

А. В. Заболотский¹ (✉), к. т. н. Л. М. Аксельрод², Д. А. Марченко¹

¹ ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.974.2.66.047.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ВЛАГИ В ОГНЕУПОРНОМ БЕТОНЕ ПРИ СУШКЕ С ПОМОЩЬЮ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР

Рассмотрен процесс сушки огнеупорного бетона с применением статистической перколяционной модели его структуры. Учтены различные механизмы удаления влаги на разных этапах процесса, в том числе диффузия в твердой фазе и движение по открытым порам. Определены температурные интервалы, в которых преобладают механизмы движения влаги в бетонах. Продемонстрировано применение модели к расчету удаления влаги из реальной бетонной футеровки или изделия из бетона. Перколяционная модель бетона применена к анализу графиков потери массы для плотных бетонов и расчету коэффициентов диффузии воды в бетонах в разных условиях.

Ключевые слова: текстура, огнеупорные бетоны, перколяция, моделирование, проницаемость, сушка.

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупорные сухие массы на стадии выполнения футеровки теплового агрегата затворяются водой, которая должна быть удалена в процессе ввода оборудования в эксплуатацию до начала применения при высокой температуре. При нагреве футеровки пары воды в порах материала создают равновесное давление, растущее с температурой, сравнимое с механической прочностью огнеупора. Таким образом, существует вероятность разрушения материала, в том числе взрывного [1]. При этом давление паров воды является движущей силой процесса сушки, соответственно, его значение должно быть максимально возможным.

Скорость испарения воды зависит от нескольких факторов, в том числе от химического состава связующего, определяющего количество влаги в начальный момент сушки, текстуры (поровой структуры) материала и его теплофизических свойств (теплопроводности, теплоемкости, а также температуры и влажности, при которых находился бетон между окончанием заливки и началом нагрева). Моделирование текстуры материала является сложной математической задачей, поскольку реальные материалы обладают нерегулярной текстурой.

Создание модели, точно воспроизводящей реальную текстуру материала, практически невозможно на современном уровне развития техники из-за отсутствия методов трехмерного исследования текстуры плотного материала. На практике исследователи имеют дело с двумерными срезами, представленными фотографиями шлифов, кроме того, каждое огнеупорное бетонное изделие обладает собственной уникальной текстурой [2].

Выполнено трехмерное моделирование текстуры огнеупорного бетона путем случайного распределения пустот в расчетной области и определены необходимые геометрические характеристики, описывающие их взаимное расположение. Для построения геометрической модели текстуры материала применили теорию протекания (перколяции), описывающую проницаемость материала [3]. Исходными данными для построения модели являлись результаты микроструктурного анализа, измерения плотности и пористости образцов. Предложенные модели использованы для симуляции различных механизмов удаления воды из материала, которые реализуются в разных перекрывающихся диапазонах температуры, т. е. зачастую протекают одновременно.

Химический состав и предыстория (в случае бетона это температурно-влажностные условия твердения) в основном влияют на соотношение свободной и химически связанной воды на момент начала сушки изделия. Влияние условий твердения на химический состав бетонов под-



А. В. Заболотский
E-mail: azabolotskiy@magnezit.com

робно изучено, обнаружена корреляция между температурой окружающего воздуха, продолжительностью твердения и типом образующихся гидроалюминатов кальция, а также влагопроницаемостью бетона, т. е. текстурой [4–6] (рис. 1).

В связи с тем, что сушка и термообработка бетонных изделий происходят, как правило, в условиях одностороннего нагрева, объект исследования на всем протяжении процесса сушки находится в нестационарном температурном поле, конкретный вид которого полностью определяется граничными условиями (температурами или законами теплообмена на поверхностях изделия) и теплофизическими свойствами самого материала. К настоящему времени разработан и внедрен математический аппарат для температурных расчетов, основанный на методе конечных элементов (FEM). Результат применения FEM к моделированию температурного поля в бетоне при нагреве рассмотрен, например, в статье [7].

Задача оптимизации сушки футеровки или изделия (pre-cast) из огнеупорного бетона сводится к определению необходимых граничных условий для тепловой задачи (режима нагрева), при которых происходит полное удаление воды за ми-

нимальное время без превышения критического уровня температуры для влажных зон объекта.

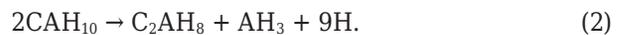
ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГИДРАТАЦИИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

При использовании высокоглиноземистых цементов конечный фазовый состав материала зависит от условий, в которых происходит твердение бетона. Вяжущими фазами промышленных высокоглиноземистых цементов являются CA , $C_{12}A_7$ и CA_2 (здесь и далее C — CaO , A — Al_2O_3 , H — H_2O). Основной вяжущей фазой такого цемента является CA , остальные присутствуют в ограниченном количестве и мало влияют на конечный фазовый состав материала, однако существенно влияют на скорость процесса твердения. Более того, в конечном итоге все три исходных компонента гидратируются до C_3AH_6 и AH_3 — все остальные гидраты являются метастабильными.

