

# НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 666.766:[666.321 + 614.842.615]

## ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОГНЕУПОРНОГО И ТУГОПЛАВКОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

© Канд. техн. наук *Е.М. Дятлова*, канд. техн. наук *Р.Ю. Попов*, *Е.О. Богдан*

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь*

Приведены результаты исследований по разработке составов керамических масс для получения эффективных теплоизоляционных материалов и изделий. Материалы получали по шликерной технологии с использованием огнеупорного и тугоплавкого глинистого сырья Республики Беларусь, отошающих добавок, гипсового вяжущего и портландцемента. Для создания ячеистой структуры материала использовался пенообразователь «Барьер-пленкообразующий» для тушения пожаров с истекшим сроком годности, подлежащий утилизации.

**Ключевые слова:** теплоизоляционные материалы, глинистое сырье, утилизируемый пенообразователь, пористость, механическая прочность, теплопроводность, структура, фазовый состав.

The results of studies on the development of compositions of ceramic mass for efficient thermal insulation materials and products. Materials prepared by the slurry technology using refractory and high-melting raw materials of Republic of Belarus, exhausting additives, portland cement and gypsum binder. To create a cellular structure of the material used foaming agent «Barrier-film forming» for fighting fires that have expired and subject to disposal.

**Keywords:** thermal insulation materials, clay raw materials, utilizable foaming agent, porosity, mechanical strength, thermal conductivity, structure, phase composition.



Дятлова Е.М.



Попов Р.Ю.

Современные теплоизоляционные керамические материалы широко применяются при строительстве жилых и промышленных зданий, тепловых агрегатов и трубопроводов для уменьшения потерь тепла в окружающую среду. Данные материалы характеризуются пористым строением и невысокой плотностью (не более  $600 \text{ кг/м}^3$ ) и низкой теплопроводностью (не более  $0,18 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ). Поэтому использование теплоизоляционных материалов при строительстве зданий позволяет уменьшить толщину и массу стен, нагрузку на фундамент, снизить расход строительных материалов и, соответственно, уменьшить себестоимость строительства. Применение теплоизоляционных изделий

для футеровки тепловых агрегатов позволяет снизить потери тепла в окружающую среду на 20–50 %, при этом обеспечивается снижение перепада температур в печах, уменьшение толщины ограждающих конструкций, а также существенно ускоряется процесс обжига. Кроме того, многие теплоизоляционные материалы (вследствие высокой пористости) обладают способностью поглощать звуки, что позволяет использовать их также в качестве акустических для борьбы с шумом [1].

В настоящее время в Республике Беларусь теплоизоляционные керамические изделия не выпускаются и являются предметом импорта из стран СНГ и ближнего зарубежья. Поэтому

весьма актуальными являются исследования, направленные на установление возможности и целесообразности применения огнеупорного и тугоплавкого глинистого сырья Республики Беларусь для получения указанных материалов.

В керамической технологии традиционно применяют различные методы поризации структуры: вспучивание, введение выгорающих добавок, использование аэрирования, пенообразования или химического газообразования и другие. Анализ литературных данных [1] показывает, что применение шликерной технологии с использованием пенообразователей позволяет получать материалы, характеризующиеся высокой пористостью (до 85 %), равномерной ячеистой структурой и обладающие высокими шумо- и теплоизоляционными свойствами.

Ранее проведенные исследования [2] позволили установить, что для получения пористой ячеистой структуры материала могут использоваться пенообразователи для тушения пожаров с истекшим сроком годности. Согласно данным Научно-исследовательского института пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций, ежегодно в Республике Беларусь образуется порядка 70—100 т пенообразователей, у которых показатели качества не соответствуют требованиям ТНПА.

В данной работе при синтезе керамических теплоизоляционных материалов использовались огнеупорные и тугоплавкие глинистые материалы и различные отошители.

На территории нашей республики отсутствуют месторождения огнеупорных глинистых материалов, разрабатываемые в промышленных масштабах. Однако в настоящее время большой интерес ученых вызывают перспективные месторождения и проявления каолинов на территории Республики Беларусь, в частности месторождение «Дедовка» Житковичского района Гомельской области с общими запасами первичных каолинов 7,02 млн т и вторичных каолинов 1,23 млн т. Проведенные исследования [3] позволили установить возможность и целесообразность применения природных и обогащенных местных каолинов в керамической промышленности.

