

УДК 666.616:552.11

## КРИТЕРИИ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

Канд. техн. наук С. Е. БАРАНЦЕВА<sup>1</sup> (e-mail: svetbar@tut.by), канд. техн. наук А. И. ПОЗНЯК<sup>2</sup>, канд. хим. наук Л. И. ХМЫЛКО<sup>1</sup>, канд. техн. наук Ю. А. КЛИМОШ<sup>1</sup>, канд. техн. наук Н. Н. ГУНДИЛОВИЧ<sup>1</sup>, И. М. АЗАРЕНКО<sup>1</sup>, А. В. ПОСПЕЛОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет (Минск, Беларусь)

<sup>2</sup>Университет Дуйсбург-Эссен (Дуйсбург, Федеративная Республика Германия)

*Изучены и экспериментально подтверждены критерии достижения синергетического эффекта для совершенствования и управления процессом получения теплоизоляционных пористых материалов с использованием магматических пород кристаллического фундамента юга Республики Беларусь. К ним относятся физико-химические процессы в керамических массах (сырьевых гранулах) при нагревании и оптимальные условия термообработки. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии в комплексе с изучением специфики формирования пористой структуры и физико-химических свойств позволили разработать научные основы управления процессом получения теплоизоляционных материалов*

**Ключевые слова:** синергетический эффект, теплоизоляционный материал, гранитоиды, базальт, диабаз, термообработка, порообразование, структура

## CRITERIA OF A CONTROLLABLE PROCESS OF PRODUCING HEAT INSULATING POROUS CERAMIC MATERIALS USING MAGMATIC ROCKS

S. E. Barantseva<sup>1</sup>, A. I. Pazniak<sup>2</sup>, L. I. Khmylko<sup>1</sup>, Yu. A. Klimosh<sup>1</sup>, N. N. Gundilovich<sup>1</sup>, I. M. Azarenko<sup>1</sup>, A. V. Pospelov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University (Minsk, Belarus)

<sup>2</sup>University Duisburg-Essen (Duisburg, Germany)

*The criteria to achieve a synergistic effect for improving and controlling the process of producing heat-insulating porous materials using igneous rocks of the crystalline basement of the south of the Republic of Belarus have been studied and experimentally confirmed. These include physical and chemical processes in ceramic masses (raw granules) during heating and optimal conditions for heat treatment. The differential scanning calorimetry results in combination with the study of the specificity of the formation of the porous structure and the physicochemical properties made it possible to develop scientific foundations for controlling the process of producing heat-insulating materials*

**Keywords:** synergistic effect, heat-insulating material, granitoids, basalt, diabase, heat treatment, pore formation, structure

Цель исследования – создание теплоизоляционных пористых материалов, обладающих комплексом физико-химических свойств, на основе магматических горных пород, широко распространенных в кристаллическом фундаменте юга Республики Беларусь. Основными требованиями

к указанным материалам строительного назначения являются объемная и насыпная плотность, теплопроводность, механическая прочность при сжатии, морозостойкость, поскольку преимущественное применение они находят как заполнители легких бетонов. Подход к решению поставленных задач

заклучался в комплексном анализе теоретических предпосылок и результатов проведенных экспериментальных исследований для формулировки научных основ направленного процесса получения теплоизоляционных материалов на основе магматических пород и подтверждения синергетического эффекта влияния критериальных факторов как результата взаимодействия элементов системы, обеспечивающих формирование пористой структуры.

Синергетический эффект создается в совместной работе различных процессов. Он характерен не только для социальных, но и для динамических систем, в которых имеют место химические или биологические процессы. При всем многообразии различных систем есть основания считать, что для них правомерно наличие двух видов синергетического эффекта, связанных с сокращением затрат и улучшением результатов [1].

