

Министерство науки и высшего образования РФ
Южно-Уральский государственный университет (НИУ)
Институт «Архитектурно-строительный»
Кафедра «Строительные материалы и изделия»

ВКР ПРОВЕРЕНА

Рецензент

/Е.Н. Ряховский/

« » 2020 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

/А.А. Орлов/

« » 2020 г.

Пояснительная записка к выпускной квалификационной работе
08.04.01.2020.152.00.00.ПЗ
Фосфатные клеи на основе глиноземсодержащих отходов,
модифицированные магнийсодержащими добавками.

Руководитель ВКР

/ В.А. Абызов /

« » 2020 г.

Автор ВКР

Студент группы АС – 392

/ А.Г. Прудников /

« » 2020 г.

Нормоконтролёр

/Т.Н. Черных/

« » 2020 г.

АННОТАЦИЯ

Прудников А.Г. Фосфатные клеи на основе глиноземсодержащих отходов, модифицированные магнийсодержащими добавками – Челябинск: ЮУрГУ, СМиИ, 2020, 87с., 26 ил., 25 табл.

Библиографический список – 50 наименования.

В выпускной квалификационной работе рассмотрена технология изготовления алюмосиликатных огнеупорных фосфатных клеев, были проведены испытания фосфатных клеев с различными добавками на саморазогрев и прочность при сдвиге, а также были проведены деривотографический и рентгеновский анализы для определения минералогического состава готовой клеевой композиции.

					08.04.01.2020.152.00.00.ПЗ			
<i>Изм</i>	<i>Дата</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		Прудников А.Г.			Фосфатные клеи на основе глиноземсодержащих отходов, модифицированные магнийсодержащими добавками.	<i>Литера</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Проверил</i>		Абызов В.А.				ВКР	4	87
<i>Нормоконтр.</i>		Черных Т.Н.				ЮУрГУ (НИУ) Кафедра «Строительные материалы и изделия»		
<i>Зав. каф.</i>		Орлов А.А.						

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ	9
1.1 Виды жаростойких бетонов.....	9
1.2 Исследования режимов твердения жаростойких бетонов.....	12
2 НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КЛЕИ И ФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	18
2.1 Неорганические клеи.....	18
2.2 Мертели.....	19
2.3 Огнеупорные клеи	20
2.3.1 Технологические требования и эксплуатационные характеристики фосфатных огнеупорных клеев	21
2.5 Фосфатные связки	22
2.5.1 Алюмофосфатные связки	22
2.5.2 Магнийфосфатная связка	23
2.5.3 Кальцийфосфатная связка	23
2.5.4 Хромофосфатная связка	23
2.5.5 Алюмохромофосфатная связка	24
2.5.6 Другие фосфатные связки	24
2.6 Влияние фосфатных связок на различные виды цементов	25
2.6.1 Кремнеземистые цементы	26
2.6.2 Муллитовый цемент	27
2.6.3 Корундовые цементы	27
2.6.4 Хромитовые цементы	29
2.6.5 Магнезиальные цементы	30
3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	33
3.1 Подготовка материалов.....	39
3.2 Технология приготовления фосфатного огнеупорного клея	40
3.2.1 Технологическая схема	40
3.2.2 Материальный баланс	43

3.3 Способы нанесения клея	44
3.4 Применение фосфатного огнеупорного клея	45
3.5 Методы испытаний и требования к огнеупорным растворам	45
4 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ	53
4.1 Исследования влияния добавок на саморазогрев клеевой композиции	53
4.2 Испытания образцов на прочность при сдвиге	56
4.3 Исследования фазового состава с помощью дериватографии	58
4.4 Исследования фазового состава с помощью рентгенофазового анализа	61
5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	69
5.1 Экономическая эффективность.....	69
6 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	73
6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	74
6.1.1 Микроклимат.....	74
6.1.3 Электробезопасность.....	76
6.1.4 Вредные вещества.....	78
6.1.5 Вибрация	80
6.1.6 Освещение.....	80
6.1.7 Пожарная безопасность	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	87

ВВЕДЕНИЕ

Жаростойкие клеи, а также материалы на их основе занимают важную роль в промышленности, именно от их качества зависят свойства технологических систем. Основные направления применения огнеупорных материалов, являются: черная и цветная металлургия, энергетика, химическая промышленность и прочие.

Со временем требования к огнеупорным материалам только повышаются, а именно: внедряются новые связующие, появляется необходимость в повышении диапазона рабочих температур, места применения огнеупорных материалов становятся все более суровее [1,2]. Например, разрушение огнеупорной кладки происходит из-за падения прочности клеевого слоя на основе огнеупорного раствора. Ввиду выше перечисленного только вяжущие на основе фосфатов способны удовлетворить современные требования к огнеупорным материалам.

Для футеровок тепловых агрегатов лучше всего применять бетоны на основе фосфатных вяжущих, так как это позволяет упростить обслуживание и ремонт, а также увеличить их стойкость, уменьшить время строительства футеровок, так как появляется возможность изготовления материала большими партиями непосредственно на месте строительства.

В наше время в больших объемах производят фосфатные плотные, легкие и ячеистые бетоны, а также огнеупорные клеи. В настоящее время фосфатным материалам посвящен ряд публикаций, но многие вопросы требуют дальнейшего изучения, так как фосфатные материалы имеют множество не изученных модификаций.

Отметим что к фосфатным материалам относятся материалы, которые в своем составе имеют любое количество введенных соединений фосфора различного химического состава. В основном в качестве основополагающей добавки с высоким содержанием фосфора применяют ортофосфорную кислоту

или фосфатные связующие, в редких случаях применяют соли ортофосфорной кислоты.

В фосфатных материалах могут быть применены как высококачественные продукты, так и отходы, имеющие в своем составе молекулы фосфора.

Целью данной работы являлась разработка жидких огнеупорных фосфатных клеев с температурой применения до 1700 °С на основе высокоглиноземистых промышленных отходов.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

1. Изучить состояние вопроса и выбрать сырьевые материалы.
2. Исследовать свойства исходных материалов, выбрать или разработать методику определения прочностных свойств фосфатного клея.
3. Изучить влияние соотношения основных компонентов (отработанный катализатор ИМ 2201 и каолин) и жидко-твердого отношения (Ж/Т) отношения на свойства клеевых композиций.
4. Исследовать влияние нагрева, обеспечивающего ускоренного формирования в жидкой фазе алюмофосфатов, на свойства клеевых композиций.
5. Изучить влияние добавок-модификаторов на экзотермию клеевой композиции.
6. Исследовать особенности изменений фазового состава клеевых композиций, модифицированных различными добавками, в процессе нагревания.
7. Изучить влияние добавок-модификаторов и Ж/Т отношения на предел прочности при сдвиге клеевой композиции и ее основные жаростойкие свойства.
8. Оценить экономическую эффективность разработанных клеевых композиций.

1 ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ

1.1 Виды жаростойких бетонов

В настоящее время изобретено огромное количество жаростойких бетонов, различных по составу, структуре и свойствам. Преимущества использования жаростойких бетонов в отличие от штучных огнеупоров в том, что в разы уменьшается время и стоимость возведения фундаментов доменных печей, печей для обжига керамики и других тепловых агрегатов. Также одним из преимуществ жаростойких бетонов является изготовление конструкций сложной формы, которые невозможно изготовить из штучных огнеупоров.

Жаростойкий бетон – это бетон, который способен длительно выдерживать высокие температуры до 1800 °С. Данные бетоны применяются для возведения строительных конструкций, находящихся в среде воздействия высоких температур. Опираясь на данные ГОСТ 20910-90 температура применения жаростойкого бетона варьируется от 300 °С до 1800 °С в зависимости от класса бетона. Главными вяжущими компонентами для изготовления жаростойких бетонов являются: портландцемент с различными добавками, силикатные и шлакощелочные вяжущие, алюминатные цементы, шлакопортландцемент, высокоглиноземистый цемент, жидкое стекло ортофосфорная кислота и быстротвердеющий портландцемент. В отличие от штучных огнеупоров применение жаростойкого бетона исключает обжиг и сушку, но качество готовой конструкции не уступает штучным огнеупорам [22].

Огромный вклад в исследование жаростойких бетонов внесли Некрасов К.Д. и многие другие ученые из различных НИИ. Под руководством Некрасова К.Д. начались разработки жаростойких бетонов на портландцементе с различными видами добавок (зола-унос, шамот, доменные шлаки), результат не заставил себя ждать, в 50-е годы были изготовлены первые партии жаростойкого бетона на портландцементе с температурой применения от 300 °С до 500 °С [17,18Л]. При дальнейшем изучении состава удалось повысить температуру до

1200 °С [29,30,32 Л]. Однако наблюдалось снижение прочности до 60 –70 % под влиянием высоких температур. Основными причинами такого снижения прочности являлась дегидратация и разложение высокоосновных гидросиликатов кальция. Для того чтобы избежать потерю прочности применялись следующие методы: применяли в качестве тонкомолотой добавки и заполнителей исходные материалы с близким значение термической активности, повышали их процентное содержание в бетоне, модифицировали структуры различными химическими добавками [22].

В 60-ых годах проводились исследования жаростойкого бетона на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цемента. После изучения данного вида бетона подтолкнула мысль создания легкого жаростойкого бетона, были разработаны бетоны со средней плотностью 700 – 900 кг/м³, с температурой применения 1380 °С. В качестве заполнителей в легких жаростойких бетонах использовались: перлит, вермикулит, керамзит [37].

