

УДК 666.616; 552.11

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

© <sup>1</sup>С.Е. Баранцева, <sup>1</sup>Ю.А. Климош, <sup>2</sup>О.Ф. Кузьменкова, Н.Н. Гундилович

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Филиал «Институт геологии» Государственного предприятия «НПЦ по геологии»

Приведены результаты в области получения теплоизоляционных керамических материалов на основе магматических пород Беларуси. Оптимизированы составы сырьевых композиций, позволяющие улучшить пластичность керамических масс и обеспечить возможность их грануляции, а также оптимизированы температурно-временные параметры обжига. Выявлены особенности формирования пористой структуры, обеспечивающей необходимые коэффициент вспучивания, объемную и насыпную плотность, коэффициент теплопроводности, прочность при сжатии и водопоглощение материала. Подтверждена целесообразность и перспективность их использования в различных областях техники.

**Ключевые слова:** магматические породы, гранитоиды, базальт, диабаз, глина, порообразователь, керамический пористый материал, структура, дифференциальная сканирующая калориметрия, пластичность, физико-химические свойства.

The results of research in the field of producing heat-insulating ceramic materials based on igneous rocks of Belarus are presented. The compositions of raw materials and temperature-time parameters of firing have been optimized to improve the plasticity of ceramic masses and provide the possibility of their granulation. The features of the formation of a porous structure that provide the necessary coefficient of swelling, bulk and volume density, coefficient of thermal conductivity, compressive strength and water absorption of the material are revealed. It confirmed the feasibility and prospects to use igneous rocks of the Republic of Belarus in various fields of technology.

**Keywords:** igneous rocks, granitoids, basalt, diabase, clay, porous agent, porous ceramic material, structure, differential scanning calorimetry, plasticity, physico-chemical properties.

В настоящее время расширению минерально-сырьевой базы Республики Беларусь, как одному из критериальных факторов улучшения экономики страны и экологии, уделяется большое внимание. Особое внимание заслуживают пористые теплоизоляционные материалы, получаемые из магматических пород с небольшой корректировкой сырьевых композиций добавками. Область применения теплоизоляционной пористой керамики весьма обширна и включает, помимо промышленного и гражданского строительства, использование в технологических процессах, связанных с теплоизоляцией различных тепловых агрегатов, работающих при температурах до 1100–1200 °С.

К искусственным пористым заполнителям относятся керамзит, аглопорит, шлаковая пемза, вспученный перлит, пористые заполнители на основе отходов промышленности — топливных шлаков, зол, металлургических шлаков. В Республике Беларусь наибольшее распространение получило производство керамзитового гравия [1–3]

В научной литературе приведены сведения и данные, посвященные исследованиям в области использования в качестве основного компонента керамических масс для получения пористых заполнителей осадочных и изверженных магматических горных пород. С этой целью применяются следующие композиции: базальт, андезит, расплав



Климош Ю.А.



Гундилович Н.Н.

смеси соды и трепела, газообразователь [4]; отходы добычи и переработки гранита и шлам неабразивного карбида кремния [5]; отходы переработки гранита, глина, углеродсодержащие отходы, нефтешлам [6]; кремнеземсодержащие горные породы (альбитофир, диабаз, диорит), оксид алюминия и газообразователь [7].

Целесообразность проведения настоящей научно-исследовательской работы подтверждается необходимостью создания новых пористых материалов с высокими физико-химическими свойствами из доступного сырья, что способствует решению актуальных вопросов ресурсосбережения и утилизации отходов камнедробления.

Целью исследования является разработка составов сырьевых композиций керамических масс для теплоизоляционных материалов на основе белорусских гранитоидных, базальтовых и диабазовых магматических пород. Поскольку они относятся к тощим компонентам, требовалось улучшение пластических свойств масс для обеспечения возможности их формования.

Исследование включало решение двух основных задач: 1) разработка сырьевых композиций для керамических масс, имеющих число пластичности, позволяющее проводить формование полуфабриката (сырцовых гранул) методом грануляции; 2) подбор температурно-временных параметров обжига полуфабриката, обеспечивающих формирование пористой структуры конечного продукта с требуемыми физико-химическими свойствами (объемная и насыпная плотность, теплопроводность, водопоглощение и др.).

