



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130701** (13) **C2**
(51) МПК

C04B 18/04 (2006.01)
C04B 18/165 (2023.01)
C04B 111/40 (2006.01)
C04B 35/624 (2006.01)
C04B 38/08 (2006.01)
C04B 35/117 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2023 01258**
(22) Дата подання заявки: **27.03.2023**
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **23.04.2026**
(41) Публікація відомостей про заявку: **02.10.2024, Бюл.№ 40**
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **22.04.2026, Бюл.№ 16**

(72) Винахідник(и):
**Валентин Антонович (LT),
Рената Борис (LT),
Юргіта Малайшкенє (LT),
Лобода Петро Іванович (UA),
Богомол Юрій Іванович (UA),
Солодкий Євген Васильович (UA),
Троснікова Ірина Юріївна (UA),
Рімвідас Стоніс (LT)**
(73) Володілець (володільці):
**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ
СІКОРСЬКОГО",**
просп. Берестейський, 37, м. Київ-56, 03056
(UA),
**ВІЛЬНЮСЬКИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ГЕДИМІНА,**
Saulėtekio al. 11, Vilnius, 10223, Lithuania
(LT)
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
RU 2674484 C1, 11.12.2018
UA 143869 U, 10.08.2020
RU 2312090 C2, 10.12.2007
SU 1349200 A1, 25.07.1995
WO 2014/162097 A1, 09.10.2014
CN 113998931 A, 01.02.2022
CN 108373335 A, 07.08.2018
CN 105753502 A, 13.07.2016
RASHAD, A. M. Possibility of Using Metakaolin as Thermal Insulation Material // International Journal of Thermophysics. 2017. 38(8). P. 1-11
DUAN, P. et al Novel thermal insulating and lightweight composites from metakaolin geopolymer and polystyrene particles // Ceramics International. 2017. 43(6). P. 5115–5120

UA 130701 C2

(54) КОМПОЗИЦІЙНИЙ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИЙ ВОГNETРИВКИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ЗВ'ЯЗКИ

(57) Реферат:

Винахід належить до виробництва композиційних теплоізоляційних вогнетривких матеріалів для створення ізоляційних термічно стійких покриттів. Композиційний теплоізоляційний вогнетривкий матеріал містить інгредієнти, при наступному їх співвідношенні, мас. %: золь-гель зв'язка, до складу якої входять модифіковані відходи метакаоліну у кількості 1-5 мас. % - 15-36; пустотілі алюмосилікатні мікросфери - 50-72; комплексний пластифікатор на основі карбонату літію та синтетичного поліелектроліту - 2-10; вода - 5-20. Матеріал має низьку щільність та низький коефіцієнт теплопровідності, з меншими лінійними змінами, а також високу міцність на стиск.

Винахід належить до виробництва композиційних теплоізоляційних вогнетривких матеріалів, зокрема бетонів, для створення ізоляційних термічно стійких покриттів, які використовують у спорудах енергетичної, металургійної, нафтохімічної, цементної та інших галузей промисловості.

В сучасних умовах важливо модернізувати старе енергетичне обладнання нафтової, хімічної, деревообробної та інших галузей промисловості, застосовуючи нові легкі ізоляційні вогнетривкі матеріали, які є більш дешевими у порівнянні з традиційними матеріалами такого типу через використання під час їх виготовлення матеріалів, які вже піддавалися переробці. Принаймні частина матеріалів, які вже піддавалися переробці – це вторинна сировина, відходи інших виробництв. І, зрозуміло, що в місцях роботи певних виробництв таких матеріалів може накопичуватись дуже багато. Так, довкола теплових електричних станцій накопичуються шлаки, які одночасно, в залежності від хімічного складу, ступеня подрібнення та наявності пилоподібних частинок, можуть забруднювати навколо себе землю, воду, зокрема, підземні води, та повітря.

Тому використання перероблених матеріалів, з одного боку, вирішить проблему з очистки території від джерела забруднення, а, з іншого, зробить кінцевий продукт більш дешевим.

