

Ивлева И. А., канд. техн. наук, доц.,

Беседин П. В., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИН В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

iviran1964@mail.ru

Исследовано влияние минералогического состава мономинеральных глин на процессы спекания. Методом неизотермической кинетики, графическим дифференцированием кривых изменения относительной усадки образцов при заданных скоростях нагрева, рассчитана кажущаяся энергия активации процесса спекания мономинеральных глин. Приведенный метод позволяет прогнозировать поведение материалов, полученных на основе глин в реальных условиях производства и оптимизировать параметры управления технологическим процессом обжига для обеспечения стабильного выпуска высококачественной продукции.

Ключевые слова: спекание, относительная усадка, энергия активации, интервал спекания, каолинит, гидрослюда, монтмориллонит.

Спекание глинистых материалов, как и большинства силикатных систем, имеет смешанный характер. Интенсификация процессов спекания глинистых пород и керамических масс на их основе с применением корректирующих минерализующих компонентов, является важным энергосберегающим фактором, ускоряющим процесс формирования структуры материала [1-3]. Использование в качестве сырьевых материалов техногенных продуктов, обладающих рядом положительных свойств, для производства вяжущих [4] и керамических изделий позволяет решить одну из важнейших технологических задач – получить изделия с повышенными эксплуатационными характеристиками. Для сравнения эффективности техногенных продуктов на кинетику спекания глинистых масс целесообразно изучить эти процессы на мономинеральных глинах.

Для исследования кинетики термоактивируемых физико-химических процессов используют изотермические и неизотермические методы.

Известно, что мгновенная скорость процесса зависит от величины z , характеризующей степень его завершения в момент времени τ , температуры T и кинетических параметров

$$z' = kF(z) \quad (1)$$

где k – константа скорости процесса, выражаемая модифицированным уравнением Аррениуса

$$k = k_0 T^m \exp(-E/RT) \quad (2)$$

$F=F(z)$ – функция, вид которой зависит от механизма процесса; Z – параметр, изменения которого характеризуют протекание процесса (степень превращения, плотность материала, степень усадки и т.д.); τ – время; T – температура; E – энергия активации; k_0 , m – константы, величина которых зависит от конкретного процесса; R

– газовая постоянная.

Для механизма вязкого течения при спекании с участием жидкой фазы кинетическое уравнение (1), может быть записано в виде:

$$z' = k_0 \exp(-E/RT)F \quad (3)$$

Исходным положением для расчетов процессов спекания методом неизотермической кинетики является адекватность кинетического уравнения (3) при произвольно изменяющейся во времени температуры $T=T(\tau)$, т.е. для изотермических и неизотермических условий.

Характеристикой поведения глины в обжиге может служить дилатометрическая кривая. Исследования процесса спекания в неизотермических условиях проводили на дериватографе Ф. Паулик, И. Паулик и Д. Эрдей, оборудованном корундовой дилатометрической приставкой. Одновременно регистрировали изменение линейных размеров образцов (усадку) и температуру в зоне обжига во времени. Заданная скорость подъема температуры составила: $T_1=3,75$ и $T_2=7,5$ град/мин.

Графический расчет кинетических характеристик процесса спекания (кажущаяся энергия активации) проводился для Просьяновского каолина, греческого бентонита и гидрослюда химический состав которых представлен в табл.1.

Из полученных на дериватографе дилатограмм при двух скоростях нагрева построены графики зависимости относительной усадки $Z = \Delta l/l$ и абсолютной температуры от времени $Z = f(\tau)$ и $T = f(\tau)$ (рис. 1, а, б).

Графическим дифференцированием кривых изменения относительной усадки Z во времени, построены скорости процесса спекания

$$Z' = \frac{dZ}{d\tau} \quad (\text{рис. 2}).$$

Таблица 1

Химический состав мономинеральных глин

Глина	Содержание оксидов, в мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	ппп	Σ
Просьяновский каолин (обогащенный)	47,00	37,18	0,59	0,43	0,86	0,46	0,66	0,1	0,43	10,97	100,24
Бентонит греческий	58,64	14,15	6,22	1,41	5,18	2,44	0,22	1,62	-	9,88	99,76
Гидрослюда	61,70	22,13	2,45	-	1,23	0,94	4,65	0,59	0,1	4,01	97,8