По химико-минеральному составу как первому и главному признаку пригодности сырья магматические породы являются перспективной основой для получения керамических пористых теплоизоляционных материалов. Химический состав используемых экспериментальных магматических пород (гранитоидов, диабазов и базальтов) находится в пределах массового содержания оксидов, %: 46,11 – 61,64 SiO<sub>2</sub>; 0,59 – 1,74 TiO<sub>2</sub>; 11,49 – 14,86 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,94 – 14,0 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO); 4,38 – 5,00 CaO; 3,32 – 9,43 MgO; 2,52 – 4,67 (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O); 0,20 – 0,35 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,19 – 0,42 MnO; 2,87 – 9,18 – потери при прокаливании [2]. Минеральный состав пород представлен следующими группами: кварц, полевые шпаты – ортоклаз и плагиоклазы (альбит, андезин, лабрадор, битовнит, анортит), слюды (мусковит, биотит), темноокрашенные минералы (авгит, роговая обманка, оливин); в базальтах присутствуют клинопироксен, хлорофеит и вулканическое стекло. Характерные отличия соотношений минералов в породах оказывают влияние на их физико-химические свойства.

Экспериментальные сырьевые композиции керамических масс состояли из основного компонента – одной из используемых магматических пород, пластифицирующего компонента – легкоплавкой глины, порообразующей добавки SiC и воды, из смеси которых путем грануляции изготавливался полуфабрикат – сырьевые гранулы, подлежащие обжигу.

Для определения возможности гранулирования керамических масс в приближении к производственным условиям предложена многофакторная компьютерная модель движения материала во вращающемся барабане-грануляторе, учитывающая

влажность керамической массы, частоту вращения барабана и линейную скорость агрегатов по его радиусу, а также форму и размер полуфабриката – сырьевых гранул, предназначенных для последующей термообработки. Экспериментальные данные подтвердили целесообразность применения разработанной модели для гранулирования умеренно пластичных керамических масс, содержащих гранитоиды (состав Г-30), базальт (Б-30), диабаз (Д-30). Функцию пластификатора выполняла легкоплавкая глина, оптимальное количество которой в сырьевых композициях составляло 30 % (по массе).

Изменение агрегатного состояния сырьевых составляющих имеет решающее значение для установления оптимальных температурно-временных параметров обжига, которые обеспечивают процесс вспучивания и формирования пористой структуры материала, непосредственно связанный с переходом системы в пиропластическое состояние с образованием жидкой фазы. На рис. 1 представлены результаты дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) исходных компонентов сырьевых композиций керамических масс, которые согласуются с теоретическим анализом возможности протекания реакций и являются основанием для выбора температурных параметров обжига и их оптимизации.

На кривой ДСК глины (см. рис. 1) термоэффекты соответствуют удалению физически связанной воды (эндозффект с экстремумом при 79,1 °С), выгоранию органической составляющей (353 °С), дегидратации глинистых минералов (497,4 °С), полиморфному превращению кварца (574,1 °С), разложению карбонатов (769,8 °С), силикатообразованию (883,5 °С), образованию жидкой фазы и спеканию (начало процесса при 1100 °С).

Температурный интервал плавления основного компонента сырьевых композиций – магматических пород составляет 1085 – 1240 °С (см. рис. 1), поэтому обжиг сырьевых гранул проводили при различных температурных экспозициях второй стадии обжига в интервале 1170 – 1200 °С с шагом варьирования температуры 10 °С. Следует отметить, что указанный температурный интервал также совпадает с аморфизацией глинистого компонента, о чем свидетельствует присутствие достаточно широкого эндотермического эффекта с минимумом при 1184 °С. Вместе с тем глубокие эндотермические эффекты при температуре 497,1 и 769,8 °С, отвечающие потере химически связанной воды вследствие разрушения кристаллической решетки каолинита и разложения карбонатных примесей в глине соответственно, вносят определенный вклад в повышение общей пористости материала.

Подробное изучение и оценка физико-химических процессов, которые происходят при высокотемпературной обработке сырьевой композиции на основе магматических пород, проведенные нами ранее, представлены в работе [3]. Так как в состав сырьевой композиции входят оксиды различной природы: кислотные ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ), амфотерные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и основные ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ), при высокотемпературной обработке эти соединения вступают в химическое взаимодействие друг с другом, образуя солевые композиции. Известно [4], что легкоплавкие оксиды ( $\text{FeO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) имеют более положительные значения энтальпии образования  $\Delta H_{f,298}^\circ$  и свободной энергии

Гиббса  $\Delta G_{f,298}^\circ$ . Поэтому по мере повышения температуры при обжиге керамических масс именно они первыми начинают вступать в реакцию с органическими примесями и кислотными оксидами ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Наиболее отрицательные значения  $\Delta H_{f,298}^\circ$  и  $\Delta G_{f,298}^\circ$  характерны для оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  [4], что свидетельствует об их низкой реакционной способности и для химических процессов с их участием требуются высокие температуры.