Основна функція матеріалів, що використовуються для ізоляційного шару футеровок енергетичного обладнання, полягає у забезпеченні мінімальних можливих втрат теплової енергії, стійкості до механічних впливів та запобіганні деформації при високих температурах. Легкий ізоляційний бетон щільністю 400-1200 кг/м³, до складу якого додані вогнетривкі компоненти, можна використовувати для влаштування ізоляційного та/або захисного шару футерування енергетичного обладнання. Матеріали для ізоляційного захисного шару енергетичного обладнання можуть бути виготовлені з різної сировини, але для їх ефективного використання вкрай бажано, щоб пористість ізоляційного матеріалу була більш ніж 40 %. Таку пористість досягають шляхом додавання відповідних добавок, до яких відносяться:

- легкі вогнетривкі наповнювачі, наприклад, гранули з піноскла, перліт, вермикуліт, керамзит, пічний шлак та ін.;
- регулятори пористості структури, наприклад, газифіковані, повітро- та вогнестійкі піни, нафтовий кокс та інші модифікуючі добавки;
- регулятори міцності покриття.

Використання зазначених компонентів знижує щільність, усадку та коефіцієнт теплопровідності, збільшує пористість бетону.

Також властивості бетону залежать від розміру пор, їх форми, кількості контактів між твердими частинками, кристалічними і аморфними фазами, температури відпалу та іншого. Забезпечують ці властивості введенням до бетону активних мінеральних добавок, таких як ті, що використовуються при виробництві гранульованого піноскла, модифікованих відходів метакаліну та іншого.

Крім того, мінеральні добавки підвищують міцність на стиск та на вигин, знижують показники лінійної деформації матеріалів, оскільки такі деформації можуть привести до небажаних наслідків в період експлуатації об'єктів.

Але введення таких добавок може приводити іноді до суттєвого подорожчання кінцевого продукту.

Для збереження природної сировини та зменшення забруднення навколишнього середовища в будівельних, оздоблювальних, ізоляційних матеріалах бажано використовувати понад 60 % перероблених матеріалів. Такими придатними до використання матеріалами можуть бути:

- модифіковані відходи метакаліну (скорочено «МВМ», мас. %: 52-60 SiO₂, 30-40 Al₂O₃, 1-3 Fe₂O₃, 1-3 CaO) з виробництва гранульованого піноскла, в залежності від складу яких можуть варіюватися характеристики кінцевого продукту, зокрема здатність до гідратації, мікро- та наноструктура, або

- пустотілі алюмосилікатні мікросфери (ПМ) з теплових електростанцій спалювання.

Використання комплексного пластифікатора (на основі карбонату літію та синтетичного поліелектроліту) необхідно для прискорення процесу гідратації у вогнетривких бетонах, для регулювання процесу твердіння та для нейтралізації негативного впливу відходів, які додають до бетонів.

Для створення захисного шару футеровки теплових електричних станцій в якості теплоізоляційних матеріалів широко використовують різні легкі ізоляційні вогнетривкі бетони. Більшість з них мають низький коефіцієнт теплопровідності та/або високу міцність, але при цьому відносно високу щільність.

Відомий теплоізоляційний вогнетривкий матеріал зі щільністю за температури навколишнього середовища 600 кг/м^3 , з підвищеним вмістом дрібних незв'язаних пор [1], в якому для поліпшення властивостей бетону використовують відходи тютюнового пилу (7 %), що вигорають, та іншу сировину: 23 % кварцового піску, 23 % оксиду алюмінію та золь-гель зв'язки, 7 % смоли, 10 % перліту, 7,8 % різних добавок.

Середні показники щільності вогнетривкого матеріалу з підвищеним вмістом дрібних незв'язаних пор накладають температурні обмеження на застосування такого матеріалу, а наявність у якості складової майже чверті кварцового піску робить матеріал досить дорогим.

Відомий легкий теплоізоляційний вогнетривкий матеріал (строго не більше 1150°C) [2], де для поліпшення властивостей використовується різна сировина (10-25 % гранульованого ціаніту, 2 % доломіту, 10-20 % глини та золь-гель кремнезему). Недоліком зазначеного аналога є відносно низька температура застосування. Крім того, відсутність переліку інгредієнтів матеріалу не дає можливості зробити комплексний висновок про його властивості.

Відомий [3] вогнетривкий бетон, в складі якого для виготовлення вогнетривкого легкого теплоізоляційного виробу використовували вогнетривкі гранули та золу рисового лушпиння органічного походження, пов'язані між собою золь-гель кремнеземом. Це надає відповідні властивості матеріалу: щільність 610 кг/м^3 , пористість 75 %, міцність на стиснення 1,5 МПа та на вигин 0,6 МПа, що були визначені після термообробки за температури 150°C . Але вироби з бетону з такими характеристиками не стійкі до експлуатації за високих температур.