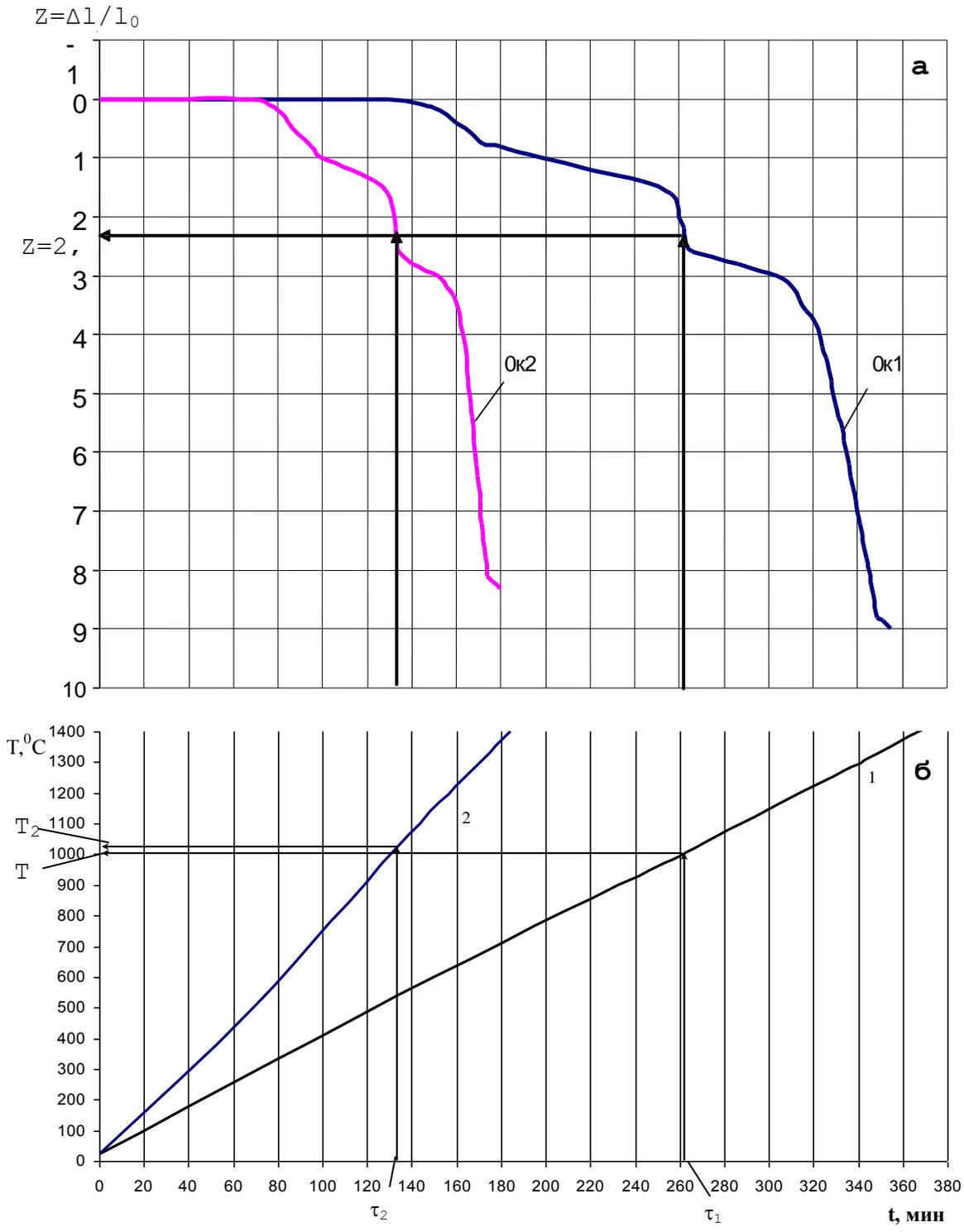


Рис. 1. Изменение а) относительной усадки, $Z=f(\tau)$; б) температуры $T=f(\tau)$ при скорости нагрева, град/мин: 1 – 3,75; 2 – 7,5 для состава масс на основе Просьяновского каолина Ок

После построения исходных экспериментальных графиков (рис. 1, 2) рассчитана энергия активации процесса.

Согласно кинетического уравнения:

$$Z' = \frac{dZ}{d\tau} = kF(Z), \quad (4)$$

где Z' – скорость процесса спекания; k – константа скорости; Z – относительная усадка; $F(Z)$ – функция, определяемая механизмом процесса.

Скорость процесса спекания Z'_1, Z'_2 в неизотермических условиях, отличающихся по скоростям нагрева, определяли в каждый момент времени

По данным зависимостей $Z(\tau)$; $Z'(\tau)$ и $T(\tau)$ в неизотермических условиях для различных значений Z (рис. 1, а) определены температуры и соответствующие им скорости процесса спекания (рис. 1, б и 2). На основании полученных данных вычисляли энергии активации:

$$E = R \ln(Z'_1/Z'_2) / (10^3/T_2 - 10^3/T_1), \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

На графиках относительной усадки образцов из Просяновского каолина выделены три стадии спекания с наибольшими скоростями (рис. 2). На этих участках рассчитана кажущаяся энергия активации.

