

## ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ РБ И ОТХОДОВ ПЕН ПОЖАРОТУШЕНИЯ

**Попов Р.Ю.**, канд. техн. наук, ст. преп., **Дятлова Е.М.**, канд. техн. наук, доцент, **Богдан Е.О.**, канд. техн. наук, ассистент, **Неверова Т.Н.** студ., (УО «Белорусский государственный технологический университет»), **Широкий Г.Т.**, канд. техн. наук, профессор (БНТУ), **Шидловский А.В.**, гл. технолог ОАО «Минский завод строительных материалов»

**Аннотация.** Исследована возможность применения обогащенных мокрым способом отечественных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» для получения тугоплавких теплоизоляционных ячеистых керамических материалов с использованием в качестве порообразователя отходов технических пен для пожаротушения.

Теплоизоляционными материалами является разновидность строительных материалов, характеризующихся невысокой теплопроводностью и значительной пористостью. Назначение таких материалов – обеспечение тепловой изоляции ограждающих конструкций зданий и сооружений, технологического оборудования и различных теплотехнических установок (сушилок, печей, холодильных камер и т.д.). Такие материалы достаточно широко используются в строительстве, промышленности, а также транспорте. Их применение обеспечивает достижение высоких технико-экономических показателей и способствует существенному снижению расхода основных строительных материалов и, что более важно, топливно-энергетических ресурсов. Кроме того, создание новых эффективных теплоизоляционных материалов приводит к улучшению комфорта в жилых и промышленных помещениях [1]. Широкое распространение среди их многообразия получили керамические алюмосиликатные изделия. Известно, высокие теплоизоляционные характеристики подобных материалов обеспечиваются низкой теплопроводностью, что достигается рациональным сочетанием целого ряда факторов: химическим, фазовым и гранулометрическим составом исходных компонентов масс и конечного продукта; размером, количеством и взаимным распределением пор и присутствующих в материале твердых фаз. Именно эти составляющие и обеспечивают качество теплоизоляционных материалов и условия их эксплуатации.

Исследования в области создания эффективных теплоизоляционных материалов и изделий в Республике Беларусь являются актуальными, поскольку направлены на снижение энергопотребления в строительстве, производстве строительных материалов, утилизацию отходов химической промышленности.

В керамической технологии традиционно применяют несколько методов поризации структуры: введение выгорающих добавок и использование пенообразования, либо химического газообразования. При применении первого

(выгорающих добавок) возможно использование порошковых и пластических керамических масс, в случае двух других поризация структуры осуществима только при шликерной технологии, предусматривающей применение глинистых суспензий. Указанная технология позволяет получать равномерную ячеистую структуру и обеспечивать высокие эксплуатационные характеристики материалов, чего нельзя достигнуть при методе выгорающих добавок. Теплоизоляционные керамические материалы, полученные по шликерной технологии с использованием пенообразователей, обладают высокой пористостью (более 65 – 85 %), тем самым обеспечивая высокие теплоизоляционные показатели конструкций. Применение таких материалов в качестве одного из слоев футеровки тепловых агрегатов позволяет снизить потери тепла в окружающую среду от 20 до 70 %. При получении ячеистых материалов традиционно применяются мыло, сапонин и др. компоненты, позволяющие образовывать устойчивые пены. В принципе эту функцию могут выполнить некоторые отходы, в частности неиспользованные технические пены.

В настоящее время ежегодное количество образующихся отходов пенообразователей, используемых при пожаротушении, и потерявших с течением времени свои функциональные характеристики, составляет порядка 70 – 100 т. Сложность утилизация таких отходов связана, прежде всего, с их химической активностью (сильный окислитель), присутствующих в них поверхностно-активных веществ. Основными характеристиками таких отходов является достаточная кратность пены – отношение объема пены к объему пенообразователя, необходимого для ее получения; стабильность – время распада (уменьшения) определенного объема пены за определенный период времени; дисперсность – величина, определяющая средний размер пузырьков, а также их распределение по объему пены и т.д.