В УралНИИСтромпроекте была разработана технология получения жаростойкого бетона на основе жаростойкого вермикулита. В качестве вяжущего был использован синтетический шлак ферросталеплавильного производства, который при затвердевании был аналогичен глиноземистому цементу. При достижении рабочей температуры прочность увеличивалась по причине спекания, хотя стоит отметить что при достижении температуры 800 °С остаточная прочность бетонов составляла 64...80 %.

Не много позже начались исследование бетонов на основе жидкого стекла, в которых в качестве отвердителя добавляли феррохромовый шлак и кремнефтористый натрий, а также другие отвердители, способные придать бетону высокие жаростойкие характеристики. Применение бетонов с отвердителем кремнефтористого натрия в некоторых случаях являлось неприемлемым ввиду его токсичности. Добавка же из нефелинового шлама обеспечивает бетону твердение в нормальных условиях. При нагреве до 400 °С бетоны различных составов теряли прочность, но при воздействии температуры

700...1150 °С прочность практически не изменялась. Жаростойкий бетона на жидком стекле имеет более низкую температуры применения в отличии от других видов жаростойких бетонов. Применение бетонов на основе жидкого стекла, глиноземистого цемента и высокоглиноземистого цемента довольно затратно [22].

Для повышения коэффициента полезного действия (КПД) печей и тепловых агрегатов, появилась потребность в исследованиях жаростойких бетонов с низкой теплоемкостью и незначительной теплопроводностью. Таким образом начались исследования жаростойкого газобетона ввиду того, что большое количество пор обеспечивает низкую теплопроводность. В 50-ых годах большое применение имел ячеистый бетон, изготавливаемый пеноспособом. В тех же годах был разработан жаростойкий пенобетон с температурой применения 800 °С, прочностью на сжатие 3 МПа с плотностью 800 кг/м³. Во время создания жаростойких ячеистых бетонов было выяснено, что применение газообразующих веществ наиболее выгодно нежели добавление к бетон заранее заготовленной пены. Отличие жаростойкого газобетона от обычного было в том, что в структуру вводился тонкомолотый кварцевый песок и шамотная тонкомолотая добавка, основным вяжущим послужил портландцемент. При плотности в 700 кг/м³ газобетон, производящийся автоклавным способом, имел большую прочность на сжатие в отличие от газобетона, полученного иным способом. Температура применения жаростойкого газобетона равнялась 700 °С. Коэффициент теплопроводности таких бетонов варьируется от 0,13 до 0,136 [22].

Во второй половине 40-х годов У.Д. Кинжери начинает изучать жаростойкие бетоны и материалы на основе фосфатных связующих. Фосфатными связующими называют связующие, в которых основным вяжущим веществом выступают соли ортофосфорной кислоты. Таким образом были разработаны жаростойкие бетоны на фосфатном связующем с температурой применения 1600 – 1800 °С, а при использовании некоторых заполнителей

можно добиться температуры применения 2000 °С [3, 47]. Проанализировав множество литературы можно сделать вывод о том, что свойства жаростойких бетонов можно регулировать, выбрав нужный вид фосфатного связующего. Например, бетон на алюмофосфатном связующем позволяет добиться плотности 600 – 1000 кг/м³, прочности на сжатие 1 – 15 Мпа и рабочей температуры 1000 – 1200 °С. Ученым из лаборатории ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко удалось разработать огнеупорный пористый заполнитель – фосфозит, на его основу могут быть приготовлены жаростойкие бетоны с рабочей температурой 1600 °С. В этом же НИИ был разработан легкий жаростойкий бетон с прочностью на сжатие 0,3 – 1 Мпа и средней плотностью 300 – 600 кг/м³, который может быть использован при температуре 1000 °С. Преимущества жаростойких бетонов на фосфатных в том, что они способны отвердевать и стабилизироваться при любых режимах термической обработки.

Исходя из выше рассмотренных жаростойких бетонов, можно сделать вывод о том, что наилучшим жаростойким бетоном является фосфатный. Данный бетон способен выдерживать температуры до 1650 °С и имеющий прочность на сжатие от 1 до 15 МПа. Бетоном, имеющим самые слабые показатели по огнеупорности и прочности, является бетон на глиноземистом цементе. Температура применения такого бетона достигает 1100 °С, а наибольшая прочность равняется всего 4 МПа. Такие же свойства имеет и бетон на жидком стекле, однако имеет множество недостатков и особенностей твердения. Оставшиеся бетоны такие как пенобетон и газобетон имеют не большие температуры применения до 800 °С, а прочность не более 4 МПа. При строительстве сложных футеровок тепловых агрегатов, появились вопросы по их склеиванию. В то время не были изучены огнеупорные растворы и цементные смеси на фосфатных связках. В следствии чего, изучение огнеупорных клеев становится более актуально [32].

1.2 Исследования режимов твердения жаростойких бетонов

В 60-х годах в НИИЖБ были исследованы жароупорные бетоны на алюмофосфатной, алюмосиликатофосфатной и алюмохромфосфатной связках. Для образования фосфатных связок в бетоне происходит химическая реакция между затворителем (ОФК) и огнеупорным тонкомолотым материалом. Для протекания таких химических реакций требуется высокая температура. Поэтому свойства жаростойких бетонов в основном зависят от режима термической обработки.

При изучении влияния термообработки на процесс твердения жаростойких бетонов на фосфатных связующих были выявлены следующие особенности:

- для каждого вида связок существует свой температурный предел образования;
- время термообработки бетона до формирования в нем фосфатной связки;
- скорость прогрева бетона при заданной температуре в зависимости от толщины изделий.

Изучение жаростойких бетонов проводили на двух типах образцов размерами 50×50×50 мм и 70×70×70 мм, образцы были отформованы на вибростоле. В каждый из трех образцов-близнецов закладывали термопару. Термическую обработку образцов проводили по следующей схеме: до 250 °С образцы выдерживали в сушильных шкафах, от 250 до 500 °С нагревали в муфельных печах. Скорость увеличения температуры для всех образцов была одинаковой. Далее образцы помещали в воздушно-влажную среду, а затем на один час оставляли в кипящей воде [22].

При смешивании 70% ортофосфорной кислоты с шлифпорошком белого электроплавильного корунда была получена алюмофосфатная связка. В качестве заполнителя использовали белый электрокорунд фракций различной крупности.

После добавления алюмофосфатной связки, бетон набирает расплужбочную прочности при температуре от 150 до 200 °С. Однако алюмофосфатная связка

является не стабильной. Для определения времени формирования стабильной связки, образцы из корундового бетона нагревали при температуре 460 °С и 500 °С. Было выявлено, что при нагреве образцов при температуре 460 °С алюмофосфатная связка образовывалась после 4 часов нагрева, а при нагреве при 500 °С связка образовывалась после 15 минут.

Также были проведены испытания образцов шлакового бетона на алюмохромфосфатной связке с 30 % ортофосфорной кислотой. Оказалось, что такой бетон способен отвердевать при комнатной температуре с образованием стабильной алюмохромфосфатной связки. Образцы таких же размеров после выдерживания при комнатной температуре набирали прочность при сжатии 7МПа, а после нагрева до 100 °С прочность увеличилась в два раза. Однако выяснилось, что в зависимости от времени выдерживания образцов на воздухе прочность бетона значительно увеличивается, а именно после суток – 7 МПа, после двух суток – 8,5 МПа, после семи суток – 12,5 МПа и после 28 суток прочность составила 16 МПа.

При добавлении 60 и 70 % ортофосфорной кислоты жаростойкий бетон твердеет и получает стабильную связку при температуре 80...100 °С. Такие составы имеют высокую прочность при сжатии 50... 60 МПа. При добавлении в бетон высокоглиноземистого цемента или шамотных материалов в сочетании с 70 % ортофосфорной кислотой получали алюмосиликофосфатную связку. Как оказалось, при выдерживании высокоглиноземистого бетона при температуре 140...160 °С в течении 16 часов, бетон приобретал распалубочную прочность, хотя при этом не происходило образование стабильной алюмосиликофосфатной связки. Стабильную связку высокоглиноземистый бетон приобретал после выдерживания при 200 °С в течение 12 часов, но если температуру выдерживания повысить до 250 °С время образование стабильной связки уменьшится до 15 минут. Увеличение температуры термической обработки не влияет на структуру бетона, но влияет на его прочность при сжатии. Зависимость температуры термической обработки на прочность

ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО цемента представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость температуры термической обработки от прочности на сжатие высокоглиноземистого бетона.

Температура термической обработки, °С	Предел прочности при сжатии, МПа
200	35
220	60
250	62
300	78
500	90

С повышением температуры прочность на сжатие значительно увеличивается.

Несмотря на это следует считать, что оптимальной температурой термической обработки высокоглиноземистого бетона является 250 °С.

В отличие от высокоглиноземистого бетона шамотный бетон при термической обработке при 200 °С получает стабильную связку в течении 3 часов, а прочность составила 30 МПа. При увеличении температуры термической обработки до 300 °С прочность на сжатие повысилась на 4 МПа.