При температурах 1100 – 1200 °С, вероятнее всего, происходят процессы химического взаимодействия оксидов, сопровождающиеся разрыхлением структуры спекаемых композиций вследствие образования различных полимерных солевых форм. Разрыхляющим компонентом обязательно является вода, которая специально вводится в сырьевую композицию [3]. Согласно работе [5] в структуре получаемого пористого материала могут присутствовать поры различного размера, включая макро- (>50 нм), мезо- (2 – 50 нм) и микропоры (<2 нм). Поэтому удаление влаги из микропор весьма затруднено и происходит при температурах выше 1000 °С, что обуславливает возможность гидролиза  $\text{SiC}$  в паровоздушной смеси ( $\text{SiC} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CH}_4$ ), который, как показывает термодинамический анализ, заметно проявляется в интервале температур 1100 – 1250 °С. Таким образом, основным порообразователем при термообработке сырьевых

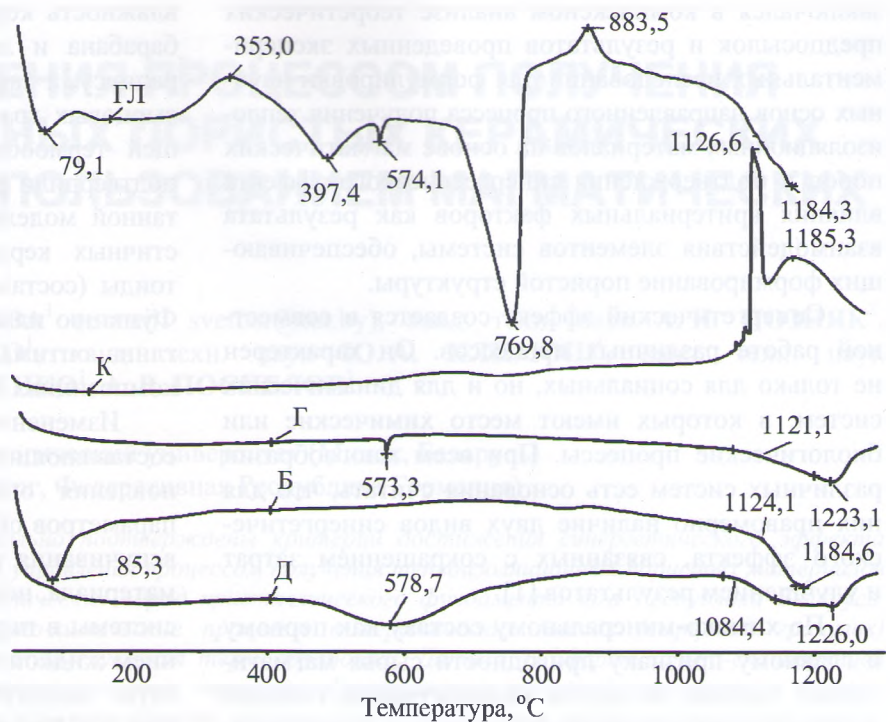


Рис. 1. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии гранитоидов (Г), базальта (Б), диабазы (Д), карбида кремния (К) и глины (ГЛ)

гранул является  $\text{CH}_4$ , который даже в небольшом количестве значительно развивает удельную поверхность и увеличивает объем пор в структуре керамической массы.

Электронно-микроскопическое исследование поверхности, обожженной при 1190 °С гранулы состава Г-30 (рис. 2), подтвердило наличие пор различного размера – от 0,1 до 15 мкм (поры обозначены овалами; белые участки поверхности – стекловидная фаза), что соответствует приведенному предположению [5].