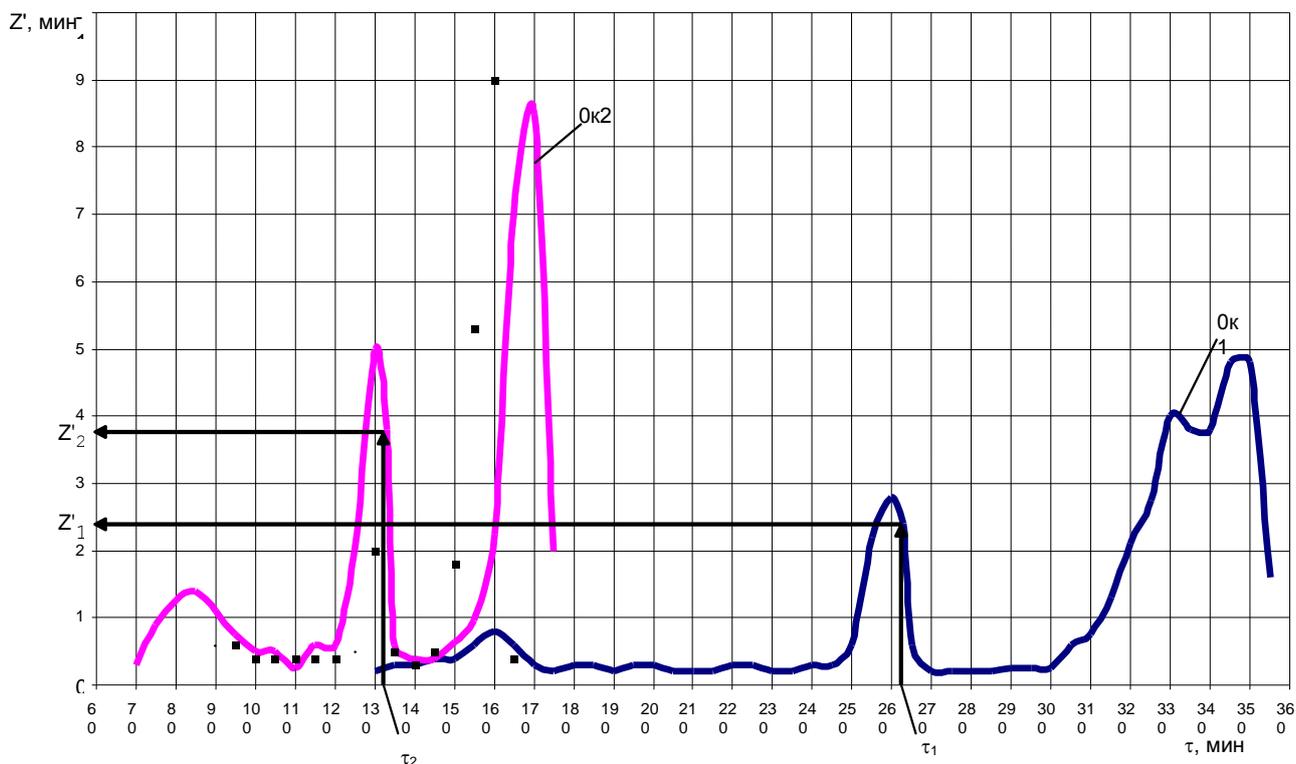


Рис. 2. Изменение скорости процесса Z' относительной усадки Просяновского каолина состава Ok от времени, при скорости нагрева град/мин: 1 – 3,75; 2 – 7,5

При относительной усадке $Z=2,2$ из графиков (рис. 1, а) определены моменты времени $\tau_1=263$ мин и $\tau_2=133$ мин, а из рис. 1, б соответствующие им абсолютные температуры $T_1=1279$ К и $T_2=1292$ К. Из графика зависимости $Z'(\tau)$

$$E = 8,314 \ln(2,4/3,8) / (10^3/1292 - 10^3/1279) = 546, \text{ кДж/моль}$$

Аналогично были рассчитаны значения энергии активации процесса спекания Просяновского каолина, греческого бентонита и гидрослюды для всех значений относительной усадки Z . Кривые изменения линейных размеров (рис. 1, а) и характер дифференциальных кривых параметра Z' (рис. 2) позволили заключить, что процесс спекания каолина характеризуется тремя температурными областями, соответствующими

(рис. 2) определены соответствующие τ_1 и τ_2 скорости процесса $Z'_1=2,4$ мин⁻¹ и $Z'_2=3,8$ мин⁻¹. После подстановки значений T_1, T_2, Z'_1, Z'_2 в формулу (5) вычислена энергия активации:

последовательной усадке (табл. 2). Энергия активации каждой из трех последовательных стадий спекания следующие: $E_1=158$ кДж/моль, $E_2=801$ кДж/моль, $E_3=772$ кДж/моль. Среднее значение энергии активации для тридцати пяти изоординатных сечений составило $E_{cp}=691$ кДж/моль. По данным [5] энергия активации дегидратирования каолинита в интервале температур 680-760 °С – 1060 кДж/моль.

