

ПРОИЗВОДСТВО

УДК 666.766

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРЕПЕЛА

© Канд. техн. наук *Е.М. Дятлова*, канд. техн. наук *С.Л. Радченко*, *О.А. Коховец*

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

Разработаны теплоизоляционные керамические материалы, создание пористой структуры которых осуществлялось введением различных комбинаций органического (лигнина) и минерального (трепела) порообразователей. Представлены результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, исследования основных физико-химических характеристик в зависимости от состава композиции. Показана целесообразность использования трепела при получении теплоизоляционной керамики.

Научными исследованиями в области термодинамики и физической химии тугоплавких огнеупорных соединений заложен прочный фундамент, на котором основывается современная технология производства керамических изделий, характеризующихся пониженными значениями кажущейся плотности и теплопроводности, высокой общей пористостью и при этом достаточной механической прочностью.

От качества теплоизоляционных материалов во многом зависит уровень развития ряда производств, в первую очередь машиностроения и металлургии, а также химической, газовой и радиопромышленности. Значительным потребителем теплоизоляционных изделий является и промышленность строительных материалов. Именно применение легко-весных огнеупорных и тугоплавких материалов в качестве конструктивных в высокотемпературных производствах позволяет длительное время поддерживать требуемую температуру в больших объемах с предельно ограниченным выделением теплоты в окружающую среду.

Проведенная ранее научно-исследовательская работа позволила получить теплоизоляционные материалы из недефицитного глинистого сырья и отходов различных производств, эксплуатационные характеристики которых удовлетворяли требованиям действующей нормативно-технической документации [1–3].

Керамическую основу разработанных материалов составили тугоплавкая глина месторождения Городное (Республика Беларусь), огнеупорная глина «Керамик-Веско» (Украина) и шамот алюмосиликатный (бой и лом огнеупорных изделий).

Создание пористой структуры образцов осуществлялось способом выгорающих добавок, который основан на введении в шихту и последующем выжигании измельченных горючих твердых материалов или их смесей. Достоинствами способа являются простота и экономичность.

Роль выгорающего компонента выполнял лигнин гидролизный, его содержание в шихте составляло 10–30 % (здесь и далее по тексту мас. %, если не оговорено особо).

Лигнин — это природный полимер, вещество одеревеневших растительных тканей, которые скрепляют целлюлозные волокна. Древесный лигнин является отходом биохимических и гидролизных предприятий. Гидролизный лигнин получается при гидролизе древесного сырья (щепы, опилок) разбавленной серной кислотой. Лигнин представляет собой массу темно-коричневого цвета со специфическим запахом. Элементный состав лигнина следующий, %: С 59–65; Н 4,8–5,8; О, N 29,8–34,8; S 0,4 [4].

Согласно результатам дифференциально-термического анализа (ДТА) лигнин разлагается в несколько этапов, ко-



Дятлова Е.М.
доцент кафедры
технологии стекла и
керамики



Радченко С.Л.
ассистент кафедры
общей и неорганической
химии

торые сопровождаются значительной потерей массы и тепловыми эффектами. Первый эндотермический эффект в интервале температур 50—180 °С соответствует удалению физически связанной воды. Второй экзотермический эффект, обусловленный разложением веществ органической природы, наблюдается в интервале температур 230—560 °С. Общая потеря массы составляет 95 %.

Обжиг образцов с лигнином осуществлялся при температуре 1050—1150 °С.

Разработанные материалы характеризовались следующим рядом свойств: кажущаяся плотность — 800—1480 кг/м³, кажущаяся пористость — 42,3—68 %, механическая прочность — 2,5—12 МПа, теплопроводность — 0,29—0,68 Вт/м · К.

Однако создание материалов с более низкими значениями кажущейся плотности или с повышенной механической прочностью при одинаковой плотности из вышеперечисленных сырьевых компонентов не представлялось возможным, так как при введении в шихту более 30 % лигнина резко ухудшалась пластичность и формуемость масс, кроме того, применение данного вида порообразователя не приводило к формированию кристаллических фаз, обеспечивающих более высокие прочностные характеристики.