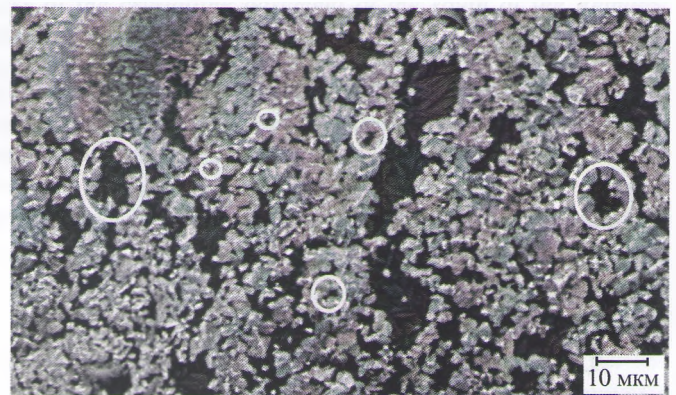


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности обожженной гранулы состава Г-30 при увеличении  $\times 1000$

Следует отметить, что характер структуры поверхности обожженных гранул составов Б-30 и Д-30 идентичен структуре поверхности гранул состава Г-30, что объясняется близостью химического и минерального составов используемых магматических пород.

Зависимость показателей основных определяющих свойств – коэффициента вспучивания, объемной плотности и водопоглощения, приведенная на рис. 3, позволила подтвердить правильность выбора температурных параметров второй стадии термической обработки.

Из рис. 3, а следует, что для композиций всех составов необходимый коэффициент вспучивания (2,5 – 3,0) достигается при температуре  $1190 \pm 5$  °С. Показатели объемной плотности (рис. 3, б), составляющие 600 – 800 кг/м<sup>3</sup>, согласуются со значением коэффициента вспучивания, подтверждают оптимальность температуры обжига  $1190 \pm 5$  °С и соответствуют требованиям, предъявляемым к теплоизоляционным материалам аналогичного назначе-

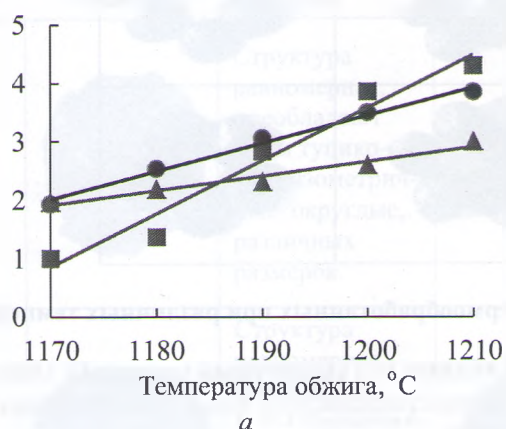
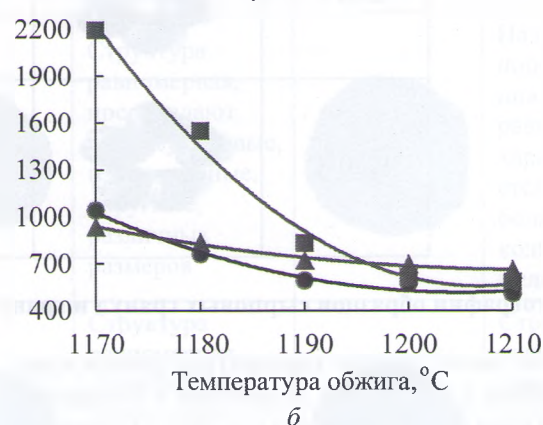
ния. Характер изменения водопоглощения у образцов всех исследуемых составов аналогичен, и его показатели (рис. 3, в) соответствуют требованиям нормативно-технической документации, где допускаются значения до 20 %.

На рис. 4 приведены фотографии образцов Г-30, Б-30 и Д-30, термообработанных при различных максимальных значениях температуры обжига, на которых отчетливо просматривается эволюция макроструктуры образцов при увеличении температуры обжига.

Так, отмечается увеличение объема сырцовых гранул, соответствующее изменению коэффициента вспучивания, приведенному на рис. 3, а, за счет интенсификации процесса порообразования по мере увеличения температуры обжига, при этом визуально наблюдается склонность к остекловыванию поверхности гранул.

Исключение составляют образцы на основе диабаза, поверхность которых при температуре обжига 1170 – 1180 °С практически не остеклована.