Наличие таких свойств являются ценными при создании пористой текстуры керамических материалов по шликерной технологии производства.

Согласно данным НИИ ПБ и ЧС МЧС Республики Беларусь, неустраиваемые в течение установленного срока годности технические пены для пожаротушения, сохраняют вполне приемлемые показатели указанных свойств и могут быть исследованы для получения пористой керамики. В случае их использования в качестве одного из компонентов керамических масс в производстве ячеистых теплоизоляционных материалов может быть решена актуальная проблема утилизации вышеуказанных отходов.

Керамические суспензии для получения ячеистых алюмосиликатных материалов включают глинистые составляющие и отошающие компоненты (алюмосиликатный шамот, бой огнеупорных изделий). В данной работе в качестве глинистого сырья использовались огнеупорные глины украинских месторождений в небольших количествах (до 20 мас. %), а также обогащенные мокрым способом каолины белорусских месторождений «Ситница» и «Дедовка». Для создания ячеистой структуры использовались отходы технических пен для пожаротушения, а именно состав «Барьер пленкообразующий», представляющий собой водный раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного химического состава. Как показали исследования, поверхностное натяжение исследуемого водного раствора ПАВ на границе с возду-

хом, определенное сталагмометрическим методом, составляет 22–25 мДж/м<sup>2</sup> при комнатной температуре (20 °С), что свидетельствует о достаточно высокой способности молекул ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя на границе с воздухом. Водородный показатель исследуемого раствора ПАВ составляет 10,8–11,0; плотность – 1040–1070 кг/м<sup>3</sup>.

Как было указано выше, при использовании метода пенообразования в производстве пористых теплоизоляционных материалов важное значение имеют пенообразующие свойства ПАВ и устойчивость пен во времени, их кратность и дисперсность. Пену для исследования получали дисперсионным методом на приборе Росс–Майлса по стандартной методике при температуре 20± 2 °С. Пенообразующую способность оценивали по пенному числу, которое определяли по высоте столба пены в миллиметрах, измеренной через 30 с после истечения 200 см<sup>3</sup> раствора препарата с высоты 900 мм на поверхность такого же раствора. Пенное число составило 180 – 183 мм, кратность пены – 9 – 10. Устойчивость исследуемой пены, рассчитанная как отношение высоты столба пены через 5 мин к высоте столба пены в начальный момент времени и выраженная в процентах, составила 88–90 %. Исследование кинетики устойчивости полученной пены позволило установить, что наиболее существенное понижение высоты столба пены на 18–20 мм наблюдалась в течение первых 5 мин ее существования, при этом относительная скорость разрушения пены составляла 2,5 % /мин, плотность пены – 240 – 260 кг/м<sup>3</sup>. Через 30 мин после начала эксперимента наблюдает уменьшение скорости разрушения пены до 0,56 % /мин, через 60 мин – до 0,3 % /мин. При исследовании структуры пены методом микрофотографирования отмечается наличие газовых пузырьков в виде неправильных многогранников, отличающиеся малым содержанием жидкой фазы и характеризуются высокой стабильностью. В таких пенах отдельные пузырьки разделены тонкими перемычками, которые в силу упругости и ряда других факторов препятствуют коалесценции газовых пузырьков. Эти многогранные пузырьки могут без внешнего воздействия сохраняться в течение длительного времени). Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о достаточно высокой пенообразующей способности исследуемого водного раствора ПАВ, а также высокой устойчивости полученных пен, что обуславливает возможность их использования в качестве порообразующего компонента керамических суспензий. С целью стабилизации пены и сохранения пористой текстуры шликера, а также повышения прочности полуфабриката в состав суспензии вводился мездровый клей и гипс в количестве 2–6 %.

Суспензия готовилась следующим образом. Все исходные компоненты измельчались до прохождения через сито №05, смешивались в необходимых соотношениях, затем добавлялась вода до влажности 40-50 %. Суспензия перемешивалась лабораторной мешалкой до однородности. Отдельно готовилась пена путем перемешивания пенообразователя с водой. Исходные компоненты смешивались, а в состав масс вводились мездровый клей и гипс.