В керамической технологии широко распространено введение в состав масс комплекса (комбинации) материалов с определенной целью (например, использование комплексных плавней для интенсификации спекания, применение двух и более глин для расширения интервала спекания и т. д.), что позволяет интенсифицировать технологический процесс производства, повысить уровень свойств и др.

В опытные составы масс вместо глины Городное и лигнина вводился трепел месторождения Стальное (Республика Беларусь). За исходный был принят состав, содержащий керамическую матрицу и 30 % лигнина.

Трепел относится к сильнокарбонизированному дисперсному сырью, обладает хорошими пластическими свойствами и улучшает формуемость масс, представляет собой пористую, рыхлую горную породу, состоящую из мелких (0,01—0,001 мм) частиц кремнезема. Цвет трепела бывает белый, желтый, бурый, темно-серый. Предполагают, что трепела являются измененными диатомитами или образовались биохимическим путем [5].

Химический состав трепела Стальное представлен следующими оксидами, %: SiO₂ — 54,97, Al₂O₃ — 5,90, Fe₂O₃ — 1,73, TiO₂ — 0,16, CaO — 14,03, MgO — 0,82, Na₂O — 0,12, K₂O — 1,36; потери при прокаливании (п.п.п.) — 20,85.

Дифференциально-термический анализ трепела Стальное показывает наличие двух эндотермических эффектов: первый, при температуре 135 °С, свидетельствует об удалении физически связанной и частично межслоевой воды, второй, при температуре 880 °С, отвечает процессу разложения карбонатов и двух экзоэффектов: первый, при температуре 480 °С, свидетельствует о процессе окисления органических примесей, второй, при температуре 970 °С, соответствует кристаллизации кристобалита. Общие потери массы составляют около 21 %.

Фазовый состав трепела представлен кварцем, опал-кристобалитом и кальцитом.

Вышеперечисленные характеристики позволили предположить, что применение трепела не снизит пластичность и формуемость керамических масс и даст возможность получить теплоизоляционные материалы повышенной пористости.

Диапазон варьирования количества трепела составил 5—15 %. Композиция лигнин — трепел представляет собой органоминеральную добавку к керамической матрице.

Шихтовые составы опытных масс приведены в таблице.

Опытные образцы изготавливались методом пластического формования с сухой подготовкой сырьевых материалов. Формовочная влажность определялась экспериментально в каждом конкретном случае и находилась в интервале 29—34 %. Полуфабрикаты высушивались в течение одних суток на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 100 °С и обжигались при температуре 1110 °С с двумя изотермическими

Составы опытных масс

Наименование компонента шихты	Номер состава, содержание компонента, %						
	1	2	3	4	5	6	7
Керамическая матрица	70	65	60	55	70	70	70
Лигнин	30	30	30	30	25	20	15
Трепел Стальное	—	5	10	15	5	10	15

выдержками в течение 1 ч при 400 °С (выгорание органики) и конечной температуре синтеза.

Обоженные образцы имели равномерную окраску светло-коричневого цвета и правильную форму без явных признаков деформации.

На полученных материалах были изучены следующие свойства: усадка (воздушная и огневая), кажущаяся плотность, водопоглощение, кажущаяся пористость, предел механической прочности при сжатии, теплопроводность.

Усадка при сушке составила от 7,7 до 8,9 %. Огневая усадка находилась в пределах от 1,6 до 2,1 %. С введением трепела за счет лигнина воздушная усадка понижается вследствие уменьшения формочной влажности, которая определяет количество удаляемой усадочной воды. На огневую усадку введение добавки влияет в меньшей мере, что можно объяснить невысокой степенью спекания образцов вследствие образования сильно развитой поровой структуры со слабыми контактами между частицами черепка, что обусловлено протеканием процессов газовой выделения.