Каолин месторождения «Дедовка» — это порода желтовато-серой окраски с механическими примесями глауконито-кварцевого песка, мусковита, полевого шпата и обломками кристаллических пород, для вторичных каолинов характерен зеленоватый оттенок из-за примесей глауконита. В составе обломочной части первичных каолинов содержатся также ильменит, лейкоксен, рутил, лимонит, пирит, циркон, турмалин, эпидот, гранат, сфен, анатаз, сидерит, фосфаты [3]. Вторичные каолины в естественном состоянии имеют серую, светло-серую или желтовато-серую окраску. Иногда каолины этой разновидности содержат прослойки зеленоватого-серого глауконито-кварцевого песка и чешуйки слюды. Исследование гранулометрического состава каолина «Дедовка» показало, что содержание частиц размером менее 0,001 мм составляет 7,54 %<sup>1</sup>, более 0,06 — 60,4 %.

Основными недостатками каолина указанного месторождения являются сильная запесоченность, наличие железистых и титансодержащих примесей. Мокрое обогащение каолина методом отмучивания до прохождения частиц через сито № 0063 позволяет снизить содержание кварца приблизительно на 20 %, что значительно улучшает пластические и огнеупорные характеристики сырья.

Также для получения теплоизоляционных материалов использовались тугоплавкие глины «Городок» (Гомельская область, РБ) и «Городное» (Брестская область, РБ).

Глина «Городок» среднего слоя, являющегося основным в месторождении, является высокопластичной, чувствительной к сушке. Основными глинистыми минералами являются каолинит и монтмориллонит с преобладанием последнего. Огнеупорность глины составляет 1400 °С, интервал спекшегося состояния — 150—200 °С.

Глина «Городное» является тугоплавкой, среднепластичной, полукислой, среднедисперсной, среднетемпературного спекания, среднеспекающейся и относится к группе каолинито-монтмориллонито-гидрослюдистых глин.

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту приведены массовые проценты.



В качестве отошающих добавок при синтезе использовались кварцевый песок Гомельского ГОКа, дегидратированная глина «Городное», гранитоидные отсе́вы, шамот алюмосиликатный.

Гранитоидные отсе́вы представляют собой побочную фракцию ситового обогащения гранитов и щебня, добываемых Микашевичским ГОКом. Главными породообразующими минералами гранитоидов являются плагиоклаз (олигоклаз-андезит), щелочной полевой шпат (решетчатый микроклин), кварц, небольшие включения биотита и каолинита, единичные зерна эпидота и амфибола.

Алюмосиликатный шамот представляет собой лом огнеупорных изделий, бывших в употреблении капсулей и элементов футеровки промышленных печей. Фазовый состав алюмосиликатного шамота представлен муллитом, кварцем, а также небольшим количеством аморфизированного вещества. После предварительной подготовки шамот представляет собой полидисперсный материал с размером частиц от 0,5 мм и менее.

Первая серия составов разрабатывалась на основе следующих компонентов: глина «Керамик-Веско» в количестве 10 %, шамот алюмосиликатный 60–80 % и обогащенный каолин «Дедовка» 10–30 %.

Составы второй серии получали на основе местного тугоплавкого глинистого сырья месторождений «Городок» или «Городное» с введением отошающих добавок. Содержание глины варьировалось в пределах 30–60 %. Количество вводимого отщителя (кварцевый песок, дегидратированная глина «Городное», гранитоидные отсе́вы и алюмосиликатный шамот) составляло 40–70 %.

Для создания ячеистой структуры использовался пенообразователь «Барьер-пленкообразующий», применяющийся для получения пены при тушении пожаров отдельных видов горючих жидкостей (спирты, альдегиды, кетоны и др.). Указанный пенообразователь представляет собой водный раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ), который используется для получения воздушно-механической пены.

Основные свойства пенообразователя и пены, полученной из него методом диспергирования на приборе Росс—

Таблица 1. Основные свойства пенообразователя и полученной пены

Наименование свойства	Значение
Поверхностное натяжение пенообразователя, мДж/м <sup>2</sup>	22—25
Водородный показатель	10,8—11,0
Плотность пенообразователя, кг/м <sup>3</sup>	1040—1070
Пенное число, мм	180—183
Кратность пены	9—10
Устойчивость пены, %	88—90
Скорость разрушения пены (в течение 5 мин), %/мин	2,5—3,0

Майлса по стандартной методике при температуре  $20 \pm 2$  °С, представлены в табл. 1. Приведенные результаты исследований свидетельствуют о возможности использования пенообразователя «Барьер-пленкообразующий» с истекшим сроком годности при получении поризованной керамики.