Объектом исследования являлись сырьевые композиции, содержащие магматические породы, пластифицирующую добавку в виде глинистого компонента, связующее и воду. В каче-

стве газообразователя использовался карбид кремния SiC, способный выделять достаточное количество газообразной фазы при окислении в процессе обжига и обеспечивать необходимую объемную и насыпную плотность материала. В качестве связующего при подготовке керамической массы использовалась карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) как модификатор вязкости и удерживающий воду агент.

В Республике Беларусь осуществляется промышленная разработка Микашевичского месторождения (Брестская область) нижнепротерозойских гранитоидных пород кристаллического фундамента. По составу породы представлены гранитами, в том числе лейкогранитами, гранодиоритами и кварцевыми диоритами. Основными минералами гранитоидов являются полевые шпаты, общее содержание которых достигает 80–85 %, кварц, биотит, амфибол. Присутствуют в небольшом количестве акцессорные минералы — циркон, сфен, магнетит.

Также в республике разведаны Новодворское месторождения базальтов вендского возраста (Брестская область) и диабазовое месторождение нижнепротерозойского возраста (Гомельская область). По минеральному составу базальт представлен плагиоклазом и клинопироксеном (авгитом, пижонитом), в небольших количествах присутствуют рудные минералы (магнетит, ильменит), анальцит, а также глинизированные вулканическое стекло и хлорофенит. Диабаз состоит из плагиоклаза, моноклинного пироксена (авгит), замещаемого амфиболом, оливина, магнетита и титаномагнетита с вторичным лейкоксеном. В некоторых разновидностях присутствуют кварц и калиевый полевой шпат. Усредненный химический состав экспериментальных проб горных пород приведен в табл. 1 [8].

Таблица 1. Усредненный химический состав экспериментальных проб

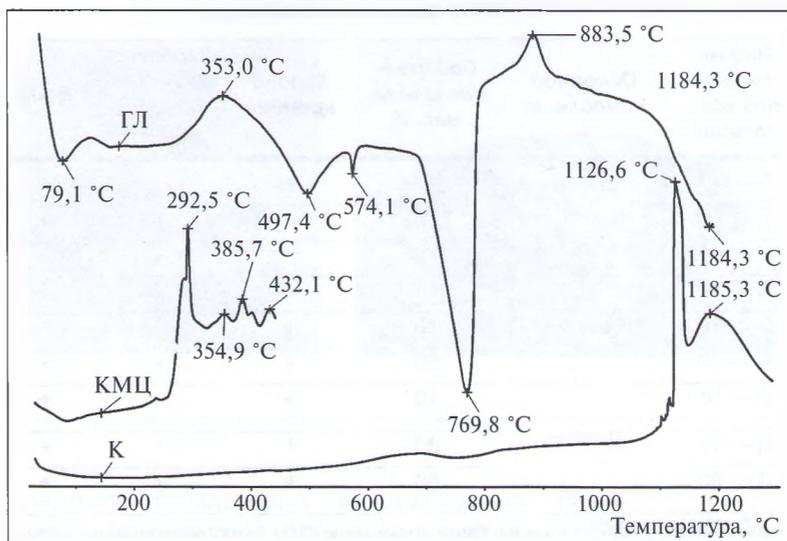
| Исследуемая порода | Массовое содержание оксидов, % |                                |      |      |                                      |                                      |                  |                               |      |        |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-------------------------------|------|--------|
|                    | SiO <sub>2</sub>               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | п.п.п. |
| Гранитоиды         | 61,64                          | 14,86                          | 4,38 | 3,32 | 8,94                                 | 2,52                                 | 0,93             | 0,35                          | 0,19 | 2,87   |
| Диабаз             | 45,54                          | 14,84                          | 7,78 | 9,43 | 11,3                                 | 4,67                                 | 0,59             | 0,20                          | 0,42 | 5,23   |
| Базальт            | 46,11                          | 11,49                          | 5,0  | 7,87 | 14,0                                 | 4,30                                 | 1,74             | 0,31                          | —    | 9,18   |

Исходя из химического состава, вышеуказанные породы являются кремнеземсодержащими и пригодными для получения керамических теплоизоляционных пористых материалов, причем, как показали ранее проведенные эксперименты, процессы при их нагревании происходят идентично.