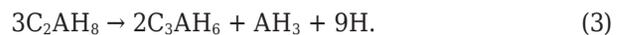
При температуре окружающей среды ниже $10\text{ }^\circ\text{C}$ [8] гидратация цемента осуществляется в соответствии со следующей реакцией:



CAH_{10} метастабильен и со временем или при нагревании переходит в C_2AH_8 :



Продукты реакции (2) также нестабильны и разлагаются по схеме:



Результирующая реакция при относительно низкой температуре выглядит следующим образом [4]:



В интервале $10\text{--}27\text{ }^\circ\text{C}$ наряду с реакциями (1)–(4) происходит прямое формирование C_2AH_8 из CA :



при $27\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ [9] этот процесс основной (с последующей дегидратацией по реакции (3)). При температуре выше $40\text{ }^\circ\text{C}$ происходит прямое образование C_3AH_6 , а процессы (1)–(5) не происходят:



Скорость образования конечных продуктов гидратации высокоглиноземистых цементов зависит от температуры, при которой протекает процесс: при температуре ниже $20\text{ }^\circ\text{C}$ это требует нескольких месяцев, а при температуре выше $50\text{ }^\circ\text{C}$ — завершается в течение нескольких минут [10]. Однако с технической точки зрения твердение глиноземистого бетона при повышенной температуре нежелательно, так как при прямом образовании C_3AH_6 прочность бетона составляет не более 50 % от прочности изделий, получаемых при более низких температурах через образование промежуточных гидроалюми-

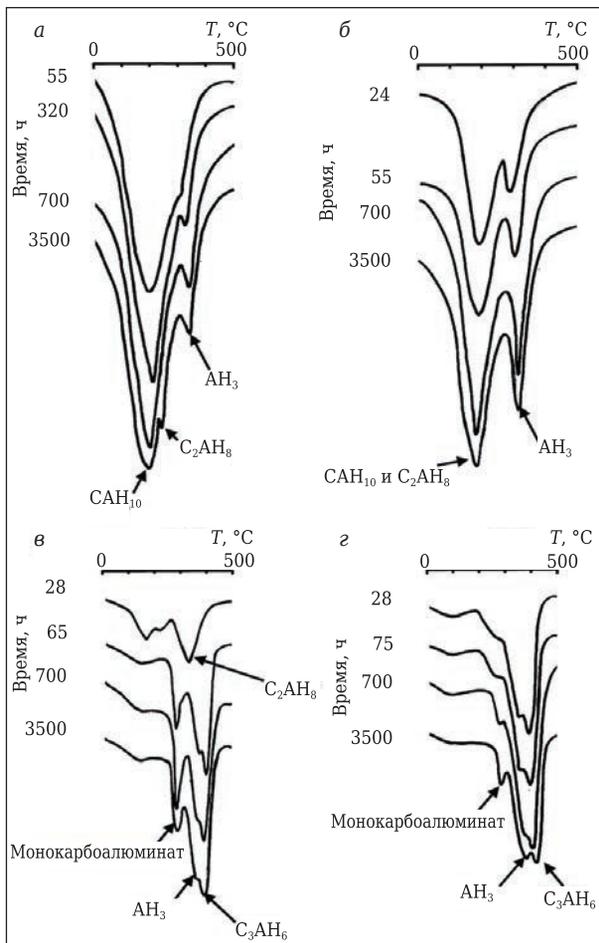


Рис. 1. ДТА глиноземистых бетонов в зависимости от температуры твердения, $^\circ\text{C}$: а — 5; б — 20; в — 40; з — 60 [5]

натов кальция [11]. Все это относится к случаю твердения цемента во влажных условиях.

Таким образом, при температуре ниже 10 °С для гидратации бетона требуется 10 моль воды на каждый моль СаО вяжущего, в интервале 10–40 °С — от 5,5 до 10 моль, а выше 40 °С — 4 моль воды. В массовом соотношении количество воды должно превышать количество СаО в сухой смеси в 3,2 раза при низкой и в 1,3 раза при высокой температуре. Твердение глиноземистых бетонов в производственных условиях происходит при 15–25 °С, а содержание СаО в современном низкоцементном бетоне составляет около 2 %, соответственно, стехиометрическое количество воды затворения составляет 3,5–5,0 %. Фактически количество вводимой воды отличается в большую сторону на 1–2 % (от массы сухой смеси) от рассчитанного по стехиометрии. Соответственно, на момент начала термообработки изделий они содержат около 2 % химически не связанной воды и 3–5 % химически связанной. При нагревании химически связанная вода переходит в свободное состояние путем дегидратации по реакциям (2) и (3), а также при температуре выше 200 °С происходит разложение стабильных гидроалюминатов кальция: при 210–300 °С разлагается АН_3 и при 240–370 °С — $\text{С}_3\text{АН}_6$ [12–14].

