

УДК 666.3/7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОКАЛОРИЙНЫХ
И НИЗКОКАЛОРИЙНЫХ ВЫГОРАЮЩИХ ДОБАВОК
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИЗОВАННОЙ КЕРАМИКИ****д-р техн. наук, проф. А.Т. ВОЛОЧКО, Е.А. АЗАРКОВА, Н.А. ХОРТ
(Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск)****П.И. МАНАК
(ОАО «Обольский керамический завод»)**

Приведены исследования влияния высококалорийных выгорающих добавок техногенного происхождения в виде отходов нефтепереработки (нефтяного кокса) на физико-механические характеристики поризованной керамики. Показано, что использование нефтяного кокса, по сравнению с торфом и опилками позволяет повысить прочностные характеристики поризованной керамики на 20–30% при снижении кажущейся плотности на 100–150 кг/м³. Установлены особенности формирования пористой структуры при использовании различных выгорающих добавок. Использование нефтяного кокса позволяет снизить энергозатраты при обжиге на 20–30%.

Ключевые слова: поризованная керамика, высококалорийная добавка, чувствительность к сушке кажущаяся плотность, прочность.

Введение. Одним из важных направлений развития строительной индустрии является создание эффективных материалов и изделий, позволяющих снизить материалоемкость создаваемых конструкций и повысить их теплозащитные свойства. К таким материалам в полной мере относится поризованная керамика, изделия из которой применяются для кладки самонесущих и несущих наружных и внутренних стен зданий и сооружений, а также для заполнения каркасов ненесущих стен.

Технические требования к изделиям поризованной керамики регламентированы СТБ 1719 [1]. Согласно этому стандарту блоком керамическим поризованным пустотелым является керамический камень со средней (объемной) плотностью менее 1000 кг/м³ и теплопроводностью не более 0,26 Вт/м·К.

Для повышения пористости керамических материалов применяют различные методы [2].

Использование узкофракционных зёрен заполнителя. Известно, что при кубической укладке равновеликих шаров пустотность составляет почти 50%. Практически при использовании монофракционных зёрен, содержащих 10% (здесь и далее – приведено массовое содержание) тонких фракций, и давлении пресования 5–10 МПа удаётся получать керамику с пористостью 35–40% с весьма равномерным строением.

Использование волокнистых материалов. Процесс изготовления пористых волокнистых изделий сводится к получению собственно волокон, формированию из них различными способами изделий в виде пластин, труб, блоков и др., и последующей стабилизации полученных пористых структур путём применения разнообразных связующих.

Вспучивание в ходе термической обработки. Этот метод основан на способности некоторых горных пород и отдельных минералов к увеличению объёма при быстром нагревании. Причиной вспучивания и образования многочисленных, по большей части замкнутых, пор является выделение либо расширение газа, находящегося или образующегося в материале в момент, когда последний под воздействием высокой температуры находится в пиропластическом состоянии [2].

Вовлечение в суспензию воздуха (пенометод). Для получения пористой ячеистой структуры с помощью этого метода необходимо управлять процессом вспучивания, т.е. образованием и стабилизацией газонаполненных пузырей, образующих ячеисто-плёночную дисперсную систему (пену). Пенометод позволяет получить ячеистую керамику с пористостью до 90% [2].

Химическое порообразование. Данный метод основан на вспучивании массы газом, выделяющимся при химических реакциях взаимодействия или разложения присутствующих или специально вводимых добавок.

Использование полимерного пористого заполнителя. Газообразование можно осуществить при использовании органических соединений. Перед вспучиванием в органическую композицию вводят керамический наполнитель, который затем оказывается в ячеистом каркасе. При обжиге органические составляющие выгорают без остатка, а керамические спекаются, образуя структуру типа пенокерамики [2].