Кoeffициент вспучивания

Объемная плотность, кг/м<sup>3</sup>

Водопоглощение, %

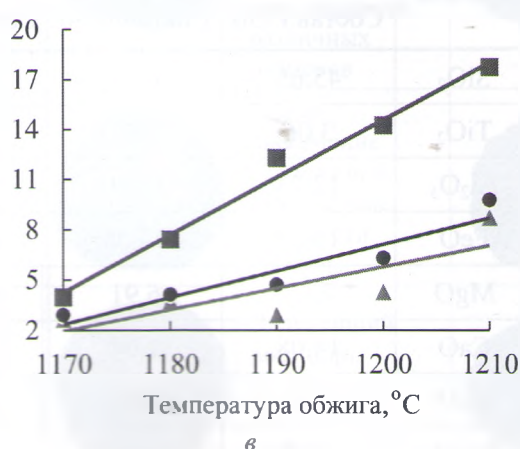


Рис. 3. Зависимость коэффициента вспучивания (а), объемной плотности (б) и водопоглощения (в) образцов от температуры обжига

▲ – Г-30; ● – Б-30; ■ – Д-30

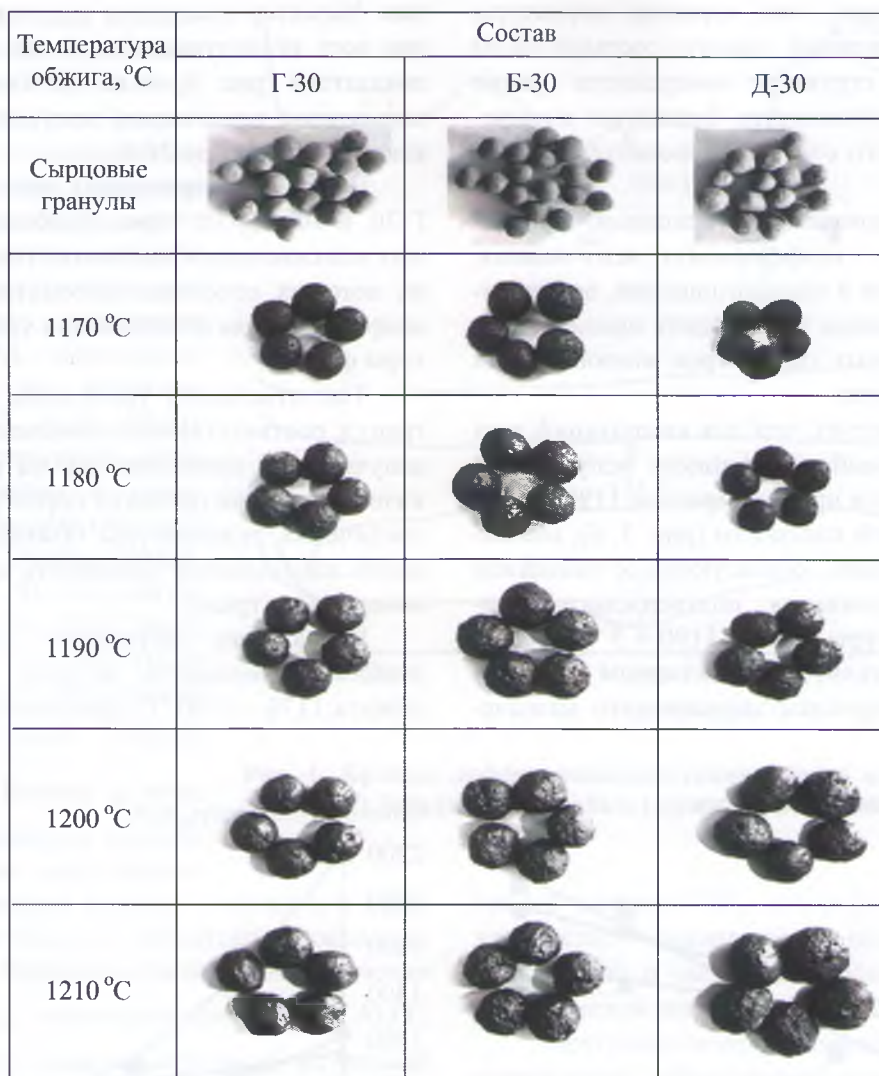


Рис. 4. Фотографии образцов сырцовых гранул и гранул, термообработанных при различных температурах

Несмотря на более низкую температуру начала плавления диабазов (1084 °С) по сравнению с базальтами и гранитоидами (1121 – 1124 °С) (см. рис. 1), интервал плавления у диабазов наиболее широкий (150 °С), что, вероятно, связано с высокой вязкостью расплава. Однако при температурах выше 1190 °С поверхность гранул практически идентична у образцов всех исследованных составов (см. рис. 4). Подтверждением этого является определенный методом электронного микронзондового локального анализа усредненный химический состав стекловидной фазы в обожженных гранулах, приведенный в табл. 1.