В качестве пластифицирующего компонента использовалась отечественная глина месторождения «Лукомль» (Витебская область) красно-бурого цвета, плотная. Усредненный химический состав представлен оксидами, мас. %: SiO<sub>2</sub> — 55,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 14,10; CaO — 5,60; MgO — 3,10; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO — 7,50; K<sub>2</sub>O — 2,23; Na<sub>2</sub>O — 2,27; п.п.п. — 9,00 [9]. Глины месторождения «Лукомль» по составу каолинит — монтмориллонит — гидрослюдистые, содержат примесь α-кварца, гетита и гирогетита. Они являются легкоплавкими, среднепластичными, полукислыми, высокодисперсными, неспекающимися; огнеупорность составляет 1230 °С.

На первом этапе исследований методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), основанном на синхронной регистрации изменений температуры и состояния вещества, изучены химические и фазовые превращения, происходящие в исходных компонентах при нагревании, результаты которой приведены на рис. 1 а, б. Полученная информация позволяет внести определенные коррективы температурных параметров термической обработки, которые впоследствии обеспечивают достаточную поризацию, надлежащий коэффициент вспучивания и соответствующие физико-химические свойства пористого материала.

При анализе кривых ДСК исходных компонентов отмечены термоэффекты, присущие: 1) глинистым породам (удаление физической воды, полиморфные превращения кварца, разложение глинистых минералов и карбонатов); 2) КМЦ (процессы выгорания органической составляющей); 3) карбиду кремния (окисление с выделением газообразного диоксида углерода); 4) магматическим породам (удаление воды из глинизированного вулканического стекла у базальта; полиморфным превращениям кварца у гранитоидов и диабаза). При этом, фиксируются температурные интервалы плавления компонентов, кото-



**Рис. 1.** Кривые ДСК компонентов сырьевой композиции: а) ГЛ — глина; КМЦ — карбоксиметилцеллюлоза; К — карбид кремния; б) Г — гранитоиды; Б — базальт; Д — диабаз

рые служат критерием выбора оптимальной температуры обжига.

Для улучшения пластических свойств керамических масс с использованием тощих магматических пород проведено исследование по подбору содержания пластифицирующего компонента для обеспечения процесса грануляции и получения полупродукта — сырьевых гранул. При этом они должны отличаться необходимой механической прочностью после формования и сушки, поскольку по технологии получения пористых заполнителей предусматривается транспортировка гранул в тепловые агрегаты для последующего обжига и охлаждения, связанная с изменением высоты их падения.

При изготовлении образцов сырьевых гранул все исходные сырьевые материалы измельчались, подвергались сушке до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 1055 °С. Приготовление массы осуществлялось поэтапно путем тщательного смешивания в сухом состоянии порообразователя (карбида кремния) и породы, затем добавлялись пластификатор, связующее и в экспериментально определенном количестве вода. Шихта тщательно перемешивалась до тестообразного состояния и затем формовались сырьевые гранулы.

В табл. 2 приведен качественный состав экспериментальных сырьевых композиций. Для определения возможности грануляции керамической массы на примере сырьевой композиции, содержащей гранитоидную породу, бы-

Таблица 2. Качественный состав сырьевых композиций

| Индекс сырьевой композиции | Основной компонент | Содержание глины, мас. % | Карбид кремния | Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) | Вода |
|----------------------------|--------------------|--------------------------|----------------|------------------------------|------|
| Г — 10                     | Гранитоиды         | 10                       | +              | +                            | +    |
| Г — 30                     |                    | 30                       | +              | +                            | +    |
| Г — 50                     |                    | 50                       | +              | +                            | +    |
| Б — 10                     | Базальт            | 10                       | +              | +                            | +    |
| Б — 30                     |                    | 30                       | +              | +                            | +    |
| Б — 50                     |                    | 50                       | +              | +                            | +    |
| Д — 10                     | Диабаз             | 10                       | +              | +                            | +    |
| Д — 30                     |                    | 30                       | +              | +                            | +    |
| Д — 50                     |                    | 50                       | +              | +                            | +    |

Примечание: Содержание карбида кремния и КМЦ было постоянным, количество воды подбиралось экспериментально.