Введение и последующее удаление добавки. Метод основан на том, что после удаления добавки остаются поры. Удалять их в принципе можно испарением, возгонкой, растворением или выжиганием. Практическое распространение получил лишь вариант с введением выгорающих добавок [2]. В качестве таковых можно использовать любые горючие материалы, применение которых экономически и технологически целесообразно. Методом введения выгорающих добавок можно повысить пористость керамических изделий примерно до 60–65%.

В отечественной и зарубежной практике производства изделий поризованной керамики строительного назначения для создания пористой структуры широко используется метод введения выгорающих добавок. Известна практика применения различных выгорающих добавок природного происхождения, таких как опилки, торф, костра льна или солома, а также техногенных отходов – лигнина, отходов угледобычи, зол ТЭС и др. Основное назначение выгорающих добавок – это формирование пористости в керамическом материале. Однако выгорающие добавки могут выполнять также роль отошающих добавок, что позволяет снизить количество используемых традиционных отошителей, таких как кварцевый песок и гранитные отсеивы. Все выгорающие добавки имеют свою, иногда очень существенную, теплотворную способность, которая определяет экономию энергоресурсов. Также выделение дополнительного количества тепла во время обжига по всему объёму изделия приводит к существенному улучшению физико-механических характеристик готовой продукции за счёт равномерности протекания процессов, проходящих внутри материала. Применение выгорающих добавок позволяет сократить время нахождения продукции в печи, увеличивая её производительность. Кроме того, использование в качестве выгорающей добавок отходов, позволяет сохранить или снизить себестоимость получения продукции с улучшенными физико-механическими характеристиками [3].

В связи с этим актуальным является использование техногенных отходов и природных материалов в качестве выгорающих добавок в технологии получения строительных поризованных керамических изделий. Одним из видов техногенных отходов являются отходы нефтепереработки в виде нефтяного кокса. Нефтяной кокс отличается от выгорающих добавок природного происхождения (торф, опилки) тем, что имеет более высокую калорийность и температуру полного сгорания [4; 5].

Цель исследования – сравнить влияние высоко- и низкокалорийных выгорающих добавок на физико-механические характеристики поризованной керамики.

Материалы, способ подготовки сырьевых материалов и методы исследования. Проблемы производства строительных материалов, в том числе поризованных, должны решаться в каждом регионе с учётом особенностей местного сырья. Основным сырьем, используемым при выпуске строительных поризованных керамических изделий, является глина. От её минералогических, химических и физических характеристик зависит не только технологические особенности производства будущих изделий, но и их основные физико-механические характеристики. В настоящем исследовании в качестве основного глинистого сырья использовалась глина месторождения «Заполье».

Данная глина имеет следующие характеристики: глинистая порода светло-коричневого цвета; структура крупнодисперсная, текстура беспорядочная (комковатая); легко поддается дроблению, хорошо размокает в воде, бурно вскипает, обработанная 10%-м раствором HCl. По числу пластичности глина относится к группе умеренно пластичного сырья (число пластичности 5–7). По чувствительности к сушке (по Чижевскому) – к группе высокочувствительного. По показателям огнеупорности сырья является легкоплавкой (1139 °C). По степени спекания глинистое сырье относится к группе неспекающихся. Содержит до 15% Al₂O₃, и до 55% SiO₂, при этом количество свободного SiO₂ может достигать 25% [6; 7].

В качестве выгорающих добавок использовались торф из брикета топливного (СТБ 1919 «Брикеты топливные на основе торфа» [8]), отходы нефтепереработки (нефтяной кокс) и древесные опилки хвойных пород деревьев. Используемый торф представлял собой размолотый бой торфобрикетов. Древесные опилки – отход от распиловки хвойных пород деревьев. Отходы нефтепереработки (нефтяной кокс) – конечный продукт глубокой переработки нефти в виде пористых кусков чёрного цвета. Характеристики, используемых в исследовании выгорающих добавок, приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Характеристики выгорающих добавок

Добавка	Характеристики			
	Относительная влажность, %	Насыпная плотность, кг/м ³	Зольность, %	Калорийность, ккал/кг
Нефтяной кокс	3–10	700–750	10–20	6670
Торф	10–15	670–700	15–23	3849
Опилки	25–40	140–150	0,5–1,0	3400

Калорийность нефтяного кокса в 1,7 – 2 раза выше калорийности торфа и опилок.