В виду того что связка стабилизировалась при температуре 200 °С принято считать, что данная температуры считается оптимальной для этого вида бетона. Для снижения температуры твердения шамотного бетона в его состав были добавлены активные добавки, а именно было доказано, что при введении в бетон добавки гидрата глинозема или технического глинозема шамотный бетон отвердевает и приобретает стабильную связку при 100 °С. Также было установлено оптимальное количество добавки гидрата глинозема – 10 % и технического глинозема – 15 % от сухой массы смеси. Добавки не влияют на свойства шамотного бетона.

Шамотный бетон с добавкой гидрата глинозема и технического глинозема при испытании на температуру деформации под нагрузкой, имеет

начало размягчения 1340 °С и 1390 °С, а разрушение бетона происходит при 1420 °С и 1460 °С соответственно.

В результате исследования фосфатных бетоном была определена максимальная температура применения 1400 °С. В фосфатных бетонах в качестве заполнителя можно применять ряд алюмосиликатных материалов на основе шамота.

Также было установлено что фосфатные бетоны имеют высокую прочность при нагревании до 1300 °С. В отличии от шамотного кирпича у фосфатного бетона сопротивление истирающему воздействию выше в четыре раза.

Все составы фосфатных бетонов обладают высокими физико-химическими показателями [32].

В следующей главе мы подробно изучим огнеупорные клеи, рассмотрим их виды, в отличии от жаростойких бетонов огнеупорные клеи менее изучены и имеют проблемы в склеивании штучных огнеупоров.

2 НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КЛЕИ И ФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1 Неорганические клеи

Неорганические клеи являются одной из групп широкого класса неорганических связующих. Как и другие материалы, обладающие клеящей способности они имеют хорошую смачиваемость, высокую адгезию и обладают способностью самоотвердения. В органических видах клеев в состав входят два компонента, в качестве жидкость выступает растворитель, а в качестве твердой фазы клеящее вещество. Состав же неорганических клеевых композиции состоит только из клеевой системы, в которую входит все тот же растворитель и вещество обладающее клеящей способностью. Одной из особенностей неорганических клеев является то, что процесс твердения может проходить при небольших температурах. Ввиду того, что конденсация клеевой композиции проходит из-за поверхностных реакций и высокой активностью владеют аморфизированные твердые тела, то в системе необходима химическая генерация клеящей фазы. Самопроизвольное твердение происходит при наличии химической реакции между компонентами системы, которая приводит к формированию твердой фазы. Химия клеев – это химия концентрированных дисперсий, поскольку в процессе твердения клей переходит в дисперсию [31].

Систематизация вяжущих систем.

По агрегатному состоянию клеи подразделяются на следующие группы: твердые клеи-порошки, связки и клеи – дисперсной системы.

Клеи – дисперсные системы, которые делятся на клеи-цементы и клеи пасты, которые в свою очередь носят название клеи высыхания.

Клеям характерно повышение степени конденсации: расплав, раствор и твердый материал. Иногда трудно разделить цементы и связки, зачастую для

изменения свойств клеевого шва их перемешивают при применении клея водных растворов. В данном случае система становится дисперсной.

При определении видов клеев нужно рассмотреть основные группы: растворы полимеров и золи – гели. В составе каждой из представленных групп имеется жидкий компонент, обладающий клеящей способностью. Первой жидкостью имеющую клеящую способность является вода, которая и была первой жидкостью – клеем. Вода относится к жидкостям, имеющим малую степень полимерности [45].

Неорганическими связками называются растворы, состоящие из неорганических полимеров, однако такие растворы имеют не устойчивую структуру. В неорганических связках под воздействием внешних факторов образуется твердая фаза. Такие растворы способны изменять степень конденсации и в свою очередь обладают вяжущими способностями. На изменение степени конденсации растворенного вещества влияют несколько факторов: температура, введение в раствор ионов, изменение кислотности раствора. Кислотность раствора делят на три группы: кислые, нейтральные и щелочные. Если в растворе перенасыщение будет происходить физическим, а не химическим путем, то в таком случае возможно образование новых связок. [31]

2.2 Мертели

Первыми клеевыми смесями были получены так называемые мертели. Мертель – это строительная смесь, предназначенная для склеивания огнеупорных материалов в состав, которой входит шамотный порошок и огнеупорная глина. Мертели способны выдерживать температуру до 1700 °С, в зависимости от вида заполнителя. Мертель представлен в виде порошка с максимальной крупностью зерен 1 мм для мелкозернистых и 2 мм для крупнозернистых. Для приготовления раствора необходимо смешать мертель с водой в определенной пропорции. Для изменения свойств в готовый раствор

можно добавлять различные тонкомолотые добавки. Для придания долговечности футеровки мертели должны обладать таким же составом и характеристиками что используемый вид кирпича. Мертели обладают высокой прочностью, а также пластичностью что позволяет полностью заполнять швы, не вытекать и не загустевать при нанесении. В наше время одним из самых распространенных в применении видов мертелей является алюмосиликатный мертель. Однако данный вид мертелей обладает рядом недостатков: низкая прочность склеивания до термообработки; повышенная смачиваемость футеровки и шва; наличие температурного градиента по толщине стенки, который в свою очередь разрушает клеевой шов.

Поэтому учеными было принято решение воспользоваться методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при приготовлении готового раствора, что помогло избежать некоторых недостатков. Метод СВС начали применять с 1980 года при его использовании формирование структуры конечного продукта происходило в разы быстрее [24].

2.3 Огнеупорные клеи

Долговечность футеровки определяется не только свойствами используемых огнеупоров, а также свойствами скрепляющего материала. В настоящее время основными клеящими материалами являются мертели на основе жидкого стекла, огнеупорной глины, высокоглиноземистого цемента и фосфатных связок. Однако в некоторых случаях целесообразно использовать огнеупорные клеи. Клеи наносятся тонким слоем, обладают хорошей адгезией, просты в применении и способны набирать прочность даже после сушки. В основном в качестве огнеупорных клеев выделяют фосфатные материалы, обладающие хорошей адгезией и высокой термической стойкостью. Чистые фосфатные материалы имеют высокую стоимость. К огнеупорным материалам относится большой класс неорганического сырья, имеющим высокую адгезию и смачиваемость, такие материалы способны выдерживать температуры до 2000

°С. В виду того, что огнеупорных материалов в наше время огромное количество, мы будем рассматривать именно фосфатные материалы, в которых основными компонентами будут вяжущие вещества и дисперсные наполнители. В наше время перед строителями стоит огромный выбор огнеупорных материалов с различными свойствами, а именно: мертели, огнеупорные клеи и термостойкие клеи [34].

2.3.1 Технологические требования и эксплуатационные характеристики фосфатных огнеупорных клеев

Для того чтобы огнеупорные клеи обладали способностью сопротивляться суровым условиям эксплуатации, клеи должны иметь свойства связующих материалов. В виду того, что в местах эксплуатации огнеупорных клеев не редко возникают термоудары и температурные перепады, а также возникает контакт с расплавленными шлаками и металлами. В зависимости от условий применения и технологии нанесения огнеупорным клеям предъявляют различные технические требования.

Исходя из выше перечисленных условий применения было принято решение разделить технологические требования и эксплуатационные характеристики. Пластическую и динамическую вязкость, водоудерживающую способность, расплыв, клеящую способность, отношение ж/т и режим твердения принято относить к технологическим характеристикам. Эксплуатационные характеристики разделяют на следующие группы: механические, термические, теплофизические и электрические. Под важнейшей характеристикой клеевого соединения подразумевается прочность на отрыв или сдвиг. К термическим свойствам огнеупорного клея относят огнеупорность и температуру деформации. Для того чтобы определить, способен ли материал выдерживать изменения температуры эксплуатации и выдерживать температурные перепады, необходимо определить термостойкость клея. В связи с перечисленными характеристиками можно сделать вывод о разнообразии свойств огнеупорных

клея. Одни из самых популярных фосфатных клеев являются клеи на основе алюмосиликатных наполнителей. В виду того что высококачественное сырье дефицитное и имеет высокую стоимость, выгоднее использовать в качестве наполнителя шлаки промышленного производства. Например, в качестве наполнителя используют катализатор ИМ-2201, что позволило увеличить сырьевую базу, а также снизить стоимость конечного продукта. [34, 33]

2.5 Фосфатные связки

2.5.1 Алюмофосфатные связки

Путем смешивания глиноземистых материалов с ортофосфорной кислотой образуются алюмофосфатные связки двух типов: твердеющих на холоде и при нагревании. Гидрат глинозема является наиболее активной формой глиноземистых материалов, поэтому его применяют для приготовления связок, твердеющих на холоде, для связки, твердеющей при нагревании используют спечённый глинозем. За счет химической реакции между $Al(OH)_3$ и H_2PO_4 формируются более прочные связки. Однако при взаимодействии глинозема и ортофосфорной кислоты в условиях комнатной температуры реакция протекает достаточно медленно.

В связи с этим алюмофосфатную связку можно получить следующими способами:

– молотый $Al(OH)_3$ смешивают с H_3PO_4 . В состав полученной связки входят: молотый $Al(OH)_3$ 15,9 % + 100 г 60 % ортофосфорной кислоты плотностью 1,42 г/см³, избегая кипячения связки.

– исходный $Al(OH)_3$ смешивают с H_3PO_4 и нагревают до 60–80 °С в течении 1 часа, иногда кипятят 8...10 мин. Состав связки такой же;

– используют различные катализаторы для увеличения скорости образования связки. При этом глинозем не требует измельчения, а готовая связка нагревания.