В таблице 1 приведены некоторые технологические параметры получения глинистых суспензий и пен для изготовления образцов теплоизоляционных материалов.

Шликер заливался в специальные формы, выдерживался до тех пор, пока пористый черепок не обретал прочность. Затем осуществлялась подвялка в естественных условиях, сушка, извлечение из форм и обжиг. Обжиг проводился в электрических печах в интервале температур 1200 – 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Таблица 1 – Технологические параметры суспензий и пен

Параметр	Значения параметра		
	шликер	отход пенообразователя	шликер + отход пенообразователя
Водородный показатель, рН	9,1	10,8	11,3
Влажность, W, %	45,3	–	64,5
Плотность, ρ, кг/м <sup>3</sup>	1660	1040–1070	–
Текучесть, с	7	6	7

Основные характеристики синтезированной керамики приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики синтезированной керамики

Температура синтеза, °С	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %	Прочность при сжатии, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1200 – 1300	470 – 920	65 – 80	0,35 – 2,50	0,25 – 0,68

Отмечается, что с увеличением температуры синтеза кажущаяся плотность материала и механическая прочность при сжатии закономерно увеличиваются вследствие интенсификации процессов фазообразования, формирования стекловидной фазы, увеличения проникающей способности расплава.

Дополнительные сведения о структуре материалов получены с помощью оптического микроскопа со встроенной аналого-цифровой фотокамерой. Микроструктура образцов полнокристаллическая, мелкозернистая, текстура пористая. Кварц представлен в виде зерен оскольчатой угловатой формы, распределен равномерно. Помимо зерен кварца на микрофотографиях присутствуют примеси железа в виде гематита, наличие которого практически не определяется РФА, что говорит, либо о его малом содержании, либо о незначительных размерах зёрен указанного минерала. С увеличением температуры обжига несколько изменяется окраска материала. Материал характеризуется высокой степенью замкнутости пор и равномерной пористостью по всему объему, при этом наблюдается примерно одинаковая толщина межпоровых перегородок.

Анализируя дифрактограммы ячеистого керамического материала, можно отметить, что его минеральный состав представлен преимущественно

муллитом ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), кварцем ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) и кристобалитом ( $\text{SiO}_2$ ). Фазовый состав опытных образцов разных составов качественно не меняется. В то же время, наблюдается уменьшение интенсивности дифракционных максимумов, характерных для  $\alpha$ -кварца, а также возрастание интенсивности дифракционных максимумов для кристобалита, что косвенно свидетельствует об их количестве. Интенсивность пиков муллита практически не изменяется. Наличие кристаллических фаз, таких как муллит и кристобалит способствует увеличению прочностных характеристик керамики, однако, последняя вызывает снижение термостойкости материала вследствие значительного ТКЛР [2, 3]. Однако ввиду того, что материал является пористым влияние данного фактора может оказывать несущественное воздействие. В силу того, что в материале имеются поры, существует пространство для его расширения без образования дефектов, приводящих к разрушению керамики. В результате этого, образующиеся напряжения в материале способны релаксировать в существующем поровом пространстве.

**Выводы.** Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать выводы о возможности применения обогащенного мокрым способом каолинового сырья, а также отходов технических пен пожаротушения для производства ячеистых теплоизоляционных керамических материалов, что позволит расширить ассортимент выпускаемой продукции, сырьевую базу керамической отрасли, снизить антропогенное влияние за счет утилизации химически опасных веществ, присутствующих в отходах технических пен для пожаротушения.

**Литература.** 1. Горлов, Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий / Ю.П. Горлов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с. 2. Августиник, А.И. Керамика / А.И. Августиник. – М.: Стройиздат, 1975. – 591 с. 3. Строительные материалы: учебно-справочное пособие / А.Н. Айрапетова [и др.]; под общ. ред. А.Н. Айрапетова.– Ростов-на-Дону: Феникс, 2004. – 608 с.