Метастабильные гидроалюминаты при 50–100 °С в течение нескольких минут переходят в стабильный $\text{С}_3\text{АН}_6$ или дегидратируются при 80–200 °С [12, 15–17]. Причем дегидратация САН_{10} завершается до 120 °С, а $\text{С}_2\text{АН}_8$ дегидратируется в интервале 170–195 °С. На рис. 2 показан график изменения количества свободной воды в материале, образующейся при разложении гидроалюминатов кальция, в зависимости от температуры для разных условий твердения (по данным ДТА, приведенным в работе [5]): количество выделяющейся воды приведено в молях на 1 моль СаО, избыточно введенная вода не учитывалась. При температуре выше 370 °С все гидроалюминаты становятся нестабильными, однако при выполнении дифференциально-термического анализа (ДТА) выделение воды из бетонных смесей наблюдается при 550 °С и выше, что, по-видимому, следует связывать со скоростью подъема температуры в измерительной ячейке дериватографа.

Необходимо отметить, что влажность, определенная по данным рис. 2, должна быть увеличена на количество воды, введенной сверх стехиометрии, и уменьшена на количество воды, потерянной в результате сушки к моменту исследования. Причем потери воды при сушке будут неодинаковы для слоев материала, расположенных на разной глубине от поверхности изделия. Вывести аналитическую формулу для этой величины не представляется возможным, соответственно, ее определение является одной из задач численного моделирования.

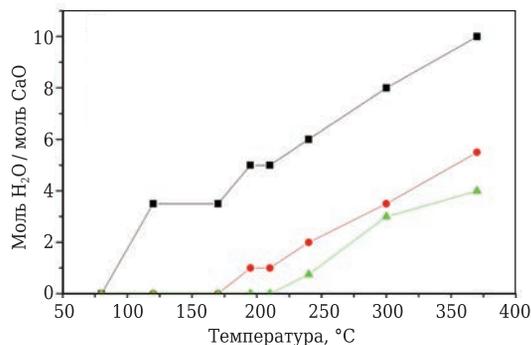


Рис. 2. Образование свободной влаги за счет термического разложения гидроалюминатов кальция в зависимости от температуры твердения бетона, °С: ■ — ниже 10; ● — 27–40; ▲ — выше 40

В настоящее время производителями бетонов разработаны модифицирующие добавки, которые подавляют образование кристаллических фаз при твердении бетонов, приводя к образованию аморфного геля [18]. При этом образующаяся аморфная фаза высвобождает воду уже при температурах ниже 150 °С. Эта фаза обладает мелкими канальными порами, порядок размера которых составляет около 10^{-8} м [19]. Также для создания непрерывной канальной пористости в огнеупорных бетонах широко применяются полимерные выгорающие волокна, при этом диаметр образующихся пор имеет порядок 10^{-6} м.

ДИФфуЗИЯ ВОДЫ В ПОРИСТОМ КЕРАМИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

Процесс сушки огнеупорного бетона описывается общими закономерностями сушки капиллярно-пористого тела [20] и складывается из периодов постоянной и уменьшающейся скорости сушки. Период постоянной скорости сушки соответствует испарению влаги всей поверхностью изделия, причем как влаги, изначально находившейся вблизи поверхности (в начале процесса сушки), так и влаги, поступающей к поверхности в первый период за счет капиллярных явлений. В дальнейшем скорость сушки снижается за счет того, что поверхностный слой материала существенной толщины высох и доставка влаги из более глубоких слоев происходит медленнее, чем ее испарение с поверхности [1]. Далее происходит диффузия влаги из закрытых пор в полости, имеющие выход на поверхность, а также происходят дегидратация гидроалюминатов кальция и движение освободившейся влаги как в твердом теле, так и по полостям. Здесь и далее будем называть *одиночной порой* — сферическую пустоту в материале, размер которой определяется по результатам микроструктурного анализа, *стягивающим кластером* — множество пор, имеющих общую границу и выходящих на разные грани образца или изделия (стягивающие

кластеры обеспечивают проницаемость материала для газов или жидкостей и соответствуют совокупности сообщающихся пор), *изолированным кластером* — множество граничащих друг с другом пор, имеющих выход не более чем на одну поверхность образца или изделия. При этом следует иметь в виду, что капиллярные поры могут относиться как к стягивающим, так и к изолированным кластерам в зависимости от того, являются они сквозными или тупиковыми.

При введении в матрицу выгорающих полимерных волокон или при использовании гелеобразующих добавок возникают дополнительные тонкие каналные поры. При доле таких пор более 0,6 % (точное значение зависит от геометрической формы образующейся поры [21]) все пустоты перечисленных выше типов будут соединены между собой образовавшимися капиллярами.