В качестве отошающего компонента использован речной песок (отход очистки русла реки Западная Двина), который на 90% состоит из полиминерального песка с размером зёрен от 0 до 5 мм.

Глина была предварительно высушена и размолота до фракции размером менее 1 мм. Отошитель и выгорающие добавки были высушены и просеяны, для приготовления формовочных масс использовалась фракция 0–2,5 мм. Образцы для проведения исследования были изготовлены методом пластического формования. Количество торфа и нефтяного кокса в составе керамических масс достигало 20%, а опилок – 10%.

Пластическую керамическую массу изготовили путём смешивания предварительно взвешенных компонентов с добавлением воды до влажности массы 17–19% и последующим вылёживанием не менее 24 ч.

Формование осуществлялось методом ручной набивки пластической массы в металлические формы в виде кирпичей размером 65 × 30 × 15 мм и цилиндров диаметром 30 мм и высотой 30–40 мм. После формования проведена сушка изделий в естественных условиях в течение не менее 24 ч с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре 100 ± 10 °С. После сушки образцы подвергались термической обработке в электропечи при температуре 1000 и 1050 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Физико-механические характеристики полученных материалов оценивались по следующим параметрам: воздушная и огневая усадка, коэффициент чувствительности к сушке, кажущаяся плотность, открытая пористость, водопоглощение, механическая прочность при сжатии [9].

Результаты исследований. Физико-механические характеристики материалов, полученных с использованием различных выгорающих добавок, приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Физико-механические характеристики полученных материалов

Показатель	Вводимый выгорающий компонент			Без выгорающих компонентов
	нефтянок кокс	торф	опилки	
Коэффициент чувствительности к сушке	0,38–0,52	0,36–0,4	0,51–0,53	0,58
Сушильная усадка, %	3,58–4,98	3,9–4,44	4,95–5,16	4,61
Обжиг при 1000 °С				
Прочность при сжатии, МПа	11,97–25,02	8,7–19,03	4,84–10,7	22
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1406–1682	1260–1610	1269–1522	1829
Водопоглощение, %	18,3–32,2	19,9–42,3	27,86–42,1	14,96
Открытая пористость, %	30,8–46,2	32–53,3	42,58–53,4	27,3
Огневая усадка, %	0,15–0,59	0,3–0,6	0,45–0,68	0,19
Обжиг при 1050 °С				
Прочность при сжатии, МПа	13,48–36	14,51–26,71	9,26–17,6	27
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1526–1803	1295–1637	1355–1600	1849
Водопоглощение, %	11,8–24,5	19,25–37,2	22,2–34,9	14,1
Открытая пористость, %	21,3–37,4	31,5–48,16	35,2–47,3	26,1
Огневая усадка, %	1,43–2,28	0,63–1,51	2,04–2,64	1,58

Все выгорающие добавки улучшают сушильные свойства полученных материалов. Так, снижается коэффициент чувствительности к сушке и, для составов без опилок, – сушильная усадка. Это показывает, что выгорающие добавки являются хорошим отошающим материалам, и их использование позволит снизить вероятность образования сушильных трещин.

Увеличение количества выгорающих добавок приводит к закономерному увеличению пористости полученных материалов. Об этом свидетельствует увеличение водопоглощения и открытой пористости и снижение кажущейся плотности. Рост температуры обжига приводит к увеличению кажущейся плотности и снижению водопоглощения и открытой пористости. Следует отметить, что кажущаяся плотность образцов с опилками на 100–150 кг/м³ ниже, чем у образцов с торфом и нефтяным коксом, при одинаковом их содержании. Такое поведение объясняется тем, что насыпная плотность опилок минимальна по сравнению с торфом и нефтяным коксом.