Таблица 3. Пластичность керамических масс

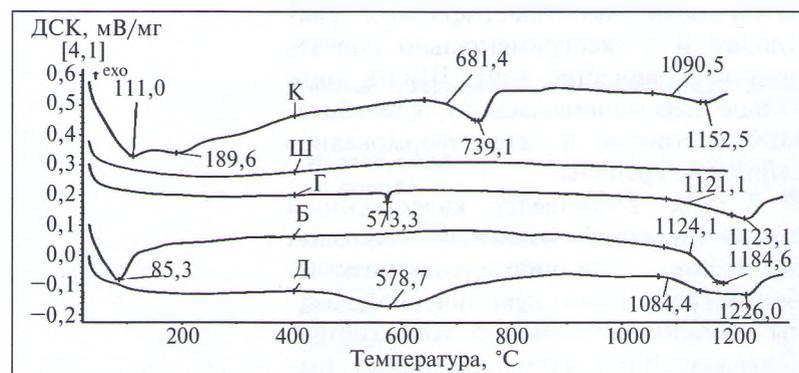
| Показатели, значения и характеристики масс по пластичности |                 |                     |                   |
|--|-----------------|---------------------|-------------------|
| Содержание глины, %  | 10              | 30                  | 50                |
| Число пластичности   | 3,8             | 10,2                | 17,5              |
| Характеристика массы                                       | Мало-пластичная | Умеренно-пластичная | Средне-пластичная |

ло определено изменение пластичности масс в зависимости от содержания глинистого компонента (табл. 3).

Таким образом, увеличение содержания глины в массах способствует их переходу от малопластичных к умеренно- и среднепластичным, что значительно облегчает процесс формования сырцовых гранул.

Грануляция сырьевой композиции была проведена на примере состава Г-30 в лабораторном барабанном грануляторе. Прочность сырцовых гранул оценивалась по сопротивлению сбрасыванию, определяемому числом падений гранул с высоты 500 мм на стальную

Рис. 2. Кривые ДСК сырьевых композиций (табл. 2)



плиту, при котором они дают трещину (принималось среднее из 10 определений). Девять гранул из десяти выдерживали этот показатель, что свидетельствует о достаточной прочности сырцовых гранул после сушки как при комнатной температуре в течение 24 ч, так и при сушке в тепловом агрегате при 100 °С в течение 10 мин. В условиях производства перепады высоты в местах перемещения сырцовых гранул по технологической линии рекомендуется не превышать 300 мм.

На данном этапе исследований подтверждена целесообразность введения в керамические массы в качестве пластифицирующей добавки глины месторождения «Лукомль» в количестве 30—50 %. Это обеспечивает удовлетворительные формовочные характеристики, что впоследствии обеспечивает не только возможность их грануляции в соответствующих агрегатах, но и целостность сырцовых гранул с достаточной механической прочностью.

Поскольку обжиг является наиболее важной и ответственной операцией, обеспечивающей процессы порообразования и формирования структуры будущего материала, необходимо проведение исследования по определению его оптимальных температурно-временных параметров, которые можно установить с помощью метода ДСК (рис. 2).

Анализ кривых ДСК показал аналогичию превращений, происходящих при нагревании сырьевых композиций на основе гранитоидных пород и диабаза. При этом, кривая ДСК базальтсодержащих композиций отличается присутствием эндоэффекта в низкотемпературной области по аналогии с кривой ДСК исходного базальта (см. рис. 1), а также экзотермического эффекта в интервале температур 830—860 °С, связанным, вероятно, с формированием пироксеновых твердых растворов.

Таким образом, наиболее важные температурные интервалы плавления сырьевых композиций на основе магматических пород, при которых изменяется их пиропластическое состояние, способствующее поризации, находятся в пределах 1100—1220 °С, что является основанием для выбора оптимальных параметров обжига, обеспечивающих необходимые физико-химические свойства получаемого пористого заполнителя,

в частности насыпную и объемную плотность, теплопроводность, прочность при сжатии, водопоглощение и заданный коэффициент вспучивания.