В начальный момент сушки вся химически не связанная вода находится в порах, при этом свободная вода внутри кристаллической решетки отсутствует [22]. Таким образом, испарение воды из бетонов включает следующие этапы (зачастую протекающие одновременно):

1. Движение воды или водяных паров по кластерам к поверхности изделия — это сравнительно быстрый процесс, описываемый уравнением Пуазейля [23]:

$$V = \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\Delta P}{h}, \quad (7)$$

где V — скорость движения воды в кластере; r — радиус кластера; μ — вязкость воды; ΔP — разность давлений между окружающей средой и кластером, учитывающая капиллярное давление, гидростатическое давление и давление паров воды в случае повышенной температуры процесса; h — высота поднятия жидкости в капилляре, или пройденный путь.

Следует учитывать, что вязкость и разность давления в уравнении (7) являются функциями температуры, которая, в свою очередь, в реальных условиях неодинакова для разных участков материала при его сушке. Таким образом, уравнение (7) требует численного решения.

2. Диффузия свободной воды из закрытых пор к поверхности изделия или к ближайшему стягивающему кластеру через слой твердого материала описывается уравнением Фика [24]:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dS, \quad (8)$$

где массоперенос $\frac{dm}{dt}$ через элементарную площадку dS пропорционален градиенту концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$ в направлении диффузии, коэффициент пропорциональности D носит название коэффициента диффузии.

3. Разложение гидроалюминатов кальция в интервале 80–370 °С с выделением свободной воды в твердую фазу и последующей диффузи-

ей к ближайшей закрытой поре или к кластеру, аналогично пункту 2 и уравнению (8) при диффузии по твердому телу и уравнению (7) при движении в стягивающем кластере.

Следует отметить, что сам механизм диффузии воды через слой твердого материала не является предметом данного исследования. Для проводимого моделирования необходимо определить только скорость процесса независимо от того, является ли этот процесс результатом движения влаги по наноразмерным капиллярам затвердевшего геля гидроалюминатов кальция (удельная поверхность которых составляет до 400 м²/г, а средний диаметр пор — до 3 нм [25]) или последовательных реакций гидратации и дегидратации оксидов или истинной диффузии воды в кристаллах [26].

Таким образом, в процессе сушки бетона происходят три процесса, протекающие в определенных перекрывающихся интервалах температуры. Моменты начала и окончания этих процессов могут быть зафиксированы по изменению скорости потери массы материалом в процессе сушки [17].

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ БЕТОНА И ЕЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для описания текстуры материала была применена теория протекания (перколяции), разработанная в середине XX в. для исследования электрических свойств механических смесей проводящих и изоляционных материалов [3]. Она также позволяет строить математические модели структуры многофазных материалов. При этом структура керамического, в частности бетонного, материала была представлена в виде двухуровневой модели, на первом уровне которой находятся крупные зерна заполнителя, распределенные в непрерывной матрице, представленной мелкими зернами заполнителя, связующим и порами. Текстура матрицы является вторым уровнем модели и представляет собой взаимопроницающие твердую фазу (мелкие зерна заполнителя и связующее) и фазу пустоты (поры). Причем математический подход к моделированию обеих уровней иерархии материала одинаков. Модель бетона, полученная при помощи теории протекания, показана на рис. 3.

При использовании математической модели текстуры в расчетах удаления воды при сушке материала необходимы данные о средних расстояниях между ее различными элементами, такими как одиночные поры, изолированные кластеры, стягивающие кластеры и произвольные области твердого тела. Исходными данными для вычисления расстояний служат количественные соотношения между порами различных типов в матрице огнеупорных бетонов, показанные на рис. 4. Соотношение пустот разных типов резко изменяется при увеличении общей пористости более 30–33 % (в случае равноразмерных сферических пор),

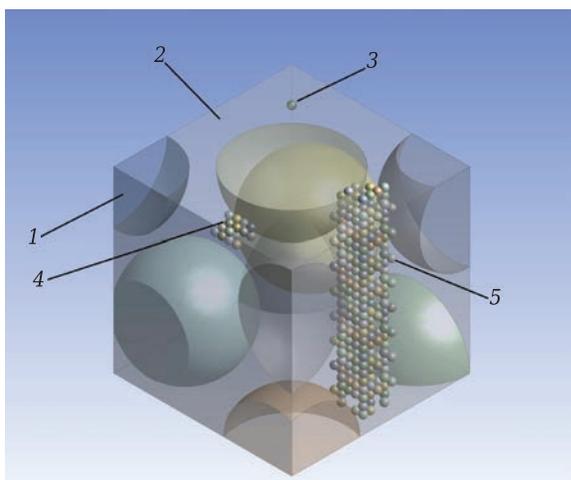


Рис. 3. Модель текстуры бетона: 1 — крупное зерно заполнителя (все крупные сферы); 2 — твердая часть матрицы; 3 — одиночная пора в матрице; 4 — изолированный кластер (крупная пора, не имеющая выхода на поверхность расчетной области); 5 — стягивающий кластер, выходящий на противоположные грани расчетной области (кластер второго порядка). Микропористость, возникающая при введении полимерных волокон или гелеобразующих модифицирующих добавок, не отражена

что связано с так называемым перколяционным переходом [3], который характеризуется образованием стягивающего кластера, а также является критической точкой для функций расстояний между разными элементами текстуры матрицы бетонов. При наличии вытянутых каналных пор в материале уровень перколяционного перехода значительно сокращается пропорционально соотношению длины и диаметра пор и при значении этого соотношения 1000 и более становится равным приблизительно 0,6 % [21].