Для стабилизации пен применяли мездровый клей в количестве 10–20 % (сверх 100 %), который способствовал увеличению стойкости пеномассы путем повышения структурной вязкости пенообразователя.

В качестве крепителей пеномассы использовались портландцемент М400 и гипсовое вяжущее марки Г-5 в количестве 10–20 % (сверх 100 %). Указанные крепители за счет активного поглощения влаги при гидратации способствовали упрочнению отлитого полуфабриката, ускорению процессов сушки, а также обеспечивали четкость граней и углов при распалубке полуфабриката.

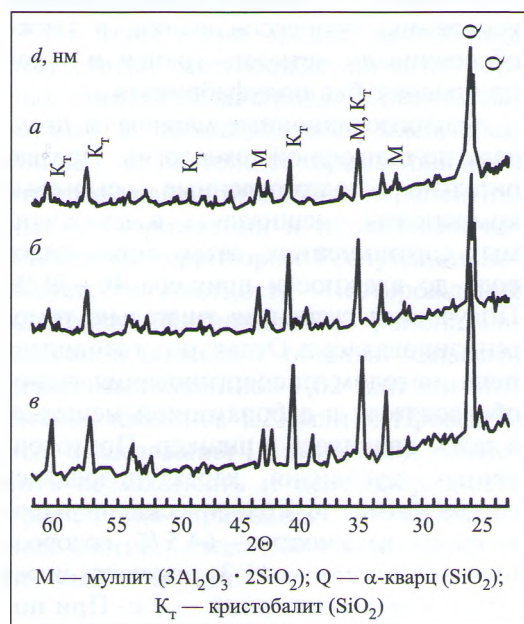
Теплоизоляционные материалы получали по шликерной технологии. Предварительно подготовленные сырьевые компоненты смешивались в необходимых соотношениях, затем добавлялась вода до влажности шликера 40–50 %. Полученная суспензия тщательно гомогенизировалась. Отдельно готовилась пена методом диспергирования пенообразователя в лабораторной мешалке, а затем вводилась в шликер. Приготовленная суспензия характеризовалась следующими технологическими параметрами: влажность — 64,5 %, водородный показатель — 11,3; текучесть через 30 с после выстаивания — 7 с. При по-

стоянном перемешивании добавлялся мездровый клей, а затем крепители.

Формование полуфабриката осуществлялось методом литья приготовленного шликера в специальные формы, в которых изделия подвяливались до остаточной влажности 15–18 %. Сушка отливок производилась в форме в электрическом сушильном шкафу SNOL 58/350 при температуре 100–110 °С до влажности 1,5–2,0 %. Обжиг изделий осуществлялся в электрической печи SNOL 6,7/1300 в интервале температур 1100–1300 °С в зависимости от химико-минералогического состава массы. Средняя скорость подъема температуры составляла 250 °С/ч, выдержка при максимальной температуре — 1 ч.

Материалы, полученные на основе составов первой серии, характеризовались следующими физико-техническими свойствами: водопоглощение 61–72 %, кажущаяся плотность 540–980 кг/м<sup>3</sup>, общая пористость 61,4–75,0 %, прочность при сжатии 1,35–2,8 МПа. Установлено, что с увеличением температуры синтеза от 1200 до 1300 °С закономерно уменьшаются водопоглощение и открытая пористость на 3,5–6,0 % и 2,0–3,2 % соответственно. Кажущаяся плотность при этом повышается на 2,0–2,7 %. В большей степени температура синтеза оказывает влияние на показатели механической прочности при сжатии, значения которых увеличиваются на 15–25 % при повышении температуры от 1200 до 1300 °С.

**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов оптимального состава, обожженных при температурах, °С: а — 1200; б — 1250; в — 1300



Повышение температуры обжига способствует интенсификации процессов спекания за счет увеличения количества эвтектического расплава, в котором частично растворяются зерна твердых частиц. При этом происходит их сближение и перемещение жидкости в промежутки между зернами, вследствие чего поры (пустоты) заполняются жидкой фазой, что и приводит к уменьшению водопоглощения, открытой пористости и увеличению кажущейся плотности и механической прочности.

Коэффициент теплопроводности исследуемых материалов, определенный с помощью измерителя теплопроводности марки ИТ-λ-400, составляет 0,20–0,35 Вт/(м·К), что соответствует требованиям, предъявляемым к промышленным шамотным легковесным материалам. Установлено, что более существенное влияние на теплопроводность оказывает состав масс, и в частности содержание алюмосиликатного шамота по сравнению с температурой обжига.