Відомий склад теплоізоляційного вогнетривкого матеріалу [4], що містить 25-40 % перероблених мікрОВОЛОКОН, 5-10% каоліну і 60-70% зв'язки, що складається з золь-гелю на основі кремнезему у кількості 15-20 % від загальної кількості зв'язки та фосфору. Властивості отриманого матеріалу після випалювання за температури 800°C : міцність на стиск 3,1-4,2 МПа; усадка 0,35-0,8 %; теплопровідність 0,2-0,23 Вт/(м·К). Недоліком зазначеного аналога є неможливість експлуатації сумішей за більш високих температур.

Відомий легкий теплоізоляційний матеріал для створення футерування теплового агрегату [5], який є композиційним матеріалом і який можна прийняти за найближчий аналог, до складу якого входять в якості наповнювачів – 2,5-60 % пустотілих алюмосилікатних мікросфер, 5-20 % глиноземистого цементу, 5-60 % шамотного піску, 5-15 % реактивного глинозему, 0,5-1,5 % мікропорошку на основі кремнезему, 0,5-10 % метаканоліну, в якості зв'язуючих – 0,05-0,2 % пластифікатора, 0,05-0,4 % метилцелюлози та 10-23 % води. Властивості такого матеріалу після сушіння за температури 110°C : густина 850 кг/м^3 , міцність на стиск 7 МПа; після відпалу 1000°C : густина 700 кг/м^3 , міцність на стиск 14 МПа, усадка 0,9 %. Недоліком даного матеріалу є те, що він не призначений для робіт за високих температур експлуатації. Матеріал конструкції не витримує експлуатаційного навантаження і руйнується.

На підставі вище наведених даних напрошується висновок, що жодна з описаних в зазначених джерелах сумішей не придатна для одночасного використання в якості вогнетривкого та теплоізоляційного матеріалу, бо не має досить низької щільності (менше 599 кг/м^3) при певних показниках міцності. І застосовувати суміші можна лише за відносно низьких температур.

Результати огляду запатентованих аналогів легких теплоізоляційних вогнетривких матеріалів вказують на те, що існує потреба у розробці більш легких і дешевих матеріалів з кращими ізоляційними властивостями за рахунок використання замість дорогих синтетичних компонентів відходів різноманітних виробництв.

Виходячи із усього вище наведеного, задачею даного винаходу є створення композиційного теплоізоляційного вогнетривкого матеріалу для експлуатації за температури не нижче 1300°C з низькою щільністю та незначними лінійними змінами, що забезпечував би ефективність теплового обладнання, до складу якого для збереження природної сировини та зменшення забруднення навколишнього середовища бажано вводити 60 і більше відсотків перероблених матеріалів, зокрема відходів.

Поставлену задачу вирішують тим, що композиційний теплоізоляційний вогнетривкий матеріал містить в якості наповнювачів пустотілі алюмосилікатні мікросфери та золь-гель зв'язку, а також пластифікатор та воду, в якому новим є те, що основою золь-гель зв'язки є метаканолін у вигляді модифікованих відходів, які включають кремнезем у вигляді наночастинок, і ці відходи містять у мас. %: Al_2O_3 – 30-40, SiO_2 – 52-60, Fe_2O_3 – 1-3, CaO – 1-3, а пластифікатор є комплексним і створеним на основі карбонату літію та синтетичного поліелектроліту, причому співвідношення інгредієнтів матеріалу у мас.% становить:

золь-гель зв'язка, до складу якої входять модифіковані відходи метаканоліну у кількості 1-5 мас.% – 15-36;

пустотілі алюмосилікатні мікросфери – 50-72;

комплексний пластифікатор – 2-10;
вода – 5-20.

Технічний результат досягається за рахунок того, що до складу вихідної суміші для виготовлення легкого теплоізоляційного вогнетривкого матеріалу для створення ізоляційного шару теплового обладнання включають пустотілі алюмосилікатні мікросфери та модифіковані відходи метаклаоліну сумарно у кількості більше 60 мас. %.