Готовые растворы не ядовиты, при взаимодействии с кожей реакция слабее, чем с жидким стеклом. При взаимодействии глинозема и кислоты образуется AlPO_4 при этом структура материала имеет гелеобразную клейкую структуру. Затвердевание возможно исключительно при температуре до $300\text{ }^\circ\text{C}$ [31].

2.5.2 Магнийфосфатная связка

При смешивании магниезиальных материалов с ортофосфорной кислотой образуется магнийфосфатная связка. В состав магнийфосфатной связки входит 11 % MgO и 89 % H_2PO_4 плотностью $1,42\text{ г/см}^3$. Для приготовления магнийфосфатной связки необходимо получения однозамещенного фосфата магния для этого смешивают 60 %-ную ортофосфорную кислоту с некоторым количеством магниезиальных веществ. Перед приготовление связки сосуд охлаждают так как происходит химическая реакция с выделением большого количества тепла. При смешивании магниезиальный материал добавляют порциями при этом тщательно перемешивая. Однако магнийфосфатная связка легкоплавкая и быстро теряет свои свойства при длительном хранении. Магнийфосфатная связка имеет свое применение в огнеупорных бетонах [31].

2.5.3 Кальцийфосфатная связка

Для приготовления двойного суперфосфата, а именно кальцийфосфатной связки необходимо смешать 60 %-ную ортофосфорную кислоту с CaO . Кальцийфосфатная связка хорошо растворима в воде [31].

2.5.4 Хромофосфатная связка

Для получения хромофосфатной связки необходимо смешать CrO_3 с H_3PO_4 . При получении хромофосфатной связки образуется две кислоты ортофосфорная и хромовая. При смешивании 60 % ортофосфорной кислоты с CrO_3 получается однородная связка. Для того чтобы восстановить CrO_3 до Cr_2O_3

и образование фосфатов хрома, необходимо полученную связку нагреть. В некоторых случаях для приготовления хромофосфатной связки достаточно смешать ОФК с плотностью $1,7 \text{ г/см}^3$ с окислами или гидратами окислов хрома, хромовыми солями летучих кислот или с хромитом. Для получения хорошей клеящей способности смесь необходимо нагреть, при нагревании смесь приобретает зеленоватый оттенок. Однако хромофосфатная связка имеет очень высокую стоимость [31].

2.5.5 Алюмохромофосфатная связка

Для получения алюмохромофосфатной связки необходимо смешать фосфат алюминия с 5 – 60 % фосфата хрома. Также возможна замена фосфата хрома на нейтрализованную ортофосфорную кислоту. При увеличении отношения P_2O_5 с Al_2O_3 степень перенасыщения уменьшается. Из-за того, что перенасыщение уменьшается, вязкость связки увеличивается, что в свою очередь хорошо сказывается на стабильности связки. Потому для того чтобы получить стабильную связку необходимо следить за отношением P_2O_5 к Al_2O_3 в пределах мольного отношения от 3 до 4 [93, 94]. Алюмохромофосфатная связка довольно долго сохраняет вяжущие свойства в отличие от алюмофосфатной связки [31].

2.5.6 Другие фосфатные связки

Магнийхромофосфатную связку получают при смешивании оксида магния с добавлением оксида хрома с ортофосфорной кислотой.

Натрийхромофосфатную связку получают при смешивании бихроматанатрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с H_3PO_4 . Натрийхромофосфатную связку используют в некоторых бетонах и для каждого вида бетона состав связки индивидуален.

Железофосфатную связку получают при смешивании оксида железа с ортофосфорной кислотой.

Цирконийфосфатные связки получают путем взаимодействия гидрата циркония с ортофосфорной кислотой. Изменение свойств этих связок не зависит от времени хранения. В виду того что цирконий очень редкий материал цена цирконийфосфатной связки очень высокая, а применение данной связки практически не изучено.

Каждая из рассмотренных связок обладают индивидуальными особенностями, но при нанесении на материал требуют ровных поверхностей, потому что обладают высокой текучестью.

Изучив фосфатные связки можно сделать вывод о том, что для нас лучшим вариантом является алюмохромфосфатная связка и магнийфосфатная связка. Поэтому нужно стремиться к сложному составу с глиноземом, хромом и магнием.

2.6 Влияние фосфатных связок на различные виды цементов

В первые в 60-х годах появилась публикация о фосфатных системах. Благодаря таким ученым как М.М. Сычеву, Л.Г. Судакасу, Л.И. Скобло и С.Л. Голынку-Вольфсону которые изучали соединения различных оксидов и металлов, были опубликованы первые исследования о фосфатных вяжущих. В процессе исследования вяжущих было выяснено, что в зависимости от из состава меняются свойства получаемых цементов. Фосфатные вяжущие показали себя более стабильными в процессе твердения. В дальнейшем учены разделили их на две группы, одни из которых набирали прочность при нормальных условиях, а другие при температурах 100 – 300 °С.

Взаимодействие фосфатных связок с огнеупорными цементами, при увеличении температуры в бетонах, усиливается, за счет чего появляются структурно-минералогические изменения. В виду того, что реакция происходит только в местах взаимодействия огнеупорного материала со связкой, мы будем анализировать изменения связок с различными видами цемента. [31, 23]

2.6.1 Кремнеземистые цементы

Исходя из того, что отсутствует реакция H_3PO_4 с кремнеземом при обычной температуре, отсутствует затвердевание на холоде. При температуре от 230 до 350 °С формируется связка пирофосфата кремния, в результате чего происходит затвердевание цемента. При температуре 350 °С сформированная связка $\text{SiO}_2\text{P}_2\text{O}_5$ растворима в воде, при повышении температуры до 700 °С растворить связку в воде не возможно. Температура формирования связки $\text{SiO}_2\text{P}_2\text{O}_5$ зависит от свойств кремнезема, в виду разнообразий его модификаций. При температуре 350 °С кварц и кристоболит эффективнее взаимодействует с H_3PO_4 в отличии от тридимита, повышая не только количество оксида фосфора, но и $\text{SiO}_2\text{P}_2\text{O}_5$. Взаимодействие H_3PO_4 с аморфным кремнеземом происходит при температуре 260 °С, формируя или образуя кристаллы кремния которые обладают хорошей растворимостью в воде. В интервале температур от 700 до 800 °С формируются нерастворимые шестиугольные синтезированные пленки. Динасовый цемент начинает реагировать с H_3PO_4 в интервалах температур от 230 до 270 °С. Взаимодействие H_3PO_4 с кремнеземом происходит при температуре 700 °С. Для увеличения интенсивности реакции между H_3PO_4 с кремнеземом и усиления твердения, в динасовый цемент добавляют необожжённый кварц. Концентрация H_3PO_4 не влияет на свойства твердения кремнеземистого цемента. После получения термограммы при обжиге динасового цемента были выделены два эндотермических участка: при 115 °С образуется удаление гидратной воды, а формирование SiPO_4 образуется при температуре от 230 до 350 °С. Кремнеземистый цемент с добавлением H_3PO_4 обладает неравномерной зернистой структурой, в состав которой входят зерна кристобалита размером 0,009 – 0,2 мм и фосфатная стекловидная связка. Таким образом, изменения структуры и свойств кремнеземистых цементов зависят от вида фосфатной связки [24].

2.6.2 Муллитовый цемент

При смешивании муллитового цемента с алюмофосфатной связкой прочность на сдвиг варьируется в пределах от 200 до 500 кг/см², при том в течение времени образцы не разупрочняются. В связи с этим выгоднее использовать в муллитовых цементах только алюмофосфатную связку. При обжиге муллитового цемента выделяются следующие эндотермические эффекты: до 170 °С связка имеет в своем составе только из Al(H₂PO₄)₃, от 300 до 600 °С связка имеет аморфный вид неизвестного состава, свыше 700 °С – Al(PO₃)₃ при температуре около 900 °С формируется тридифит AlPO₄, а при 1000 °С – кристоболит [31].

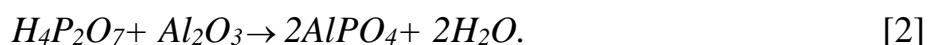
2.6.3 Корундовые цементы

При смешивании H₃PO₄ с корундом происходит формирование одно-, двух- и трехзамещенных Al(PO₃)₃. При формировании фосфатов алюминия происходит твердение корундовых цементов. Степень активности оксида алюминия оказывает влияние на свойства твердения корундовых цементов, поэтому менее активные формы начинают процесс твердения только при нагревании, а более активные при холоде. Рассмотрим процессы, происходящие при нагревании:

– при температуре 215 °С происходит дегидратация ортофосфорной кислоты с образованием гигроскопичной пирофосфорной кислоты по реакции:



– при температуре от 427 до 450 °С оксид алюминия взаимодействует с пирофосфорной кислотой с образованием ортофосфата алюминия:



Однако при получении влаги из воздуха H₄P₂O₇ вновь переходит в H₃PO₄.



Для того чтобы избежать разрушения фосфатной связки в корундовых цементах и уменьшению их прочности, термообработку принято осуществлять при температурах от 350 °С до 500 °С. Для понижения температуры формирования $AlPO_4$ до 260 °С к электрокорунду добавили гидрат окиси глинозема, что в последствии позволило получать цементы без термообработки.