Рентгенофазовый анализ, проведенный с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (Германия), позволил установить, что фазовый состав синтезированных материалов представлен преимущественно муллитом ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), кварцем ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) и кристобалитом ( $\text{SiO}_2$ ). Как видно из рис. 1, повышение температуры обжига от 1200 до 1300 °С приводит к уменьшению интенсивности дифракционных максимумов, характерных для  $\alpha$ -кварца, и увеличению интенсивности дифракционных максимумов для кристобалита, что косвенно может свидетельствовать об изменении их количества. При этом интенсивность пиков, принадлежащих кристаллической фазе муллита, практически не изменяется. Наличие в структуре материала кристаллической фазы муллита обеспечивает ему требуемые прочностные характеристики.

Результаты исследования микроструктуры синтезированных материалов, выполненного на сканирующем электронном микроскопе «Mita» фирмы «Tescan» (Чехия), представлены на рис. 2. Анализ полученных микрофотографий позволил установить, что материал обладает значительной пористостью. Равномерно распределенные по



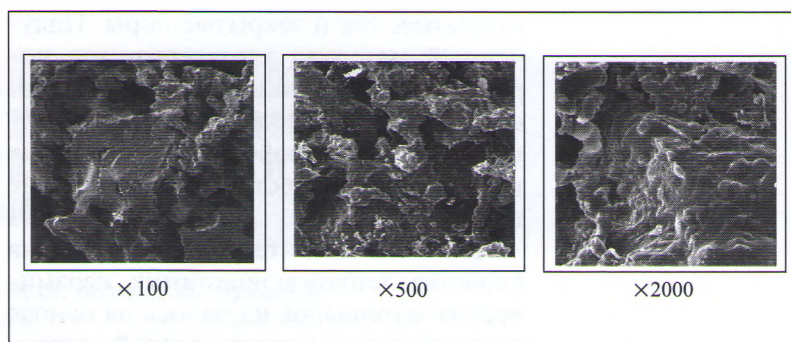
объему материала поры имеют изометричную форму и характеризуются размером от 5 до 1000 мкм. На поверхности изломов фиксируются кристаллические образования в виде призм продолговатой формы, которые, согласно габитусу кристалла, можно идентифицировать как муллит.

Скопления кристаллов различной формы и размеров располагаются как на поверхности, так и во внутренних полостях пор и аналогичны для образцов всех исследуемых составов. На некоторых участках четко выделяются зерна шамота с прослойками аморфизированного вещества.

С увеличением температуры обжига материала от 1200 до 1300 °С наблюдается аморфизация и уплотнение поверхности керамики. Повышение температуры обжига приводит к уменьшению размера пор, их внутренняя поверхность остекловывается с образованием раковистого излома. Образцы, обожженные при температуре 1300 °С, характеризуются повышенным содержанием стекловидной фазы, наличием пор округлой замкнутой формы со средним размером около 6 мкм.

Теплоизоляционные материалы, синтезированные на основе второй серии составов при температурах 1100–1300 °С, характеризовались следующими свойствами: водопоглощение 61–73 %, кажущаяся плотность 202–1074 кг/м<sup>3</sup>, общая пористость 59–92 %, прочность при сжатии 0,39–2,74 МПа. Установлено, что с увеличением температуры обжига закономерно уменьшаются водопоглощение и открытая пористость на 6–12 %. Кажущаяся плотность при этом повышается в среднем в 1,2 раза. Коэффициент теплопроводности полученных материалов составляет 0,12–0,31 Вт/(м·К).

Следует отметить, что при температуре обжига 1150 °С и выше образцы, полученные на основе тугоплавких глин и отошающей добавки (более 50 %) в виде дегидратированной глины, гранитоидных отсеков и кварцевого песка деформировались, поменяли существенно свою форму, цвет, что свидетельствует о пережоге материала и объяснялось увеличением содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также соединений железа.