Результати проведених досліджень показують, що для виробництва матеріалу, який має бажані властивості, підходить наступна сировина: золь-гель зв'язка на основі метаклаоліну у вигляді модифікованих відходів (мас. %: 30-40 Al_2O_3 , 52-60 SiO_2 , 1-3 Fe_2O_3 , 1-3 CaO), пустотілі алюмосилікатні мікросфери (мас. %: 34-38 Al_2O_3 , 50-60 SiO_2 , фракція 60-180 мкм), комплексний пластифікатор (на основі карбонату літію та синтетичного поліелектроліту) та вода. Новий легкий теплоізоляційний вогнетривкий матеріал після сушіння та випалювання ($\leq 1300^\circ\text{C}$) легший, має нижчий коефіцієнт теплопровідності та усадки за високих температур, ніж інші відомі аналоги.

Новий склад легкого теплоізоляційного вогнетривкого матеріалу має нижчу щільність на $260-700 \text{ кг/м}^3$ після сушіння (110°C), після випалювання за температури 800°C – на 270 кг/м^3 , за температури 1000°C – на 160 кг/м^3 проти відомих аналогів. Крім того, властивості теплопровідності та усадки на $\sim 22\%$ перевершують відомі аналоги.

Далі наведено 3 склади сировинних сумішей легкого теплоізоляційного вогнетривкого бетону, виготовлених для проведення експериментальних досліджень.

Приклад №1. Склад сировинної суміші мас. %: золь-гель зв'язка 15-36; пустотілі алюмосилікатні мікросфери 50-72; комплексний пластифікатор 0,2-0,5; вода 8-9.

Приклад №2 (склад, що патентується). Склад сировинної суміші мас. %: золь-гель зв'язка 15-36; пустотілі алюмосилікатні мікросфери 50-72; комплексний пластифікатор 2-10; вода 5-20.

Приклад №3. Склад сировинної суміші мас. %: золь-гель зв'язка 15-36; пустотілі алюмосилікатні мікросфери 50-72; комплексний пластифікатор 0,2-1; вода 5-20.

Властивості отриманих матеріалів визначалися згідно з міжнародними стандартами LST EN ISO 1927 (5-6), LST EN ISO 8894-1:2010, LST EN ISO 10545-3:2000.

У таблиці нижче представлені властивості матеріалів, виготовлених згідно з компонентними складами, що наведені вище у прикладах. Золь-гель зв'язку і воду у співвідношенні, відповідно 15-36 % і 5-20 %, додавали у суміш після ретельного перемішування на лабораторному змішувачі. Формування зразків здійснювалося за допомогою утруски, вручну. Форми розбиралися через 96 годин, зразки витримували протягом 2 діб у камері нормального зберігання (за температури $20 \pm 2^\circ\text{C}$ та вологості $65 \pm 5\%$), потім 2 доби за температури $105 \pm 5^\circ\text{C}$ для набуття міцності.

Властивості легкого теплоізоляційного вогнетривкого матеріалу з сировинних сумішей різного складу наведені в таблиці.

Таблиця

Властивості за різних температур		Склад		
		1	2 (склад, що патентується)	3
Щільність, кг/м^3	110°C	558	582	586
	1100°C	556	580	593
	1300°C	572	590	620
Швидкість розповсюдження ультразвуку, м/с	110°C	1740	1810	1970
	1100°C	2080	2530	2480
	1300°C	2980	3100	3070
Міцність на стиск, МПа	110°C	1,6	1,7	1,6
	1100°C	4,4	8,5	7,5
	1300°C	8,9	10,2	11,3
Міцність на згин, МПа	110°C	0,55	0,5	0,5
	1100°C	1,3	0,5	0,5
	1300°C	2,5	1	1,5
усадка, %	1100°C	0,5	1	1,1
	1300°C	1,7	1,4	2,2
Коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$ (600°C і 800°C)	1300°C	-	$0,339^{600^\circ\text{C}}$	-
		-	$0,372^{800^\circ\text{C}}$	-
Пористість, %	110°C	-	65,2 %	-
	1100°C	-	73,5 %	-
	1300°C	-	74,3 %	-

Згідно з даними таблиці можна зробити висновок, що склад, який патентується (приклад 2), на відміну від найближчого аналога: легший, більш міцний на стиск з меншими лінійними змінами, має кращий коефіцієнт теплопровідності після сушіння (110 °C) і після випалювання (≤1300 °C). Для виготовлення елементів із суміші необхідно проводити їх утреску та наводити графік термічної обробки.