Примененная математическая модель огнеупорного бетона предполагает, что все имеющиеся в материале поры распределены в матрице, а зерна заполнителя не обладают существенной открытой пористостью. Это утверждение выполняется строго для большинства тяжелых бетонов с плотным заполнителем, пористостью которого можно пренебречь, широко применяемых в качестве огнеупоров в черной металлургии. Существенной пористостью заполнителя считают ту, при которой вероятность выхода поровых кластеров на поверхность зерен низка. При проведении вычислительных экспериментов данное условие гарантированно выполнялось в тех случаях, когда открытая пористость составляла менее 5 % (в отдельных случаях данное условие выполнялось

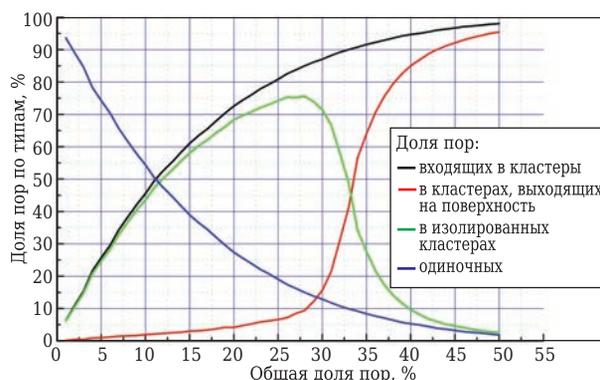


Рис. 4. Распределение пор по типам в зависимости от общей пористости

при открытой пористости до 10 %). В случае бетонов на пористых заполнителях модель требует некоторых уточнений, которые на данный момент оставлены за рамками выполненной работы.

Вторым допущением модели является размерный фактор: считалось, что на ее первом уровне средний размер зерна и средняя толщина слоя матрицы между зернами близки по значению. Согласно данным микроструктурного анализа данное допущение соответствует действительности для огнеупорных бетонов, а для обжиговых материалов оно неверно — в этом случае слой матрицы существенно тоньше и при использовании модели для расчетов обжиговых материалов требуется существенная доработка. В случае введения в материал полимерных волокон или образования микропор в аморфном геле необходимо рассматривать наложение (суперпозицию) микропор и поровой структуры, смоделированной по описанной выше методике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования диффузии воды в бетоне были выбраны два огнеупорных состава с открытой пористостью 18,5 и 19 % (после сушки при 110 °С в течение 24 ч) и содержанием CaO 1,0 и 0,5 % соответственно, приготовленные с использованием цемента марки Secar 71. Применив данные рис. 4 для двухуровневой модели структуры бетона, получим, что при содержании матрицы в бетоне около 45 об. % (типичная величина для огнеупорного бетона) текстура образцов будет иметь характеристики, приведенные в табл. 1.

В материал вводили 5,5 и 3,9 мас. % воды при содержании 1,0 и 0,5 % CaO соответственно. Об-

Таблица 1. Характеристика текстуры исследованных бетонов, %*

Состав	Содержание CaO	Открытая пористость	Пористость матрицы	Одиночные поры	Изолированные кластеры	Стягивающие кластеры
1	1,0	18,5	40	6	10	84
2	0,5	19,0	42	4	7	89

* Открытая пористость бетона и пористость матрицы указаны в об. % по отношению к объему всего образца и объему матрицы соответственно; одиночные поры и кластеры разного типа — по отношению к общему объему пор [27].

разцы формовали и выдерживали в течение 3 сут при комнатной температуре (около 20 °С). Образцы состава 1 выдерживали в воздушно-влажных условиях, а состава 2 просто на воздухе при его естественной влажности. Следует ожидать, что продукты твердения будут содержать САН_{10} , $\text{С}_2\text{АН}_8$ и АН_3 , т. е. протекают реакции (1), (2) и (5), и соотношение САН_{10} к $\text{С}_2\text{АН}_8$ в продукте составит приблизительно 2:1 [28, 29]. Таким образом, результирующая химическая реакция при 20 °С может быть представлена следующей схемой:



при этом стехиометрический расход воды для данных условий составляет 7,75 моль на 1 моль СаО (2,50 и 1,25 мас. % для состава 1 и 2 соответственно). Количество химически не связанной воды составит 3,0 и 2,65 % для составов 1 и 2 соответственно. На рис. 5 приведены графики сушки (потери массы) составов 1 (А) и 2 (Б) при разных температурах. Процедура сушки заключалась в следующем: печь предварительно разогревали до требуемой температуры, а затем в нее помещали образцы, вес которых фиксировали через определенные промежутки времени.