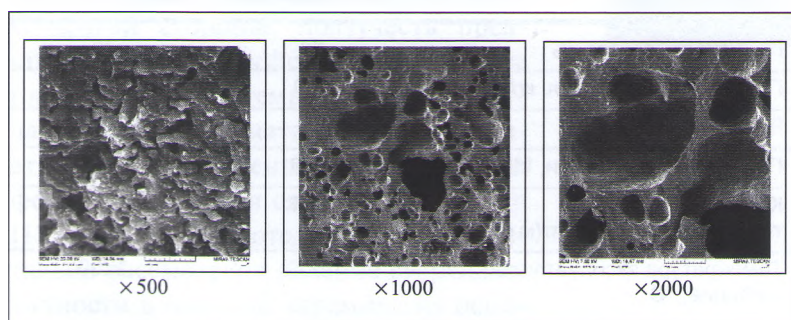
**Рис. 2.** ЭМ-изображение поверхности синтезированных материалов при температуре 1300 °С

Наилучшими показателями свойств характеризуются теплоизоляционные материалы, синтезированные на основе составов, включающих тугоплавкую глину «Городок» и алюмосиликатный шамот. Отмечается, что во всем интервале температур синтеза (1100–1300 °С) не наблюдается признаков пережога материалов, а образцы обладают необходимым комплексом физико-химических свойств.

Согласно данным рентгенофазового анализа, минеральный состав вышеуказанного теплоизоляционного материала представлен муллитом ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ),  $\alpha$ -кварцем ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) и кристобалитом ( $\text{SiO}_2$ ). Наличие кристаллических фаз, таких как муллит и кристобалит способствует увеличению прочностных характеристик керамики, однако, последняя вызывает снижение термостойкости материала вследствие значительного ТКЛР. Однако ввиду того, что материал является пористым, влияние данного фактора может оказывать незначительное воздействие в силу того, существует пространство для его расширения без образования дефектов, приводящих к его разрушению.

Дополнительные сведения о структуре материалов получены с помощью электронно-сканирующей микроскопии. Анализ результатов (рис. 3) показывает, что материал обладает значительной пористостью, причем присутствуют как

**Рис. 3.** ЭМ-изображение поверхности синтезированных материалов при температуре 1300 °С





открытые, так и закрытые поры. Полученный материал характеризуется порами неправильной формы размером от 5 до 50 мкм. Некоторые поры сообщаются между собой, в перемычках крупных пор существуют более мелкие поры.

Влияние крепителей пеномассы на свойства теплоизоляционных керамических материалов изучалось на основе оптимального состава второй серии, включающего тугоплавкую глину «Городок» и алюмосиликатный шамот. Содержание гипсового вяжущего марки Г5 и портландцемента М 400 варьировалось от 10 до 20 % (сверх 100 %), причем их концентрационные пределы подбирались таким образом, чтобы суммарное количество крепителей составляло 30 % сверх 100 %.

Установлено, что введение гипсового вяжущего и портландцемента в составы

экспериментальных масс оказывает неодинаковое влияние на прочностные, а также теплофизические характеристики синтезируемой керамики. На кажущуюся плотность, истинную пористость и водопоглощение содержание гипсового вяжущего не оказывает существенного влияния. С увеличением содержания гипса увеличивается механическая прочность при сжатии керамики в 6 раз, однако это приводит к повышению коэффициента теплопроводности материала в 3 раза (рис. 4).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что количество гипсового вяжущего марки Г5 и портландцемента М 400 в исходных сырьевых смесях по 15 % (сверх 100 %) является оптимальным.

По результатам проведенных комплексных исследований разработаны теплоизоляционные керамические материалы на основе огнеупорного и тугоплавкого глинистого сырья Беларуси. Сравнительная характеристика физико-химических свойств полученных материалов оптимальных составов представлены в табл. 2.

Проведенные исследования показали целесообразность применения огнеупорного и тугоплавкого глинистого сырья Беларуси, а также отходов пенообразователей для получения теплоизоляционных керамических материалов, что позволит организовать их производство на предприятиях РБ, а также решить проблему утилизации пенообразователей для пожаротушения с истекшим сроком годности.

**Рис. 4.** Зависимость свойств синтезированных материалов от содержания крепителей пеномассы



**Таблица 2.** Физико-химические свойства разработанных теплоизоляционных материалов

Наименование свойства	Материал на основе каолина «Дедовка» и алюмосиликатного шамота	Материал на основе глины «Городок» и алюмосиликатного шамота
Пористость общая, %	68	73
Плотность кажущаяся, кг/м <sup>3</sup>	860	722
Водопоглощение, %	69	76
Прочность при сжатии, МПа	2,79	2,54
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,25	0,18
Температура эксплуатации, не более, °С	1300	1200

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
2. Теплоизоляционные керамические материалы на основе белорусского каолинового сырья и утилизируемого пенообразователя / Е.М. Дятлова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. — Минск: БГТУ, 2017. — № 1. — С. 75—80.
3. Особенности химико-минералогического состава и свойства каолинов белорусских месторождений / О.А. Сергиевич [и др.] // Стекло и керамика. 2012. № 3. С. 25—31.