лесовик В.С. Высокоэффективные теплоизоляционные конструкционные материалы нового поколения / Научные и инженерные проблемы строительно-технологической утилизации техногенных отходов: сб. материалов конф. // Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. (Белгород, 15–23 марта 2014 г.), Белгород: Изд-во. БГТУ, 2014. С. 166–173.

5. Баженов Ю.М., Федосов С.В., Щепочкина Ю.А., Акулова М.В. Высокотемпературная отделка бетона стекловидными покрытиями. М.: Изд. АСВ, 2005. 128 с.

6. Федосов С.В., Акулова М.В. Плазменная металлизация бетонов. М.: Изд. АСВ, 2003. 120 с.

7. Федосов С.В., Акулова М.В, Щепочкина Ю.А., Подлозный Э.Д., Науменко Н.Н. Плазменное оплавление строительных композитов. М.: Изд. АСВ, Иваново: ИГАСУ, 2009. 228 с.

8. Ильина И.А., Минько Н.И., Борисов И.Н., Бондаренко Д.О., Скрипченко П.В. Локальная термическая обработка стеновых строительных материалов автоклавного твердения // Современные наукоѐмкие технологии. 2014. №3. С. 165. 166.

9. Здоренко Н.М. Формирование качества и конкурентоспособности стеновых строительных материалов автоклавного твердения / Н.М. Здоренко, / И.А. Ильина, Н.И. Бондаренко, И.Н. Борисов, Д.И. Изофатова // Современные наукоёмкие технологии. 2014. №10. С. 120 – 121.

10. Бессмертный В.С., Ильина И.А., Здоренко Н.М., Борисов И.Н., Бондаренко Н.И., Бондаренко Д.О. Температурно-временное поле в стеновых строительных материалах автоклавного твердения при их плазменной обработке // Международный журнал экспериментального образования. 2015. №11 (часть 1). С. 141 – 142.

Bondarenko N.I., Bessmertniy V.S., Borisov I.N., Tymoshenko T.I., Slabinskaya I.A., Bondarenko D.O., Makarov A.V.

RESEARCH OF KINETICS OF DEHYDRATION OF ALUMINOUS CEMENT IN THE CONDITIONS OF NOT ISOTHERMAL HEATING

The chemical and phase composition of aluminous cement is investigated. With use of an integrated technique of not isothermal kinetics kinetic parameters of process of dehydration of hydroaluminates of calcium are calculated. It is shown that the most part of a kinetic curve is well described by the equation of three-dimensional diffusion.

Key words: *protective and decorative coverings, aluminous cement, not isothermal heating, spinels, dehydration kinetics.*

Бондаренко Надежда Ивановна, аспирант кафедры технологии стекла и керамики.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: bondarenko-71@mail.ru

Бессмертный Василий Степанович, доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: vbessmertnyi@mail.ru

Борисов Иван Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: xtsm@intbel.ru

Тимошенко Татьяна Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: Timoshenko_bstu@mail.ru

Слабинская Ирина Александровна, доктор экономических наук, профессор, заведующая кафедрой бухгалтерского учёта и аудита.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: iaslabinskaya@mail.ru

Бондаренко Диана Олеговна, аспирант кафедры материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: di_bondarenko@mail.ru

Макаров Алексей Владимирович, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии и оборудования в металлургии и машиностроении им. В.Б. Крахта.
Старооскольский технологический институт им. А.А. Угарова (филиал НИТУ «МИСИС»)
Адрес: Россия, 308516, Старый Оскол, ул. Макаренко, д. 42.
E-mail: makarov.av@ mail.ru