- при температуре 585 °С берлинит фосфат алюминия переходит из α в β форму;
- при температуре 1064 °С идет переход из тридифита в кристобафит.
- при температуре выше 1099 °С в фосфатной связке находится только фосфат алюминия в форме кристобафита. С дальнейшим повышением температуры кристобафит переходит в корунд и пятиокись фосфора:

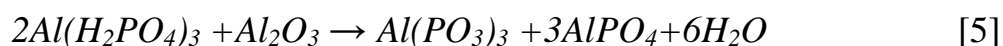


Первые признаки разложения кристобафита происходит при температуре 1300 °С, хотя разложение кристобафита происходит при 1500 °С. Разложение кристобафита не зависит от вида среды разложения. В зависимости от вида корунда концентрация H_3PO_4 имеет влияние на твердение, упрочнение и спекание цемента. Однако наибольшая прочность на сжатие получается при добавлении 60 – 70 % ортофосфорной кислоты. Было установлено что после обжига цементных образцов при температуре 800 °С, образцы не разупрочняются.

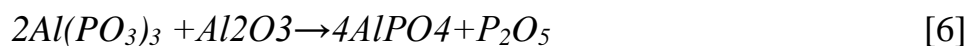
При добавлении алюмофосфатной связки в корундовые цементы были выявлены следующие этапы:

- нагревание при температуре 200 °С в цементах образуется $Al_2(H_2PO_4)_3$;
- при температуре 200 – 600 °С в связке появляются аморфные вещества которые трудно определить. Окончание дегидратации алюмофосфатов при 600 – 800 °С;
- при 600 °С $Al(H_2PO_4)_3$ полностью разлагается и переходит в

метафосфат алюминия и берлинита:



– при температуре 800 – 1000 °С метафосфат алюминия переходит в $AlPO_4$ с выделением свободной P_2O_3 :



– при 1200 °С вместе с берлинитом образуется тридифит, а при 1300 °С – кристобафит.

При добавлении в корундовый цемент магнийфосфатную связку были выявлены следующие этапы: до 630 °С выделение воды из связки. После полного удаления происходит формирование $AlPO_4$ с глиноземистой шпинелью. В следствии чего количество ортофосфата алюминия увеличивается до температуры нагрева в 1600 °С. Исходя и выше сказанного, после нагрева связки до температуры 1600 °С в ней остается только $MgOAl_2O_3$ и $AlPO_4$. В следствии чего было доказано что для корундовых цементов наиболее стабильной связкой является H_3PO_4 . [31]

2.6.4 Хромитовые цементы

При взаимодействии хромитовых цементов с H_3PO_4 , образуются сложные фосфаты хрома, магния и железа, в следствии чего происходит их твердение. Начало твердения происходит уже после 15 минут с момента замеса и оканчивается через 150 минут. Однако если смешать чистый Cr_2O_3 с H_3PO_4 затвердевания не происходит. Исходя из выше сказанного концентрация ортофосфорной кислоты не оказывает влияния на процесс твердения. Однако прочность образцов после обжига при температуре 800 °С прочность на сдвиг повышается, а после обжига при температуре 1600 °С понижается. Из этого можно сделать вывод что состав связки влияет на прочность хромитового цемента. Было доказано что наивысшая прочность хромитовых цементов достигается на алюмофосфатной и магнийфосфатной связке. Образцы из

хромита обладают хорошим электросопротивлением вследствие чего, при повышении температуры в них формируются сложные соединения [26].

2.6.5 Магнезиальные цементы

К группе магнезиальных цементов можно отнести: магнезитовые, форстеритовые и шпинельные цементы.

Для получения магнезитовых цементов на фосфатной связке, необходимо смешать цемент с фосфатной связкой. Связка в виде окиси магния с H_3PO_4 приводит к быстрому затвердеванию и образованию фосфатов магния различной замещённости. Для снижения скорости реакции связки необходимо уменьшить активность зерен цемента и активность H_3PO_4 . Температура реакции зависит от крупности зерен магнезитового цемента. В следствии чего, если крупность цемента менее 0,88 мм температура реакции достигает своего максимального пика уже через 1 минуту после смешивания, а если крупность зерен больше 1 мм, то наиболее стабильная температура доходит уже после 10 – 15 минут. В связке после смешивания на поверхности зерен формируются фосфаты магния. Однако на более крупных зернах фосфатов магния формируется меньше. Следовательно, для увеличения концентрации фосфатов магния нужно повысить крупность помола магнезитовых цементов. При уменьшении концентрации H_3PO_4 прочность после обжига увеличивается. Исходя и выше сказанного скорость схватывания цемента зависит от состава связок. Несмотря на это вид магнезитового цемента также влияет на прочность образцов. Однако из-за быстрого схватывания магнезитового цемента на фосфатной связке, затрудняется их применение в жаростойких бетонах. [26]

Для приготовления дунитового цемента на фосфатной связке, необходимо смешать дунитовый цемент предварительно измельченный и обожжённый при температуре 1500 °С с ортофосфорной кислотой. Время начала реакции дунитового цемента с 60 % H_3PO_4 равняется 6 минутам, а окончание реакции 20 минутам. Для увеличения прочности образцов достаточно повысить

концентрацию H_3PO_4 до 70 % , следовательно прочность на сжатие достигнет до 1300 кг/см^2 . Доказано что при обжиге образцов из дунитового цемента на ортофосфорной кислоте не разупрочняются, а при обжиге на $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ их прочность только увеличивается. Однако максимальная прочность образцов при проведении опытов было получена на магнийфосфатной связке. Несмотря на это после обжига образцы из цемента имеют пористую структуру, однако ортофосфорная кислота образует между зернами цемента стекловидную фазу, что позволяет использовать данный цемент в приготовлении мертелей. [31]

Шпинельные цементы в связке с ортофосфорной кислотой быстро твердеют. Поэтому при увеличении концентрации H_3PO_4 скорость твердения только увеличивается. Тонкомолотые шпинели существуют двух видов магнезиально-глиноземистые и магнезиально-хромовые. Также как с дунитовым цементом образцы не разупрочняются и с повышением температуры обжига набирают прочность на сжатие. Исходя из выше сказанного можно сделать вывод о том, что составом добавляемых фосфатных связок можно контролировать свойства цементных образцов [26].

После изучения литературы по огнеупорным материалам можно сделать следующие выводы:

1. Для скрепления штучного огнеупора необходимы особые огнеупорные материалы, сочетающие в себе свойства мертелей и клеев, обладающие хорошей адгезией и высокой огнеупорностью

2. Наилучшими огнеупорными свойствами как показано в литературном обзоре обладают материалы на основе фосфатных соединений.

3. Наиболее высокая температура применения у огнеупорных материалов, содержащих алюмофосфаты.

4. Современные клеевые материалы для огнеупорных футеровок тепловых агрегатов должны иметь широкие сроки схватывания (длительное хранения).

5. Увеличить сроки хранения вяжущих и клеев на основе ортофосфорной кислоты можно обеспечивая ее частичную нейтрализацию.

6. Для снижения стоимости фосфатных клеев рационально будет в качестве сырья использовать промышленные отходы глиноземистого и хромглиноземистого состава.

3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Требования к фосфатному клею должны удовлетворять рекомендациям по смешиванию и использованию фосфатного огнеупорного клея.

Для приготовления клея понадобится сухой и жидкий наполнитель, а именно фосфатная связка и стертый в порошок наполнитель:

- каолин;
- катализатор ИМ-2201;
- ортофосфорная кислота ГОСТ 10678–76 [3];
- порошок магнезиальный каустический (ПМК-75);

Все применяемые материалы для приготовления фосфатного огнеупорного клея должны удовлетворять действующим стандартам. Готовый огнеупорный раствор каждой партии должен иметь паспорт, в котором указывается хим. состав и предел огнеупорности.

Заводы изготовители отправляют готовые наполнители для клея в различной таре, в основном это бумажные мешки, либо запечатанные деревянные ящики.

Любая партия материалы должна сопровождаться документацией, в которой будет указано: название товара, дата изготовления, наименование поставщика и вес упаковки.

Применяемый для эксперимента магнезиальный порошок иначе каустический магнезит ПМК-75 был произведен компанией ОАО «Комбинат «Магнезит». ПМК-75 – это отходы производства магнезиальных огнеупоров.

Качество ПМК-75 должно удовлетворять ГОСТ 1216–87 «Порошок магнезиальный каустический. Технические условия». Применение каустического магнезита рекомендуется к использованию по ГОСТ 1216-87. [2]

ПМК-75 состоит MgO обожжённого при различных температурах. Согласно стандарту, каустический магнезит должен соответствовать следующим характеристикам химического и зернового состава приведенных в таблицах 2 и

3.

Таблица 2 – Физико-химические показатели ПМК-75

Наименование марки	Массовая доля (на абсолютно сухое вещество), %, не более				
	MgO	CaO	SiO ₂	Потери при прокаливании, %	Влажность, %, не более
ПМК-75	75	4,5	3,5	18	1,5

Таблица 3 – Зерновой состав ПМК-75

Наименование марки	Зерновой состав, массовая доля, %		
	Проход через сетку № 2	Остаток на сетке № 02, не более	Остаток на сите № 009, не более
ПМК-75	100	5	25

После затворения водой ПМК-75 начало схватывания начинается через 20 минут, а окончание схватывания не позднее чем через 6 часов.

При смешивании ПМК-75 с раствором хлорида магния с плотностью 1,2 г/см³, прочность при растяжении на вторые сутки должна достигать не менее 1,5 МПа.