Анализ рис. 5 показывает, что химически не связанная вода практически полностью удаляется при 160 °С за 3 ч, а при 200 °С — за 2 ч, при 120 °С для полного удаления свободной воды оказывается недостаточно 6 ч. Окончанию выделения свободной воды соответствует точка перегиба на графиках потери массы. После указанного времени начинает выделяться вода, образующаяся при разложении гидроалюминатов кальция (прямые восходящие участки графиков для 160 и 200 °С на рис. 5). При этом в начальный момент времени химически связанная вода равномерно распределена в твердой части связующей матрицы бетона. Кривые для 160 и 200 °С для обоих составов имеют выраженные части, соответствующие преобладающим процессам выделения свободной или химически связанной воды. Следует отметить, что некоторое превышение фактических потерь влаги над расчетными на этапе удаления свободной воды, особенно для состава 2, свидетельствует о том, что параллельно протекает процесс раз-

ложения гидроалюминатов кальция и удаления химически связанной воды. Для моделирования процесса удаления свободной влаги необходимо пользоваться уравнением (7) с учетом того, что наличие свободной воды в стягивающем кластере будет создавать дополнительное давление водяных паров и, согласно уравнению (8), будет препятствовать разложению гидроалюминатов и диффузии воды в твердой части матрицы.

В случае применения гелеобразующих модифицирующих добавок возникающая в связке пористость позволяет удалить через капилляры практически всю свободную воду в течение 1 ч (согласно экспериментальным данным [18]). Действительно, в случае полностью проницаемой текстуры геля при диаметре поры 1 нм и скорости нагрева 20 град/ч перемещение свободной воды из центра образца к его периферии согласно зависимости (7) произойдет примерно за 500 с. Данная величина не является временем, необходимым для полного удаления свободной воды из образца, поскольку для расчета полного времени требуется учитывать кроме скорости движения воды также суммарную площадь сечения пор геля, их протяженность и объем удаляемой влаги. Подробнее методика расчета времени сушки и результат будут рассмотрены в последующей работе, однако отметим, что время, необходимое для полного удаления свободной воды из образца, рассчитанное по методике авторов настоящей статьи, превышает время перемещения воды от его центра до периферии приблизительно на порядок, т. е. результаты моделирования в целом соответствуют экспериментальным данным.

Далее оценивали расстояние от произвольной точки матрицы до стягивающего кластера, которое согласно теории при отсутствии волокон составляет 0,55 размера элементов расчетной области (среднего размера зерна матрицы или одиночной поры): для обоих составов это расстояние составляет 20–30 мкм. Площадь поверхности стягивающего кластера, определенная методами теории протекания, приведена в табл. 2 [27].

Характерный размер матрицы соответствует среднему расстоянию от произвольной точки

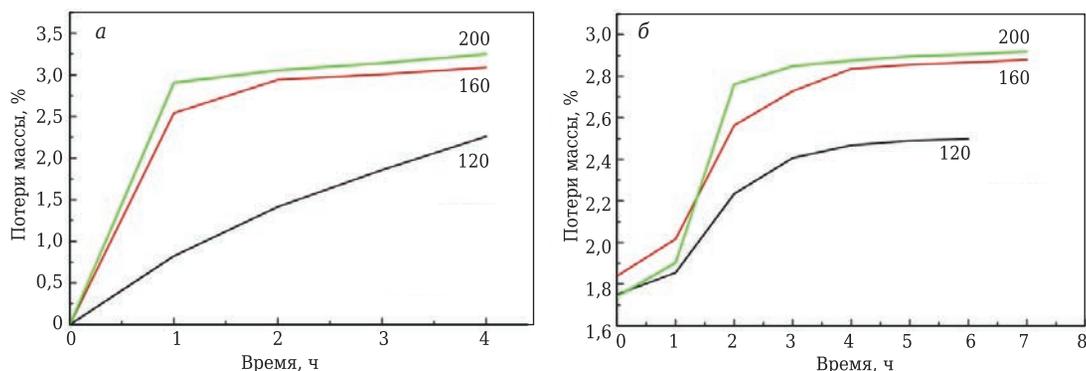


Рис. 5. Графики сушки образцов-кубов с ребром 70 мм состава 1 (а) и 2 (б). Температура, °С, указана на кривых

Таблица 2. Геометрические характеристики стягивающего кластера

Состав	Удельная поверхность стягивающего кластера, м ² /м ³		Характерный размер матрицы, мкм
	в матрице	в материале	
1	22000	10000	20
2	25000	11000	18

твердой части матрицы до ближайшей поверхности стягивающего кластера пор. В табл. 2 эта величина рассчитана, исходя из объема и плотности матрицы и площади поверхности стягивающего кластера, а выше в тексте — исходя из размеров зерен матрицы. Таким образом, оба результата являются приблизительными и позволяют только оценить порядок данной величины. Результаты анализа графиков рис. 5 с применением данных табл. 2 и уравнения (8) приведены в табл. 3.