Прочность при сжатии полученных материалов изменяется в широком интервале от 4,8 до 36 МПа. Причём для нефтяного кокса наблюдается аномальная зависимость прочности от количества вводимых выгорающих добавок (рисунок 1, а).

При введении в шихту торфа или опилок наблюдается снижение прочности при сжатии (рисунок 1, б, в). С ростом температуры обжига прочность при сжатии увеличивается. Прочность при сжатии образцов, в состав которых входил нефтяной кокс, сначала увеличивается до 25 МПа при температуре обжига 1000 °С и 36 МПа при температуре обжига 1050 °С, а затем снижается. Максимум прочности имеют образцы, при изготовлении которых вводилась 7,5–10% нефтяного кокса.

Такое поведение прочности при сжатии можно объяснить тем, что у образцов с использованием в качестве выгорающей добавки торфа и опилок образование пористой структуры внутри черепка при их выгорании заканчивается при температуре до 450 °С. А количество тепла, выделяемое этими добавками, не достаточно для начала процесса спекания. Выделяемое торфом и опилками тепло позволяет осуществить только равномерный прогрев материала по всему объёму. Более сложная зависимость прочности при сжатии образцов, при изготовлении которых использовался нефтяной кокс, может быть объяснена тем, что выгорание кокса совпадает по времени с процессами спекания глины. За счёт протекания процесса горения нефтяного кокса происходит образование пористой структуры, при этом выделение дополнительного тепла в этот период обжига приводит не только к равномерному прогреву материала, но и к интенсификации процессов спекания черепка. В связи с этим образование пористой структуры не приводит к снижению прочности при сжатии.