Как видно из табл. 1, повышенное суммарное содержание тугоплавких оксидов ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в стекловидной фазе образца Д-30, способствующее повышению ее вязкости, обуславливает более позднее изменение его пиропластического состояния, что несколько замедляет процесс порообразования по сравнению с образцами Г-30 и Б-30.

Таблица 1. Усредненный оксидный химический состав стекловидной фазы в обожженных гранулах

Оксиды	Массовое содержание оксидов, %		
	Состав Г-30	Состав Б-30	Состав Д-30
$\text{SiO}_2$	45,65	43,59	71,61
$\text{TiO}_2$	3,06	1,07	0,13
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,73	11,80	5,77
$\text{FeO}$	15,29	29,06	9,63
$\text{MgO}$	7,17	6,91	6,85
$\text{CaO}$	14,08	4,04	2,48
$\text{K}_2\text{O}$	0,83	1,12	2,05
$\text{Na}_2\text{O}$	1,19	2,41	1,49

Следует отметить, что в связи с повышенным содержанием оксида железа в образцах состава Б-30 наблюдается некоторая активизация образования стекловидной фазы.

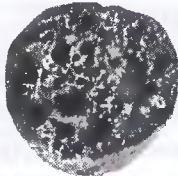
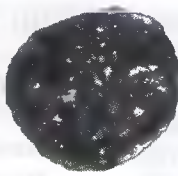
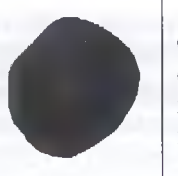


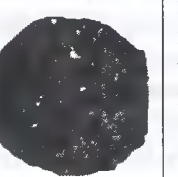
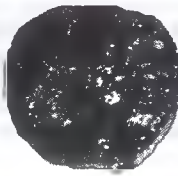
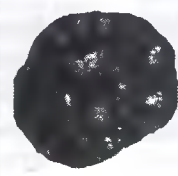
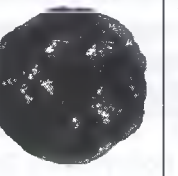
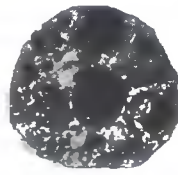
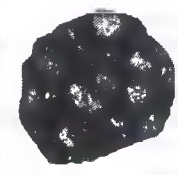
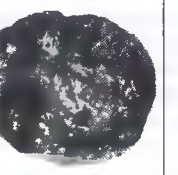
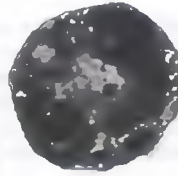
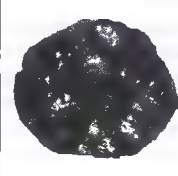
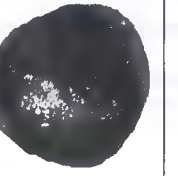
Визуальную оценку пористой структуры проводили на свежеприготовленных поперечных срезах обожженных гранул, что позволило оценить характер, размеры и распределение пор по объему (табл. 2).

Оптимальным температурным интервалом обжига является 1185 – 1195 °С, что подтверждено данными рис. 3 и табл. 2, при этом он эффективен

для термообработки сырьевых гранул с использованием как гранитоидных пород, так и базальтов и диабазов.

По комплексу физико-химических свойств – объемной плотности (650 – 700 кг/м<sup>3</sup>), насыпной плотности (395 – 420 кг/м<sup>3</sup>), теплопроводности (0,075 – 0,085 Вт/м·К), морозостойкости (150 циклов), механической прочности при сжатии (2,0 – 2,2 МПа) разработанные теплоизоляционные материалы соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам аналогичного назначения.