Анализ результатов определения свойств синтезированных материалов в зависимости от содержания в массах трепела показал, что с увеличением количества вводимой в массы добавки за счет глины (составы № 2—4) возрастают водопоглощение и пористость материалов, соответственно снижаются их кажущаяся плотность, теплопроводность и механическая прочность. В случае применения трепела за счет лигнина (составы № 5—7) наблюдается обратная картина.

Такие закономерности в изменении значений водопоглощения и пористости хорошо сочетаются с данными дифференциально-термического анализа и объясняются в первом случае увеличением потерь массы (потерь при прокаливании), а во втором — некоторым уменьшением. На рис. 1 представлены кривые ДТА опытных масс составов № 1, 3 и 6, на которых фиксируются три эндоэффекта и один экзоэффект. Первый эндоэффект, обусловленный выделением физически связанной воды, фиксируется в области температур 50—200 °С, второй — с максимумом при 530—560 °С соответствует дегидратации глинистого вещества, третий — в температурном интервале 750—900 °С связан с разложением карбонатов. Экзоэф-

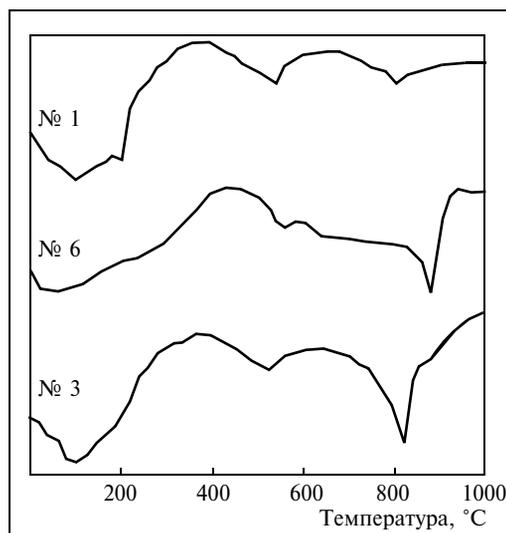
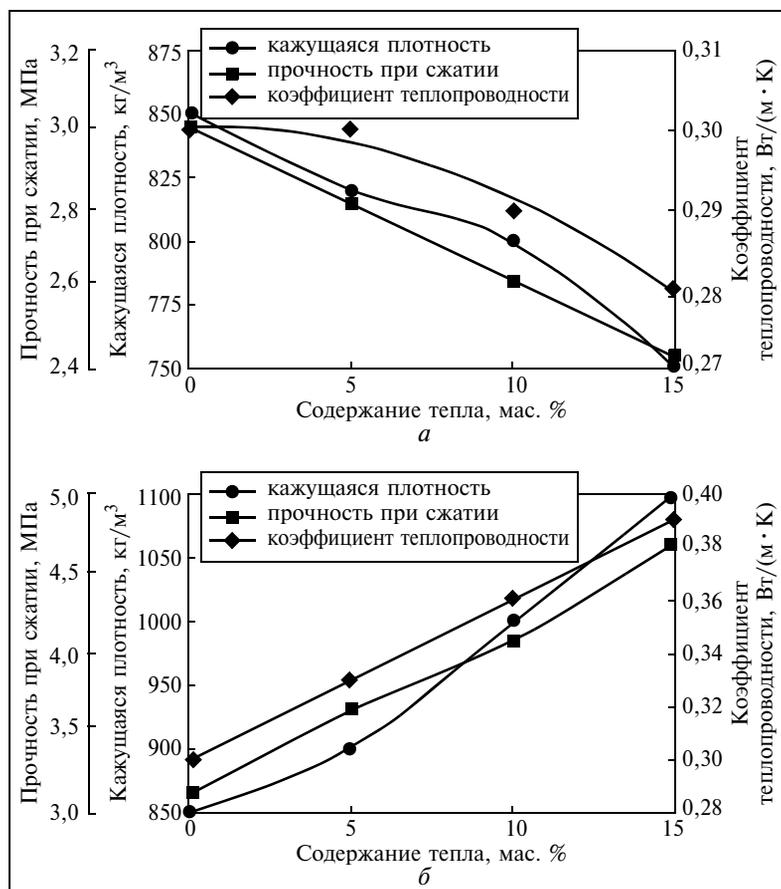


Рис. 1. Термограммы опытных масс составов № 1, 3, 6

фект фиксируется в области температур 250—480 °С и обусловлен процессами горения органической составляющей. Ширина и глубина пиков, их температурные интервалы, а также потери масс, естественно, различны и находятся в прямой зависимости от состава.