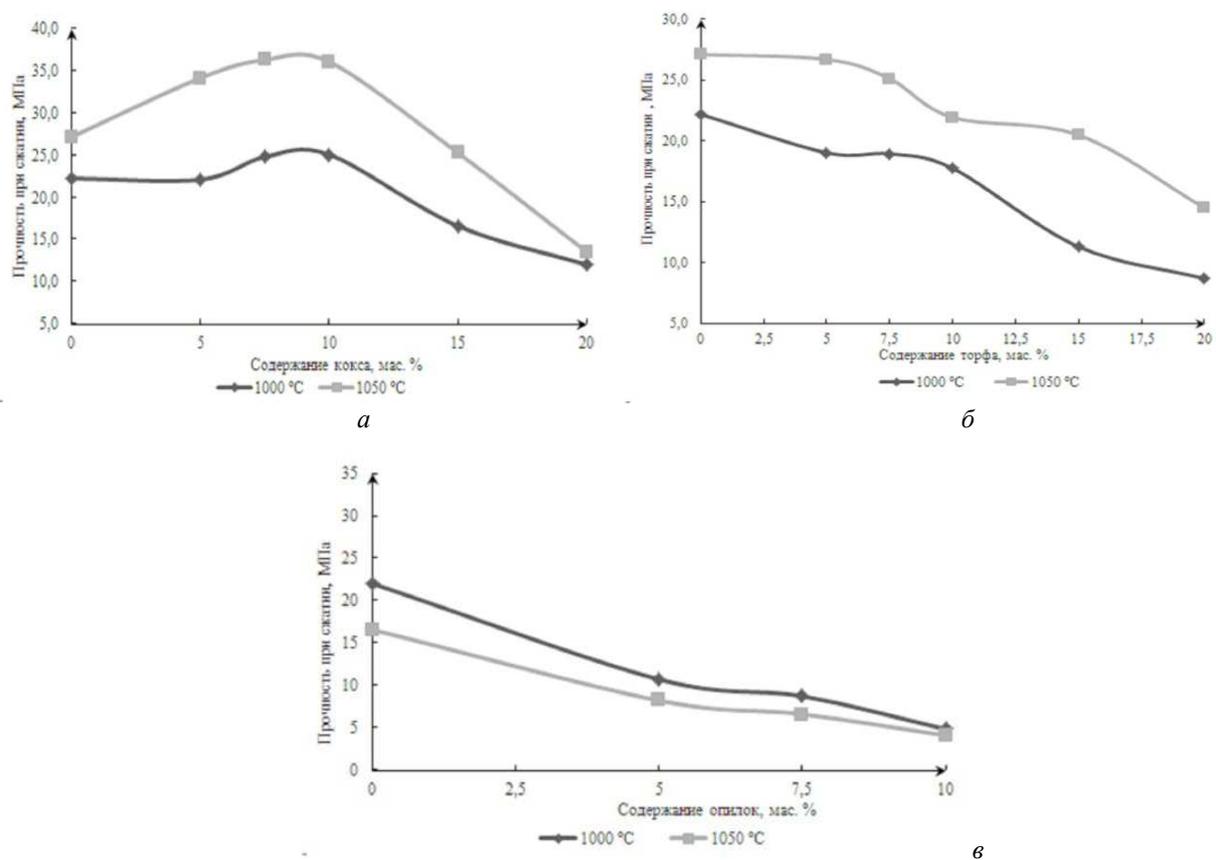


Рисунок 1. – Зависимость прочности при сжатии образцов от состава и температуры обжига

Увеличение количества нефтяного кокса в составе шихты более 10% приводит к росту пористости черепка, который уже не компенсируется улучшением спекания материала, что приводит к снижению прочности при сжатии [4; 5]. На рисунке 2 приведены снимки сколов полученных образцов поризованной керамики, где в качестве выгорающих добавок использовались нефтяной кокс, торф и опилки.

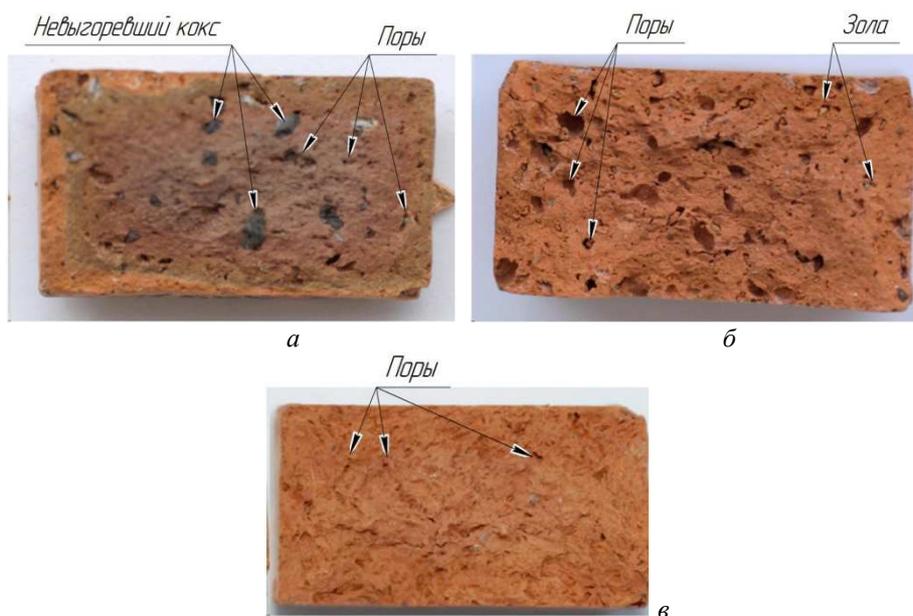


Рисунок 2. – Сколы образцов

Нефтяной кокс, как видно на фотографии (рисунка 2, а), при данном режиме обжига полностью не выгорает. В структуре образцов хорошо видны как поры, так и крупные невыгоревшие зёрна кокса. Это свидетельствует о том, что процесс выгорания нефтяного кокса совпал с процессом спекания глины, и образование плотного черепка ухудшило диффузию кислорода внутрь материала. Для наиболее полного использования потенциала нефтяного кокса, предположительно, необходимо изменить режим набора температуры во время обжига. Обжиг должен проводиться с дополнительной выдержкой или замедлением подъёма температур в интервале выгорания нефтяного кокса. Так как выгорание торфа и опилок происходит до начала спекания материала, то можно предположить, что использование смеси из нефтяного кокса и торфа или опилок позволит создать необходимые условия для полного выгорания нефтяного кокса за счёт образования пор в материале и улучшения условий доступа кислорода внутрь.