Основна функція матеріалів, що використовуються для теплоізоляційного шару футеровок енергетичного обладнання, полягає у забезпеченні мінімальних можливих втрат теплової енергії, стійкості до механічних впливів та запобіганні деформації за високих температур. Легкий теплоізоляційний бетон щільністю 400-1200 кг/м³, до складу якого додані вогнетривкі компоненти, можна використовувати для влаштування теплоізоляційного або захисного шару футерування енергетичного обладнання. Матеріали для ізоляційного захисного шару енергетичного обладнання можуть бути виготовлені з різної сировини. Пористість теплоізоляційного матеріалу повинна бути більше 40 %, а бажано – більше 60 %, що досягається за рахунок використання добавок, які вигорають, або легких вогнетривких наповнювачів (гранули з піноскла, перліт, вермикуліт, керамзит, пічний шлак та ін.), добавок, що регулюють пористість структури (газифіковані, повітря-, вогнестійкі піни, нафтовий кокс та інші модифікуючі добавки) і нової золь-гель зв'язки, основою якої служать наночастинки кремнезему. Використання зазначених компонентів значно знижує щільність, усадку та коефіцієнт теплопровідності, збільшує пористість бетону. Зазначені властивості також залежать від розміру пор та їх форми, кількості контактів між твердими частинками, кристалічними і аморфними фазами, температури відпалу та ін. Ці показники значно покращуються за рахунок використання активних мінеральних добавок, таких як ті, що використовуються при виробництві гранульованого піноскла, модифікованих відходів метаколіну та ін. Крім того, хімічні добавки підвищують міцність на стиск та на вигин, знижують лінійні деформації матеріалів.

Використання комплексного пластифікатора для прискорення процесу гідратації (на основі карбонату літію та ін.) у теплоізоляційних вогнетривких матеріалах необхідне для регулювання процесу твердіння та нейтралізації негативного впливу відходів, що використовуються.

В даний час легкі теплоізоляційні вогнетривкі матеріали для захисного шару футеровки теплових електричних станцій у своїй більшості мають відносно низький коефіцієнт теплопровідності та/або високу міцність, але переважна їх частина має відносно високу щільність. Композиційний матеріал, що заявляється, незважаючи на свою легкість та низьку щільність, буде вогнетривким, витримуватиме температури не нижче 1300 °C під час експлуатації з незначними лінійними змінами під час нагрівання та охолодження, забезпечуватиме ефективність теплового обладнання при значному збереженні природної сировини та зменшенні забруднення навколишнього середовища, за рахунок використання в ньому понад 60 % перероблених матеріалів.

Джерела інформації:

1. Патент PL 92259 B1 PL92259 Masa do wytwarzania materiałów cieplno-izolacyjnych (eng. Mass for the production of thermal insulation materials) C04B 43/12, Dominik Wajszel, Jerzy Zalewski, publ. 30.07.1979.

2. Патент US 2073138 Heat insulating material C04B38/02, George A Bole, publ. 09.03.1937.

3. Міжнародна заявка PCT/EP2017/065923 від 27.06.2017 на винахід "Heat insulating refractory moulded body, particularly a panel, and method for producing same and use of same" (Міжнародна публікація WO 2018/002098 A1 від 04.01.2018)

4. Патент PL 200727 B1 Insulating materials C04B 35/80, Anna Jirsa-ociepa, Jerzy Witek, Leon Łukwiński, Andrzej Śliwa, Tadeusz Kapuściński, Józef Barański, publ. 21.03.2008.

5. Патент RU 2674484 Raw material for heat-resistant heat-insulating torcrete C04B18/082; Дмитрий Владимирович Богусевич; Ренат Магафурович Ахмедьянов; Борис Яковлевич Трофимов, опубл. 11.12.2018.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Композиційний теплоізоляційний вогнетривкий матеріал на основі золь-гель зв'язки, який містить як наповнювачі пустотілі алюмосилікатні мікросфери та золь-гель зв'язку, а також пластифікатор та воду, який **відрізняється** тим, що основою золь-гель зв'язки є метаколін у вигляді модифікованих відходів у кількості 1-5 мас. %, які включають кремнезем у вигляді наночастинок, причому відходи містять, мас. %: Al₂O₃ - 30-40, SiO₂ - 52-60, Fe₂O₃ - 1-3, CaO - 1-3, а пластифікатор є комплексним і створеним на основі карбонату літію та синтетичного поліелектроліту, а співвідношення інгредієнтів матеріалу становить, мас. %:

золь-гель зв'язка до складу якої
входять модифіковані відходи
метакаоліну у кількості 1-5 мас. % 15-36
пустотілі алюмосилікатні
мікросфери 50-72
комплексний пластифікатор 2-10
вода 5-20.