Зависимости основных физико-химических свойств разработанных теплоизоляционных материалов от состава приведены на рис. 2.

Рис. 2. Зависимости свойств образцов от содержания трепела: а — замена трепелом глины; б — замена трепелом лигнина



Увеличение плотности при введении трепела за счет лигнина объясняется тем, что минеральный остаток добавки взаимодействует с керамической массой, заполняя поры, и обеспечивает более развитую контактную поверхность между частицами, что способствует интенсификации процессов спекания материала. Повышение прочности образцов с увеличением доли трепела в комбинации, очевидно, связано с процессами кристаллизации и расплава, образовавшегося за счет взаимодействия CaO зольного остатка с легкоплавкими железистыми эвтектиками, с формированием алюмосиликатов и силикатов кальция. В фазовом составе обожженных образцов отмечены следующие кристаллические фазы: муллит, анортит, гематит, кварц. Зафиксированы также следы кристобалита и шпинельной фазы. С увеличением доли трепела повышается количество анортитовой фазы.

Анализ экспериментальных данных образцов составов № 5—7 (трепел за счет глины) показывает, что с введением и повышением количества трепела происходит формирование более развитой пористой структуры материалов с пониженной кажущейся плотностью и соот-

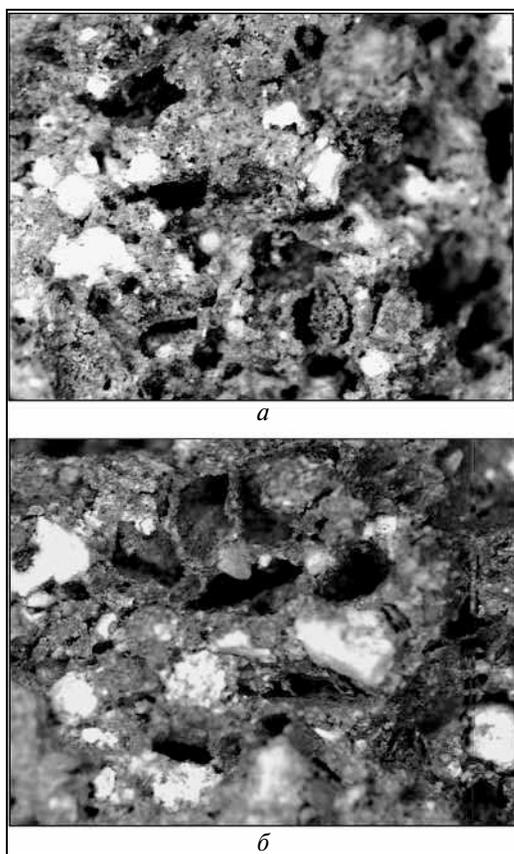
ветственно более низкой прочностью. Это можно объяснить тем, что процессы порообразования в исследуемых составах происходят в два этапа: 1) за счет выгорания органического компонента; 2) при термообработке неорганической (карбонатной) составляющей трепела, разложение которой происходит при температуре 750—900 °С с выделением газообразного продукта. Вклад второй составляющей при образовании пористой структуры тем больше, чем большее количество трепела вводится в шихту.

За счет увеличения пористости образцов повышается эффективность теплоизоляции синтезированных легковесов (коэффициент теплопроводности до 0,28 Вт/м·К), но, вместе с тем, образование такого типа пористой структуры обуславливает понижение механической прочности до 2,5 МПа, поэтому введение в массу более 15 % трепела за счет глины не рекомендуется.