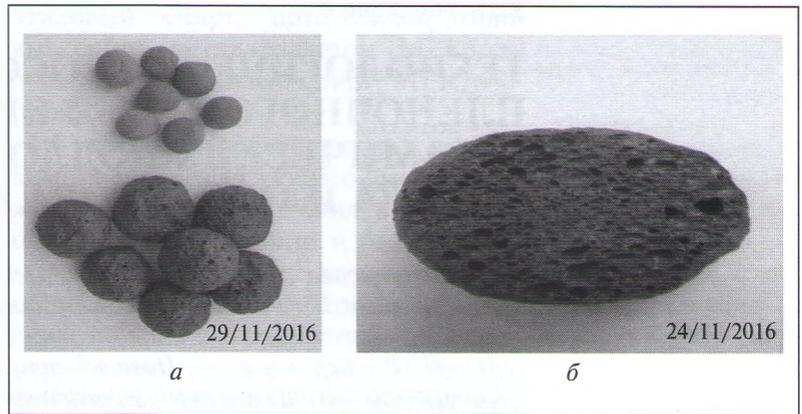
Основными свойствами теплоизоляционных материалов — пористых заполнителей, получаемых на основе отходов дробления горных пород, являются объемный и насыпной объемный вес, механическая прочность при сжатии, теплопроводность и водопоглощение. Показатели этих свойств для состава Г-30 определены по соответствующим методикам, изложенным в нормативно-технической документации. Образцы готовились вышеописанным методом, проходили стадии термической обработки по разработанному режиму с максимальной температурой 1200—1210 °С, затем определялись основные свойства, показатели которых составили: объемная плотность 550—630 кг/м<sup>3</sup>; насыпная объемная плотность 390—415 кг/м<sup>3</sup>; коэффициент теплопроводности 0,08—0,11 Вт/м·К; механическая прочность при сжатии 2,2—2,6 МПа; водопоглощение 11—13 %.

Коэффициент вспучивания, определенный соотношением объема гранул после обжига и объема сырцовых гранул после сушки, составляет 3,0—3,5, что видно из рис. 3 а. Фотография поперечного среза обожженной гранулы пористого материала, приведенная на рис. 3 б, свидетельствует о довольно равномерном распределении пор в объеме.

Таким образом, подтверждена возможность и целесообразность применения магматических пород Республики Беларусь для получения пористых керамических теплоизоляционных заполнителей. В процессе дробления пород образуется большое количество тонкодисперсных отсеков, использование которых позволит не только решить вопрос их утилизации, но и повысить экономическую эффективность их разработки.

Применение керамических пористых заполнителей из разработанных сырьевых композиций в технологических процессах позволит отказаться от неэкологичных (асбестосодержащих) и пожароопасных (пенопластов, полистиролов) теплоизоляционных материалов.

Принимая во внимание значительные площади распространения грани-



тоидных, базальтовых и диабазовых пород, их большие мощности и глубины залегания в пределах 10—60 м, их можно отнести к перспективным сырьевым ресурсам для производства теплоизоляционных пористых керамических материалов.

**Рис. 3.** Образцы сырцовых и обожженных гранул состава Г-30: а — сырцовые и обожженные гранулы; б — поперечный срез обожженной гранулы

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Роговой М.И.* Технология искусственных заполнителей и керамики / М.И. Роговой. — М.: Стройиздат, 1972. — 315 с.
2. *Бурлаков Г.С.* Основы технологии керамики и искусственных пористых заполнителей / Г.С. Бурлаков. — М. Высшая школа, 1972. — 423 с.
3. *Юшкевич М.О.* Технология керамики / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. — М.: Издательство литературы по строительству, 1969. — 350 с.
4. Способ получения пористых материалов: А. с. СССР № 1435562 / В.А. Куртолин, А.В. Василенко; опубл. 07.11.88.
5. Сырьевая смесь для получения легкого заполнителя: А.с. СССР № 152003518 / Э.В. Пыльник, В.М. Оруджев, Г.Н. Мамедов, Я.А. Азизов; опубл. 07.11.89.
6. Сырьевая смесь для изготовления легких заполнителей бетона и способ их производства пат. РФ № 2412125 / В.А. Куртолин, А.Д. Шулюянов, Л.Г. Бернштейн, М.М. Лаврентьев, В.А. Широких, Н.Е. Берегова; опубл. 20.02.2011.
7. Сырьевая смесь для получения пористого заполнителя: пат. РФ 2497780 / В.А. Отмахов, С.Г. Прокудин, М.И. Колонтай; опубл. 10.11.2013.
8. Химические анализы горных пород кристаллического фундамента Белоруссии: справочник / А.М. Пап [и др.]. Минск: Наука и техника, 1988. 243 с.
9. Полезные ископаемые Беларуси / Б.В. Курзо [и др.]; под ред. П.З. Хомича. Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002. 528 с.