Для удобства зависимостей плотности, количества недожога и суммы активных оксидов магния приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Насыпная плотность каустического магнезита ($\rho_{\text{нас}}$ ПМК-75)

$\rho_{\text{нас}}$ ПМК-75	Количество недожога	Сумма активного MgO	Пережог, %
1586	83,5	77,7	5,8
1580	84,7	76,6	8,1
1563	85,2	80,4	4,8
1530	80,5	70,5	10
1442	80,6	76,3	4,3
1415	86,7	82,6	4,1

1320	85,2	82,7	2,5
------	------	------	-----

В виду того что в ГОСТ 1216-87 не до конца понятно насколько каустический порошок пригоден для использования в строительстве, ТУ 5745–001–2009 в полной мере обеспечит читателя в ознакомлении с техническими условиями применения [2].

Ортофосфорная кислота должна удовлетворять требованиям (ГОСТ 10678–76 «Кислота ортофосфорная термическая. Технические условия»). Ортофосфорная кислота выпускается нескольких марок в зависимости от области ее использования.

Как и другие строительные материалы ортофосфорная кислота должна удовлетворять характеристикам, представленным в таблице 6 [3].

Таблица 5 – Основные показатели ОФК

Наименование показателя	Норма для марки		
	А ОКП	Б ОКП	
		1-й сорт ОКП	2-й сорт ОКП
Внешний вид	Бесцветная жидкость прозрачная в слое 15...20 мм при рассматривании на белом фоне	Бесцветная или со светло-желтым оттенком жидкость в слое 15...20 мм при рассматривании на белом фоне	Бесцветная или окрашенная жидкость с оттенком от слабо-желтого до коричневого, не прозрачная в слое 15...20 мм при рассматривании на белом фоне
Массовая доля ОФК (H ₃ PO ₄), %, не менее	73	73	73

Массовая доля хлоридов, %, не	0,005	0,01	0,02
-------------------------------	-------	------	------

Продолжение таблицы 5

Наименование показателя	Норма для марки		
	А ОКП	Б ОКП	
		1-й сорт ОКП	2-й сорт ОКП
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,010	0,015	0,020
Массовая доля нитратов, %, не более	0,0003	0,0005	0,001 0
Массовая доля железа, %, не более	0,005	0,010	0,015
Массовая доля тяжелых металлов сероводородной группы (Pb), %, не более	0,0005	0,002	0,005
Массовая доля мышьяка, %, не более	0,0001	0,006	0,008
Массовая доля восстанавливающих веществ в пересчете на H_3PO_3 , %, не более	0,1	0,2	Не нормируется

Наличие метафосфорной кислоты (HPO ₃)	Выдерживает испытание
---	-----------------------

Окончание таблицы 5

Наименование показателя	Норма для марки		
	А ОКП	Б ОКП	
		1-й сорт ОКП	2-й сорт ОКП
Массовая доля взвешенных частиц, %, не более	Выдерживает испытание	0,3	
Наличие желтого фосфора (P ₄)	Выдерживает испытание	Не нормируется	

Пред применением отработанный катализатор ИМ-2201 должен удовлетворять физико-химическим характеристикам, представленным в ТУ 38.103544-89

Физико-химические характеристики ИМ-2201 представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Физико-химические показатели ИМ-2201

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Порошок серо-зеленого цвета
Насыпная плотность, кг/м ³	1100
Удельная поверхность, см ² /г	2145
Массовая доля окиси алюминия Al ₂ O ₃ , %, не менее	70,0
Массовая доля влаги, %, не более	2,0

Массовая доля CrO ₃ , %, не более	0,6
Огнеупорность, °С	1900

Отработанный катализатор является не горючим и не взрывоопасным.

Каустический порошок не токсичен и не вызывает аллергических реакций

Безопасность применения указана в ГОСТ 50587–93 [50].

Условия хранения и транспортирования, а также требования к упаковке материала представлены ниже:

Транспортировка отработанного катализатора ИМ-2201 осуществляется в закрытых видах перевозок, таких как цистерны, хопер–цементовозах и т.д., для избежание потери заводских свойств материала.

Хранение материала осуществляется в закрытых помещениях во избежание потери технических характеристик.

Срок хранения отработанного катализатора неограничен, его применяют по ТУ 38.103544-89. ИМ-2201 используют согласно ТУ 38.103544–89. Завод изготовитель ЗАО «Каучук» (г. Стерлитамак) выпускает диалюминия диоксид, содержащий в своем составе дихромтриоксид по ТУ 2123–093–16810126-2004 [17].

Химический состав катализатора ИМ-2201 представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Химический состав

Тонкомолотая добавка	Содержание, %									
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п
Отработанный катализатор ИМ-2201	71,60	12,03	12,10	–	0,70	–	1,3	0,76	0,32	1,19

Химический состав отходов нефтехимии приведен в таблице 8, свойства – в таблице 9. Они содержат преимущественно α–Al₂O₃, γ–Al₂O₃ и оксид хрома.

Таблица 8 – Химический состав каолина и ИМ-2201

Тонкомолотая добавка	Содержание, %								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	п.п.п	

Отходы нефтехимии ИМ-2201 по ТУ 38.103544–89	71,60	12,03	12,10	0,70	–	1,3	0,76	1,19
Каолин	37,0	0,3-0,5	–	0,15	–	0,5-1,1	0,6-1,5	13,7

Таблица 9 – Свойства ИМ-2201

Материал	Насыпная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, см ² /г	Огнеупорность, °С
Отходы нефтехимии ИМ-2201 по ТУ 2123–093–16810126–2004	1100	свыше 2100	свыше 1750

Исходя из выше перечисленных свойств отработанный катализатор ИМ–2201 является огнеупорной тонкомолотой добавкой, а также вступает в реакцию только с химическим связующим.

Каолин, обогащенный месторождения «Журавлиный Лог» КЖ по ТУ 5729– 089–00284530–00 (вз. ТУ 5729–078–00284530–98) ЗАО «Пласт-Рифей». Каолин сам по себе является огнеупорной глиной, а также обладает высокой дисперсностью.

3.1 Подготовка материалов

Для подготовки материалов для проведения эксперимента, была использована H_3PO_4 разведенная с водой до плотности 1,42 г/см³ и имеющей концентрацию в количестве 60 %.

Перед экспериментом сухие порошки, а именно каолин и ИМ–2201 проходят процесс просеивания через сито 0,8 – 1,0 мм.

Прибор для перемешивания готового раствора необходимо предварительно очистить и промыть.

Для обжига образцов, высокотемпературную печь очищают [33].

3.2 Технология приготовления фосфатного огнеупорного клея

Для приготовления фосфатного огнеупорного клея необходимо смешать все выше перечисленные компоненты.

В больших масштабах производства огнеупорного фосфатного клея все материалы хранятся в бункерах. Для чтобы материалы не портились и соответствовали требованиям ТУ или ГОСТ в бункерах поддерживается определенная влажность во избежание потери свойств материалов. Для приготовления клея необходимо смешать сухие и жидкие компоненты по отдельности. Из бункеров сухих материалов, каждый компонент дозируется, а затем отправляется в общий смеситель сухих компонентов. Для приготовления жидкой части клея, ортофосфорная кислота, с заводской плотностью, указанной в документах, поступает через дозатор в смеситель жидких компонентов, где затворяется водой до достижения нужной плотности. Затем в общий смеситель поступает смесь сухих компонентов и кислота, после этого начинается процесс смешивания. Раствор смешивают до достижения однородной массы. Далее готовый раствор по трубам перемещают на фасовочный цех, где его упаковывают в 10–ти литровые пластиковые канистры [33].

3.2.1 Технологическая схема

На рисунках 1, 2 и 3 показаны традиционные технологические схемы производства мертеля, фосфатных связок и клеев на их основах и фосфатных клеев на основе глиноземистых и алюмосиликатных промышленных отходах.