Проведенное исследование с помощью оптической микроскопии (рис. 3) составов № 2—4 показало, что решающее влияние на строение синтезированных легковесов оказывает введение лигнина и полученные материалы характеризуются наличием в основном анизометричных пор размером до 1,3 мм и формой, соответствующей частицам лигнина. С увеличением содержания трепела наблюдается некоторое количество округлых пор размером до 0,5 мм. Лигнин существенно разрыхляет структуру материала, поры при этом часто соединяются друг с другом, образуя полости сложной формы. В материалах составов № 5—7 наблюдается много пустот и разрывов в структуре материала, интенсивность процесса спекания снижается, формируется крупнопористая рыхлая структура.

Таким образом, исследованием определена реальная возможность и целесообразность использования трепела в составе шихты для получения теплоизоляционных материалов. Причем введением данной добавки за счет компонентов различного характера и назначения (глинистой либо выгорающей составляющей) можно регулировать протекание процессов спекания, фазообразования, формирования пористой структуры, что в конечном итоге позволяет получать материалы с определенным комплексом физико-химических и теплофизических свойств в зависимости от требований, предъявляемых к получаемому материалу.

Рис. 3.
Структура материалов (×12):
а — замена трепелом глины;
б — замена трепелом лигнина



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Особенности формирования пористых структур керамических материалов с различными выгорающими компонентами / *Е.М. Дятлова, С.Л. Радченко, Т.В. Колонтаева, В.А. Бирюк* // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2003. № 1. С. 107—110.
2. *Дятлова Е.М., Радченко С.Л.* Формирование пористой структуры и фазового состава теплоизоляционных тугоплавких керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 4. С. 21—25.
3. *Дятлова Е.М., Радченко С.Л.* Влияние дисперсности выгорающих компонентов на структуру и свойства тугоплавких теплоизоляционных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 3. С. 33—36.
4. Безотходное производство в гидролизной промышленности / *Евлевич А.З., Ахшина Е.И., Раскин М.Н. и др.* — М.: Лесная промышленность, 1982. — 184 с.
5. *Логвиненко Н.В.* Петрография осадочных пород. — М: Высшая школа, 1974. — 369 с.

Внимание авторов! Правила оформления статей!

Текст статьи в двух экземплярах должен включать реферат с кратким изложением содержания (5—10 строк), отдельный список подрисовочных подписей и библиографический список литературы в порядке последовательности ссылок в тексте.

Математические и химические формулы необходимо вписывать в отдельные строки с расстоянием между ними и текстом. Прописные буквы должны отличаться от строчных, русские — от латинских и греческих, показатели степени — от множителей.

Единицы физических величин должны быть указаны в соответствии с международной системой (СИ). Все используемые аббревиатуры и обозначения должны быть расшифрованы.

Графические рисунки и иллюстрации должны быть четкими и не содержать мелких несущественных деталей. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).

Фотографии должны быть четкими и контрастными. Один экземпляр не должен содержать никаких надписей. Иллюстрации в электронном виде могут быть в любом формате, воспринимаемом пакетами CorelDRAW 9 и Adobe Illustrator 7.0 и выше (для векторных).

Растровые должны иметь расширение *.tif и следующие разрешения: ч/б графика 600 dpi, ч/б фото 300 dpi, монохромные 300 dpi, отдельными файлами (сохраненными программой, которой обрабатывались).

Каждая статья должна содержать сведения обо всех авторах, включая Ф.И.О. (полностью), сведения о месте работы, должности, ученой степени, служебный и домашний адрес, область научных интересов, фотографии.

Убедительная просьба представлять по возможности все материалы, статьи в электронном виде на дискетах, CD или по электронной почте. Файлы рекомендуется присылать в незаархивированном виде.

Авторы статей несут ответственность за достоверность информации и за неразглашение сведений, запрещенных законом к открытой публикации.

Присланные материалы не рецензируются и не возвращаются. Редакция не имеет возможности вступать в переписку с авторами и читателями.