Таблица 2

Температурные области изменения линейных размеров образцов мономинеральных глин

Наименование материала	Скорость нагрева, 3,75 град/мин	Скорость нагрева, 7,5 град/мин	Энергия активации, кДж/моль
	Температурные области изменения линейных размеров образцов, °С	Температурные области изменения линейных размеров образцов, °С	
Каолин Просьяновский	500-960↓ 960-1150↓ 1150-1320↓	545-960↓ 960-1150↓ 1150-1350↓	691
Бентонит греческий	85-640↓ 640-1120↑ 1120-1170↓ 1185↑	50-605↓ 605-1130↑ 1130-1220↓ 1270↑	415
Гидрослюда	55-900↑ 900-1260↓	75-930↑ 930-1320 ↓	142

↓-уменьшение линейных размеров ↑-увеличение линейных размеров

Характер кривых усадки образцов из бентонита существенно отличается от кривых изменения линейных размеров образцов на основе каолина. В отличие от трех стадий спекания каолина, в бентоните выявлены четыре стадии изменения линейных размеров образцов: усадка, вызванная удалением межпакетной (H₂O) и внутриспакетной (ОН) воды, стадия увеличения размеров образцов, усадки и стадия обратимости усадки, когда образцы не достигая своих первоначальных размеров вспучиваются. Таким образом, характер спекания бентонита сопровождается увеличением линейных размеров образцов, узким температурным интервалом спекания. Бентонит в отличие от каолина имеет меньшую энергию активации – 415 кДж/моль

На кривых изменения линейных размеров гидрослюда можно выделить две стадии, соответствующие увеличению линейных размеров образцов и их уменьшению – усадке. Образцы достигают первоначальных размеров при 1140°С и 1240 °С соответствующим скоростям нагрева.

Кривые усадки гидрослюда пологие, поэтому при расчете энергии активации не наблюдается скачкообразного изменения ее значений. Среднее значение энергии активации для пятидесяти трех изоординатных значений составило 142 кДж/моль, т.е. значительно ниже, чем для каолина и бентонита.

Исследованием мономинеральных глин каолинового, монтмориллонитового и гидрослюдистого составов установлено: наибольшей энергией активации спекания, сопровождаемой деструкцией кристаллической решетки, обладают каолины. Бентонит (монтмориллонит) отличается пониженной энергией активации по сравнению с каолином. При деструкции кристаллической решетки тонкодисперсной составляющей гидрослюда, щелочи и кремнезем тетраэдрических слоев образуют жидкую фазу при относительно пониженных температурах. Круп-

ные катионы K⁺, ионный радиус которого 1,33 Å в момент их выделения способствуют разрушению упорядоченной структуры гидрослюда и увеличивают подвижность жидкой фазы.

Существенным образом на спекаемость глинистых масс влияет зерновой и химический составы. По содержанию тонкодисперсной фракции бентонит относится к высокодисперсному глинистому сырью, гидрослюда и каолин к низкодисперсному. Бентонит спекается при более низких температурах (1170 °С). Температуру спекания гидрослюда можно снизить более тонким измельчением пластинчатых кристаллов, в результате ослабления s-связей и нарушения кристалличности.

Таким образом, выявлена закономерность взаимосвязи структуры глинистых минералов и энергии активации процесса спекания в неизотермических условиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беседин П.В., Ивлева И.А., Мосьпан В.И. Теплоэффективный стеновой материал // Стекло и керамика. 2005. № 6. С. 24-25.
2. Немец И.И., Ивлева И.А. Прочнопористая стеновая керамика // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2009. № 8. С. 37-41.
3. Беседин П.В., Ивлева И.А., Мосьпан В.И. Перспективы использования отходов пеностекла в строительной керамике // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова 2004. № 8. С. 95-98.
4. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Известково-белитовые вяжущие на основе отходов ГОКов // Фундаментальные исследования. 2013. №8. С. 1368-1372.
5. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакция твердых тел. М.: Изд. Мир, 1983. 360с.