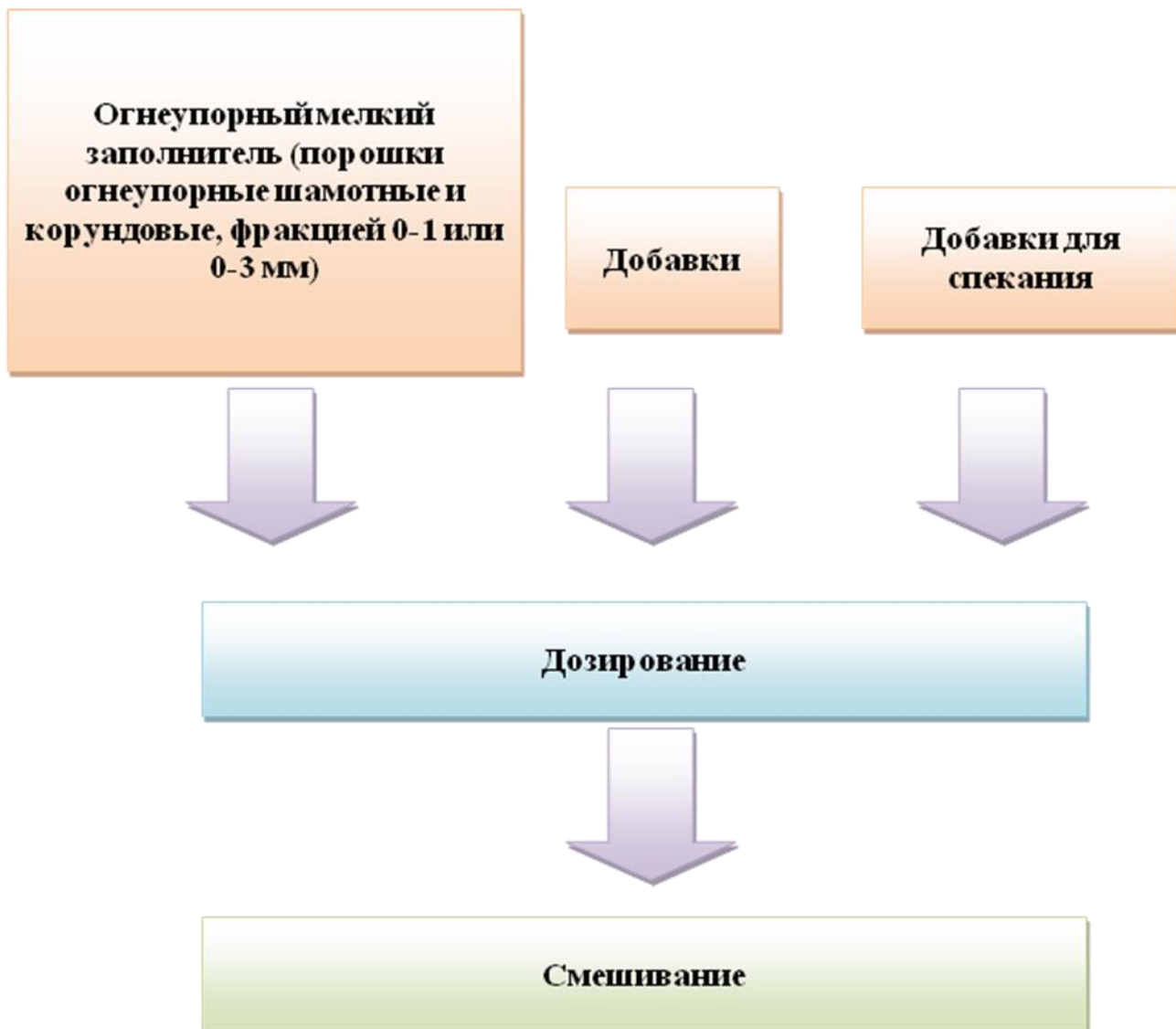


Рисунок 1 – Технологическая схема производства мертеля

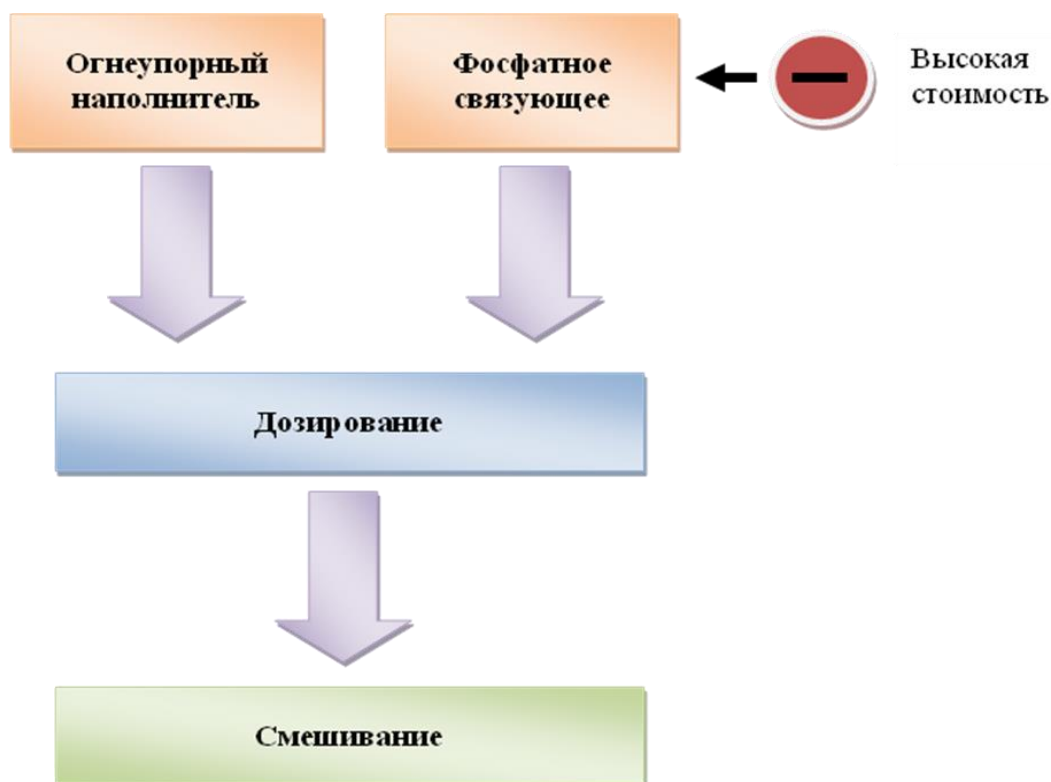


Рисунок 2 – Технологическая схема производства фосфатных связок и клеев на их основе

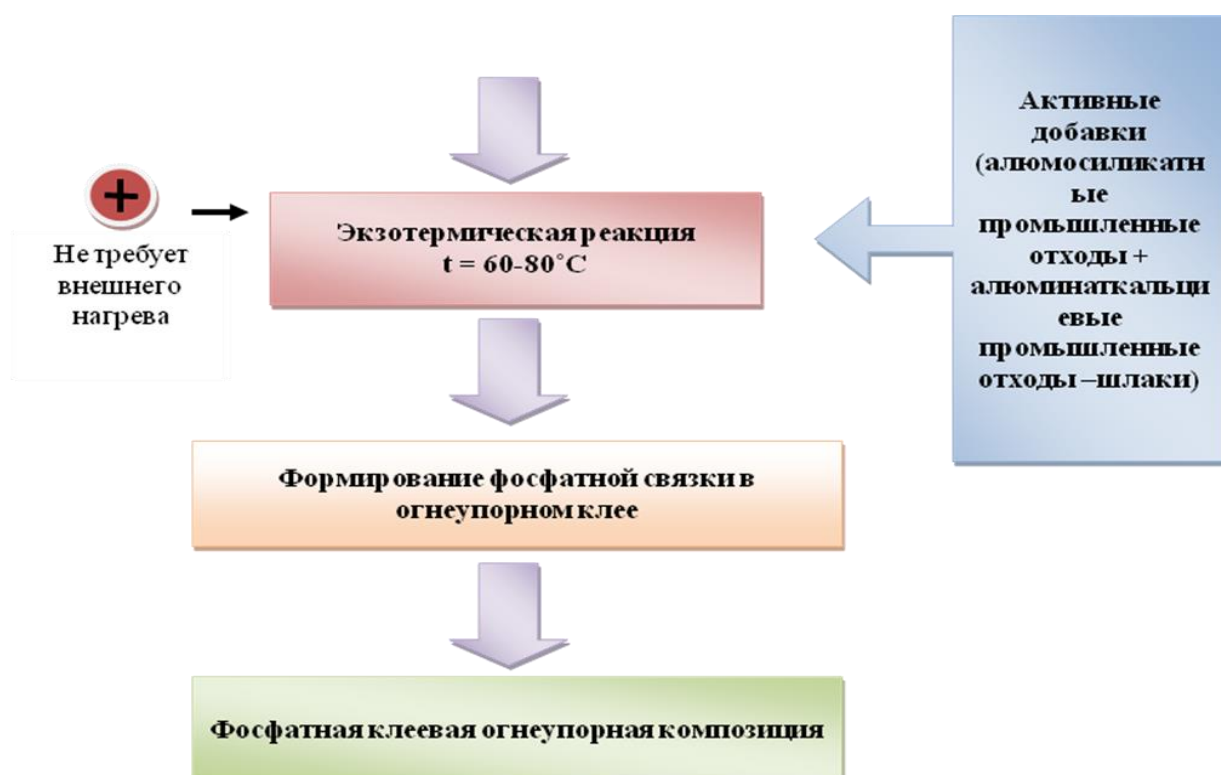


Рисунок 3 – Технологическая схема производства фосфатных клеев на основе алюмосиликатных промышленных отходов

3.2.2 Материальный баланс

Материальный баланс производства огнеупорного клея представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Материальный баланс производства огнеупорного клея

Наименование продукции	Производительность, т			
	В час	В смену	В сутки	В год
Огнеупорный клей	0,577	4,61	4,61	1200

Состав: H_3PO_4 – 33 %, вода – 12 %, катализатор – 40 %, глина – 10 %, модификатор – 5 %.

На каждом предприятии занимающимся производством тех или иных смесей различного назначения имеются потери материала в процессе смешивания и транспортировки, которые в последствии учитываются при расходе материалов. Расход материалов представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Расход материалов

Вид изделия	Вид материала	Требуемое количество т/год	Расход с учетом потерь т/год	Запас материала т/год	Итого т/год
Жаростойкий фосфатный клей	Кислота	396	408,37	7,62	415,99
	Вода	144	148,5	2,77	151,27
	Катализатор	480	499,94	9,23	509,17
	Каолин	120	124,99	2,31	127,3
	Добавка	60	62,5	1,15	63,65

При смешивании жидких компонентов или твердых компонентов полученный раствор теряет 0,1 % по массе, а при смешивании жидких и твердых компонентов еще 2 %, также при перевозке готовой клеевой композиции происходит потеря еще 1 % продукта.