**Таблица 2.** Оценка пористой структуры обожженных гранул на основе гранитоидных, базальтовых и диабазовых пород

Температура обжига, °С	Образец состава Г-30	Оценка структуры	Образец состава Б-30	Оценка структуры	Образец состава Д-30	Оценка структуры
1170		Структура равномерная, поры небольшие, округлые, различных размеров		Структура равномерная, присутствуют неизометричные поры различных размеров		Спек с единичными мелкими порами
1180		Структура равномерная, преобладают поры тупиковые, изометричные, округлые, различных размеров		Структура равномерная, преобладают поры тупиковые, изометричные, округлые, различных размеров		Начало порообразования, структура равномерная, характеризуется наличием большого количества мелких пор
1190		Структура равномерная, преобладают поры открытого типа, тупиковые, изометричные, округлые, различных размеров		Структура равномерная, преобладают поры открытого типа, тупиковые, изометричные, округлые, различных размеров		Структура равномерная, преобладают поры тупиковые, изометричные, округлые, различных размеров
1200		Резкое увеличение размера пор, уменьшение прочности гранулы		Структура равномерная, крупнопористая, тонкостенная		Резкое увеличение размера пор с остеклованной поверхностью
1210		Дальнейший рост пор, увеличение количества стеклофазы		Структура равномерная, крупнопористая, тонкостенная		Дальнейший рост пор, увеличение количества стеклофазы

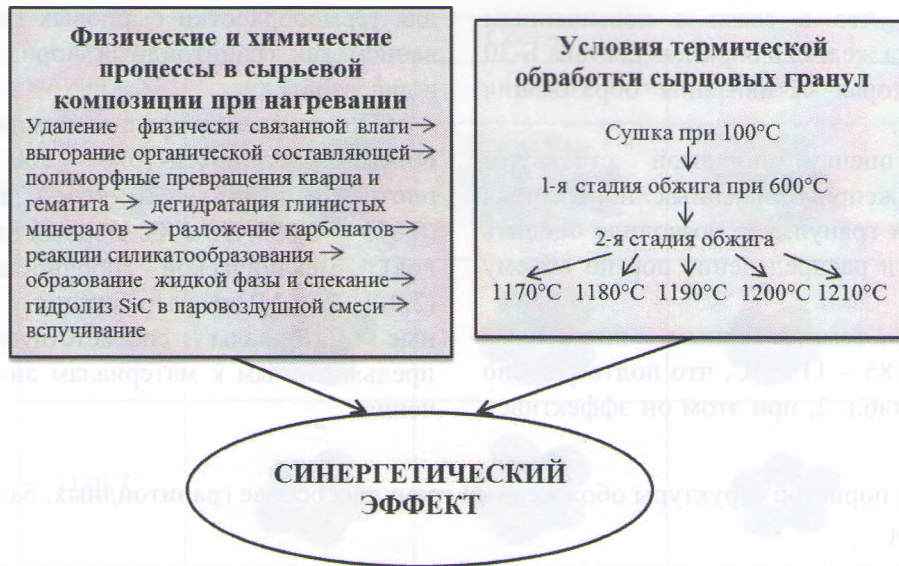


Рис. 5. Совокупность критериальных факторов, обеспечивающих синергетический эффект системы

Таким образом, требуемые свойства теплоизоляционных пористых материалов достигаются направленным формированием структуры, непосредственно связанным с физико-химическими процессами при нагревании и условиями термообработки, совокупность которых обеспечивает синергетический эффект системы (рис. 5).

Комплексные исследования, включающие теоретические аспекты возможности достижения синергетического эффекта за счет физико-химических процессов и соблюдения определенных условий термообработки, подтвержденные дифференциально-сканирующей калориметрией и изучением специфики формирования пористой структуры гранул с визуальной оценкой склонности к остекловыванию, в сочетании с экспериментальным определением основных физико-химических свойств позволили разработать научные основы управления технологическим процессом получения теплоизоляционных материалов на основе магматических пород Республики Беларусь.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабан В. А. Синергия: сферы проявления и источники получения // Вестник ТГЭУ. 2006. № 3. С. 90 – 98.
2. Пап А. М., Аксаментова Н. В., Архипова А. А., Найденов И. В. Химические анализы горных пород кристаллического фундамента Белоруссии: справочник / под ред. А. М. Папа. Минск: Наука и техника, 1988. 243 с.
3. Баранцева С. Е., Климов Ю. А., Хмылко Л. И. и др. Исследование физико-химических процессов, происходящих при формировании пористой структуры теплоизоляционных материалов на основе гранитоидных пород Беларуси // Тр. БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 2. С. 13 – 20.
4. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 607 с.
5. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.