Порядок коэффициента диффузии воды составил 10^{-12} , что отличается от определенного ранее 10^{-10} [30]. Это объясняется тем, что ранее его определяли для материала как единого целого, т. е. исследовалась диффузия воды в пористом твердом теле; в настоящей работе материал был разделен на твердую фазу (для которой определен коэффициент диффузии) и поры.

Важным этапом сушки бетонов является эвакуация водяного пара из замкнутых внутренних полостей матрицы — одиночных пор и изолированных кластеров. Быстрое испарение этой влаги и является причиной взрывного разрушения бетонных изделий и футеровок при температуре выше точки кипения воды [31]. Для того чтобы избежать взрывного разрушения, необходимо, используя коэффициент диффузии воды, определенный в табл. 3, и среднее расстояние от закрытых пор до стягивающих кластеров, рассчитать время выдержки при безопасной температуре (определяемой из прочности материала), требуемое для удаления воды из закрытых полостей. В процессе нагрева изделия на производстве следует уделять особое внимание соблюдению именно этого участка графика сушки.

Полученные результаты позволяют обоснованно подходить к разработке режимов сушки бетонных изделий, учитывая скорость удаления влаги при различных температурах (как правило, во время сушки реальные изделия находятся в некотором поле температур и скорость сушки для разных зон изделия фактически оказывается различной), а также размерные факторы — геометрическую форму изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс сушки огнеупорного бетона удовлетворительно описывается моделью сушки капиллярно-пористого тела с перколяционной текстурой. При этом перколяционная модель

Таблица 3. Коэффициент диффузии воды для исследованных бетонов

Состав	Температура, °С	Потери массы, %	Время, ч	Коэффициент диффузии, 10^{-12} м ² /с
1	160	0,150	2	5,13
	200	0,340	3	8,16
2	160	0,044	3	1,27
	200	0,069	4	2,45

позволяет рассчитывать коэффициент диффузии воды через твердую матрицу бетона и с помощью этой величины вычислять необходимое время выдержки бетонного изделия при определенных температурах во время сушки.

При этом необходимо учитывать, что во время сушки реализуются различные механизмы движения влаги в материале:

- движение жидкой воды в стягивающих кластерах при температуре ниже температуры кипения;

- движение пара в стягивающих кластерах;
- разложение гидроалюминатов кальция при 80–370 °С и движение высвободившейся воды к внутренней поверхности стягивающего кластера путем диффузии в твердом теле;

- диффузия свободной воды из замкнутых полостей материала (одиночных пор и изолированных кластеров) — во всем диапазоне температур. При температуре ниже 120–160 °С, когда эвакуация свободной воды из стягивающего кластера происходит медленно, диффузия из замкнутых полостей затруднена вследствие наличия давления водяного пара в стягивающем кластере.

Модель позволяет учесть влияние условий твердения бетона на его конечный фазовый состав и, как следствие, соотношение свободной и химически связанной воды на момент начала термообработки. Кроме того, модель позволяет описывать текстуру и распределение пустот в материале по типам и, соответственно, определять количество влаги в закрытых пустотах, которая ответственна за взрывное разрушение материалов при сушке.

Совместное решение четырех перечисленных задач движения влаги в материале при условии, что давление водяного пара в закрытых пустотах материала не может превышать критической величины, инициирующей рост разрушающей трещины, позволяет определить граничные условия для формирования требуемого температурного поля изделия, т. е. безопасный режим сушки или нагрева для бетона. Введение дополнительного условия, что температура нагрева должна при этом обеспечивать максимальную скорость сушки, дает возможность оптимизации режимов сушки на производстве.

Предложенная модель не противоречит имеющимся многочисленным, в том числе экспериментальным, данным об интенсификации процесса сушки при помощи введения полимерных волокон в материал или гелеобразующих модифицирую-

щих добавок. Используемые в модели зависимости позволяют оценить скорость удаления влаги при использовании таких добавок.