На фотографии скола образца с торфом (рисунка 2, б) видно, что торф полностью выгорел и образовал поры различного размера, в основном равномерно распределённые по объёму образца. В некоторых порах видны частички золы. Поры имеют округлую или вытянутую форму и имеют размер от нескольких миллиметров до десятых миллиметра.

На фотографии скола образца, изготовленного с использованием в качестве выгорающей добавки опилок (рисунок 2, в), видно, что опилки полностью выгорели, образовав пористую структуру. Поры по своей форме и размерам повторяют морфологию опилок.

Заключение. Сравнительные исследования влияния высоко- и низкокалорийных добавок на физико-механические характеристики поризованной керамики показали, что использование нефтяного кокса позволяет получить изделия поризованной керамики, удовлетворяющие требованиям СТБ 1719. Показано, что применение нефтяного кокса даёт возможность изготавливать изделия поризованной керамики с прочностью на 20–30% выше, чем с использованием известных выгорающих добавок, таких как торф и опилки.

Вместе с тем следует отметить, что использование нефтяного кокса требует корректирования температурно-временных параметров процесса обжига.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Блоки керамические поризованные пустотелые. Технические условия : СТБ 1719–2007. – Введ. 30.01.2007. – Минск : Госстандарт Респ. Беларусь, 2007. – 10 с.
- 2 Химическая технология керамики : учеб. пособие для ВУЗов / И.Я. Гузман [и др.] ; под общ. ред. И.Я. Гузмана. – М. : ООО РИФ Стройматериалы, 2003. – 496 с.
- 3 Свойства керамических стеновых материалов при введении различных выгорающих компонентов / И.В. Пищ [и др.] // Стекло и керамика. – 2015. – № 2. – С. 19–23.
- 4 Особенности термического разложения торфа по дериватографическим данным / С.И. Смольянинов [и др.] // Известия ТПИ. – 1976. – Т. 274. – С. 56–60.
- 5 Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова [и др.]. – Л. : Недра, 1974. – 399 с.
- 6 Волочко, А.Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А.Т. Волочко, К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 385 с.
- 7 Левицкий, И.А. Основы производства керамических плиток / И.А. Левицкий, И.В. Пищ. – Минск : БГТУ, 2002. – 127 с.
- 8 Брикеты топливные на основе торфа. Технические условия : СТБ 1919–2008. – Введ. 24.12.2008. – Минск : Госстандарт Респ. Беларусь, 2008. – 8 с.
- 9 Дятлова, Е.М. Химическая технология керамики и огнеупоров : лаборат. практикум / Е.М. Дятлова, В.А. Бирюк. – Минск : БГТУ, 2006. – 275 с.

Поступила 22.09.2020

RESEARCH OF THE EFFECT OF HIGH-CALORIE AND LOW-CALORIE BURN-OUT ADDITIVES ON THE CHARACTERISTICS OF POROUS CERAMICS

A. VALOCHKA, P. MANAK, E. AZARKOVA, N. KHORT

Reserchies of the effect of high-calorie burn-out additives of technogenic origin in the form of oil refining waste (petroleum coke) on the physical and mechanical characteristics of porous ceramics are presented. It is shown that the use of petroleum coke, in comparison with peat and sawdust, can increase the strength characteristics of porous ceramics by 20–30% while reducing the apparent density by 100–150 kg/m³. The features of the formation of a porous structure using various burn-out additives are established. The use of petroleum coke reduces energy consumption during firing by 20–30%.

Keywords: porous ceramics, high-calorie additive, sensitivity to drying, apparent density, strength.