Библиографический список

1. **Salomao, R.** Drying additives for refractory castables: aluminum powder and polymeric fibers / R. Salomao, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli // *Ceramica*. — 2008. — Vol. 54. — P. 259–267.
2. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Metallurgiya, 1982. — 208 с.
3. **Шкловский, Б. И.** Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. — М. : Наука, 1979. — 416 с.
4. **Cardoso, F. A.** Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables / F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi, V. C. Pandolfelli // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 24. — P. 2073–2078.
5. **Kirca, O.** Temperature effect on CAC based composite binders / O. Kirca. — PhD thesis, Middle East Technical University, 2006.
6. **da Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. da Luz, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Goller Verlag, 2014.
7. **Hagiwara, S.** Thermal and pressure analyses for drying castable refractories Incorporating FEM / S. Hagiwara, Y. Tominaga, T. Shirahama, S. Taketomi // *Journal of Technical Association of Refractories*. — 2015. — № 2. — P. 112.
8. **Scrivner, K. L.** Calcium aluminate cements ; ch. 13 in Lea's chemistry of cement and concrete. 4th edition / K. L. Scrivner, A. Capras ; ed. by P. C. Hewlett. — New York : John Wiley and Sons, 1998.
9. CEN/TC 51 N 645, Report of CEN/TC 51 WG 6 TG1: Calcium Aluminate Cement, Krakow, 2000.
10. **Odler, I.** Special inorganic cements / I. Odler. — E and FN Spoon Publication, New York, 2000.
11. **Lamour, V. H. R.** Mechanical properties of calcium aluminate cement concretes / V. H. R. Lamour, P. J. M. Monteiro, K. L. Scrivener, H. Fryda // *Proceedings of the International Conference on CAC*. — Edinburgh, UK, 2001. — P. 199–213.
12. **Nishikawa, A.** Technology of monolithic refractories / A. Nishikawa. — Tokyo : Plibrico Japan Co, Ltd, 1984.
13. **Maczura, G.** Refractory cements. Ceramic Proceedings / G. Maczura, L. D. Hart, R. P. Heilich. — The American Ceramic Society, Inc., 1983. — P. 11.
14. **Schmitt, N.** Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable / N. Schmitt, J. F. Hernandez, V. Lamour [et al.] // *Cement and Concr. Res.* — 2000. — Vol. 30. — P. 1597–1607.
15. **Parker, K. M.** Refractory calcium aluminate cements / K. M. Parker, J. H. Sharp // *Trans. J. British Ceram. Soc.* — 1982. — Vol. 81. — P. 35–42.
16. **George, C. M.** Aspects of calcium aluminate cement (CAC) hydration (Presented at the Refractories Symposium) / C. M. George // *The American Ceramic Society, St. Louis Section, St. Louis, 1994*.
17. **Nilforoushan, M. R.** The effect of time on the hydration reactions of a refractory calcium aluminate cement investigated by SEM / M. R. Nilforoushan,

- J. H. Sharp // *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR'2001 ALAFAR, Cancun, 2001*. — P. 1586–1597.
18. **Wohrmeyer, C.** Dry out of dence refractory castables via use of permeability enhancing active compound / C. Wohrmeyer, J.-M. Auvray, C. Zetterstrom // *59th International Colloquium on Refractories. Eurogress, 2016*. — P. 40–44.
19. **Пшембаев М. К.** Поровая структура дорожного бетона / М. К. Пшембаев, В. В. Гиринский, Я. Н. Ковалев [и др.] // *Наука и техника*. — 2016. — Т. 15, № 4. — С. 298–307. DOI: 10.21122/2227-1031-2016-15-4-298-307.
20. **Лыков, А. В.** Теория сушки / А. В. Лыков. — М. : Энергия, 1968. — 472 с.
21. **Garboczi, E. J.** Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids / E. J. Garboczi, K. A. Snyder, J. F. Douglas, M. F. Thorpe // *Phys. Rev.* — 1995. — E 52. — P. 819.
22. **Невилль, А. М.** Свойства бетона / А. М. Невилль. — М. : Издательство литературы по строительству, 1972.
23. **Левич, В. Г.** Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. — М. : ГИФМЛ, 1959. — 700 с.
24. **Путилов, К. А.** Курс физики. В 3 т. / К. А. Путилов, В. А. Фабрикант. — М. : ГИФМЛ, 1963.
25. **Серпионова Е. Н.** Промышленная адсорбция газов и паров. Изд. 2-е / Е. Н. Серпионова. — М. : Высшая школа, 1969. — 416 с.
26. **Габуда, С. П.** Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках / С. П. Габуда, А. Ф. Ржавин. — Новосибирск : Наука, 1978. — 160 с.
27. **Заболотский, А. В.** Построение и исследование модели поровой структуры керамического материала / А. В. Заболотский // *Инновационная наука*. — 2017. — № 03-1. — С. 27–34.
28. **Smith, A.** Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: effect of setting time and temperature on the early hydration / A. Smith, T. Chotard, N. Gimet-Breart, D. Fargeot // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 22. — P. 1947–1958.
29. **Smith, A.** Ultrasonic measurements as an in situ tool for characterising the ageing of an aluminous cement at different temperatures / A. Smith, T. Chotard, N. Gimet-Breart, D. Fargeot // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 22. — P. 2261–2268.
30. **Заболотский, А. В.** Математическое моделирование движения влаги в огнеупорных бетонах и торкрет-массах во время сушки / А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, Р. А. Донич [и др.]. // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 12. — С. 6–12.
- Zabolotskii, A. V.** Mathematical modeling of the movement of moisture in refractory concrete and gunning bodies during drying / A. V. Zabolotskii, L. M. Aksel'rod, R. A. Donich [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 578–584.
31. **Заболотский, А. В.** Моделирование разрушения крупных бетонных блоков при сушке под воздействием термической нагрузки / А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод // *XV Минский международный форум по теплообмену*, Минск. — 2016. — Т. 3. — С. 133–136. ■

Получено 10.07.17

© А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, Д. А. Марченко, 2018 г.