Таким образом, получаем, что для бесперебойного производства и производительности 1,2 тыс. т в год, нам требуется 1,285 тыс. т в год сырьевых материалов.

3.3 Способы нанесения клея

Перед нанесение клеевого раствора на изделие, необходимо добиться достаточной чистоты поверхности контакта с клеем.

При нанесении готовой клеевой композиции на поверхность подготовленных образцов, важно нанести раствор равномерным слоем на обе поверхности образцов. Затем образцы прижимаются друг к другу до достижения толщины шва в пределах 1 – 3 мм.

Нанесение клеевой композиции может производиться любым доступным способом, главное нанести раствор равномерным слоем.

На рисунке 4 показаны сравнительные толщины швов.

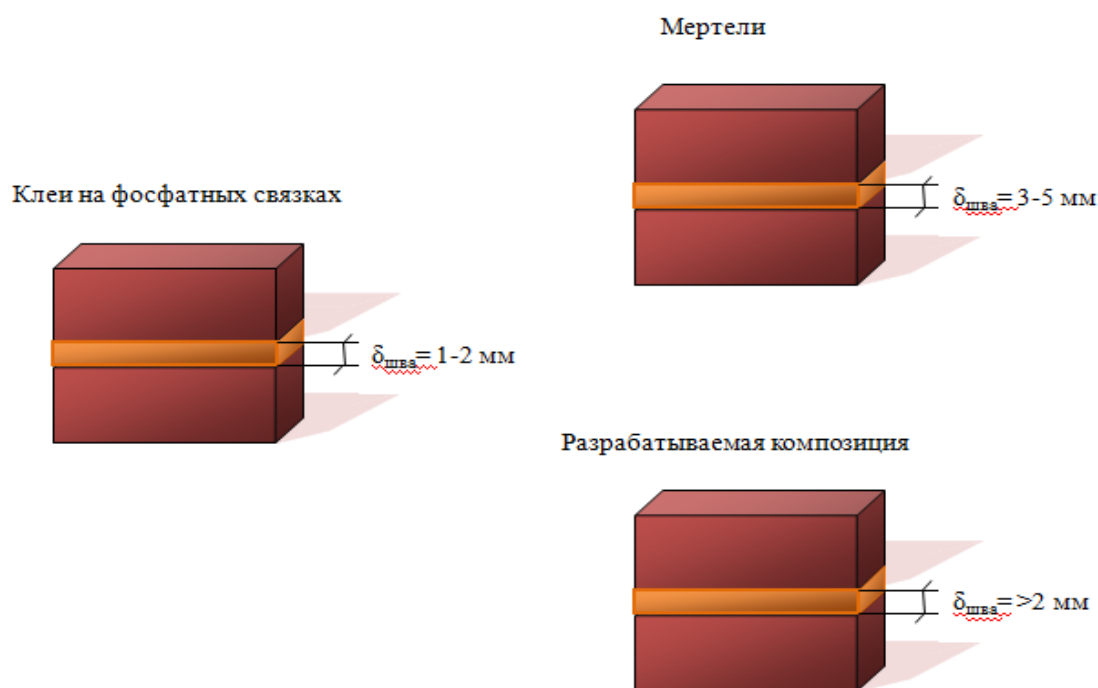


Рисунок 4 – Сравнительная характеристика шва

Огнеупорный клей должен иметь хорошее сцепление со склеиваемой поверхностью, а при склеивании образцов избегать повреждений клеевого шва [24].

3.4 Применение фосфатного огнеупорного клея

Для кладки или ремонта футеровок тепловых агрегатов используют огнеупорный клей для склеивания штучных огнеупоров.

Ремонтные или кладочные работы должны производиться при соблюдении технического регламента или нормами.

При нанесении клеевой композиции на изделие необходимо соблюдать правила подготовки поверхности нанесения:

- изделие, на которое наносится клей, должно отвечать требованиям стандарта, быть просушено и очищено от грязи, окалины и пыли; запрещается использовать изделия, загрязненные маслами;
- запрещается смачивать огнеупорные изделия водой или поливать водой кладку футеровки.

Способ кладки огнеупорного фосфатного клея: клей наносится на боковую грань кладки и верхнюю поверхность огнеупорного изделия.

Толщина швов между укладываемыми изделиями должна быть не более 2 мм. Примечание. Допускается нанесение клея на изделие путем окунания.

3.5 Методы испытаний и требования к огнеупорным растворам

Огнеупорные фосфатные клеи относятся к адгезионным материалам используемых в экстремальных условиях. Поэтому для огнеупорных клеев имеются дополнительные требования.

Основным требованием для огнеупорных клеев является технологичность. Технологичность огнеупорного фосфатного клея зависит от водоудерживающей и клеящей способности. Также для огнеупорных клеев важным параметром выступает жизнеспособность и режим твердения. Огнеупорность огнеупорных клеев не должна уступать применяемым в кладке штучным огнеупорам. Для использования клеев в зимний период они должны обладать хорошей морозостойкостью. Исходя из условий эксплуатации огнеупорные клеи разделили на три группы.

К первой группе относятся клеи применяемые при высоких температурах эксплуатации, а также средних. Степень сцепления с огнеупорами не высока.

Ко второй группе относятся клеи, применяемые при низких температурах, либо если требуется высокая степень сцепления, то и при высоких температурах.

К третьей группе относятся огнеупорные клеи способные отвердевать на воздухе, получая при этом высокую степень сцепления. Благодаря этой группе огнеупорных клеев было введено понятие времени контакта. Время контакта – это время между временем нанесения раствора на огнеупор и временем сцепления с огнеупором. Для регулировки времени контакта в огнеупорный клей вводятся добавки такие как жидкое стекло или фосфатные связки. Однако стандартным временем контакта принято считать от 1 до 2 минут. Время контакта зависит от времени перемешивания раствора. Чем больше время перемешивания, тем больше время контакта.

Также время контакта зависит от толщины укладываемого раствора, от площади склеиваемой поверхности, а также от количества пор на поверхности огнеупора.

Однако упоминания о времени контакта в нормах и технических условиях не обнаружено. Хотя данный параметр важен при кладке или ремонте футеровок тепловых агрегатов.

Толщина шва фосфатного огнеупорного клея имеет ряд высоких требований, а также деления на несколько категорий. Классификация категорий представлена в таблице 12.

Таблица 12 – Классификация категорий кладки печей

Категория	Вне категории	I	II	III	IV
Толщина шва, мм	0,5	1,0	2,0	3,0	3,0

На данный момент швы огнеупорных клеев имеют два типа: соединительные и компенсационные.

Соединительные швы также имеют классификацию на подвижные и не подвижные.

Компенсационные швы классифицируются на пустые и заполненные материалами.

Исходя из выше сказанного видно насколько разнообразны требования к огнеупорным растворам. В общем виде их можно сформулировать так: способность образовывать массу, обладающую хорошей пластичностью, водоудерживающей способностью и адгезией к огнеупорным изделиям при сохранении высокой огнеупорности; способность обеспечивать прочную связь с огнеупорами во всем температурном интервале службы, в том числе при колебаниях температуры.

На данный момент в России производится порядка 20 видов мертелей различных свойств и составов. Для каждого вида мертеля имеется свой ГОСТ и технические условия. Также в данных документах прописываются виды штучных огнеупоров, применяемых для данного вида мертеля. Однако каждый вид огнеупорного раствора имеет свои недостатки.

Так, например, шамотный раствор на жидком стекле имеет низкую водоудерживающую способность, а при добавлении глины степень склеивания уменьшается. При введении в шамотный раствор жидкого стекла в количестве 15 % огнеупорность и прочность раствора падает. Однако наибольшая прочность склеивания огнеупорных растворов была получена при смешивании следующих компонентов: шамотный порошок ШТБ в кол-ве 70 %, каолин в кол-ве 10 %, ортофосфорная кислота с плотностью 1,48 г/см³ в кол-ве 20 %. Прочность огнеупорных растворов на фосфатном связующем в разы больше, чем на портландцементе или жидком стекле.

Поэтому для повышения прочности и плотности готового огнеупорного раствора в мертели добавляют фосфатные связующие. Такие растворы способны выдерживать температуры от 1200 до 1400 °С, а время схватывания фосфатных растворов всего 5 – 8 часов.

Исходя из выше сказанного можно сделать вывод что растворы на фосфатном связующем имеют более высокие характеристики, чем растворы, приготовленные на стандартных связующих.

Для более точной оценки свойств фосфатных клеев большое значение оказывает выбор температурных режимов при испытании образцов. Однако также требуется учитывать особенности твердения и температуру эксплуатации. Для испытания образцов принято пять режимов тепловой обработки: выдержка образцов при комнатной температуре, после обжига при 300 °С, 600 °С, 800 °С и при эксплуатационной температуре. При обжиге образцов при температуре 300 °С происходит взаимодействие корунда и кремнезема с фосфатными составляющими клеевой композиции. При обжиге образцов при температуре 800 °С происходит снижение прочности клеевого шва. Консистенцию огнеупорных растворов определяют по текучестемеру ТН-2 конструкции МХТИ им. Д.И. Менделеева.

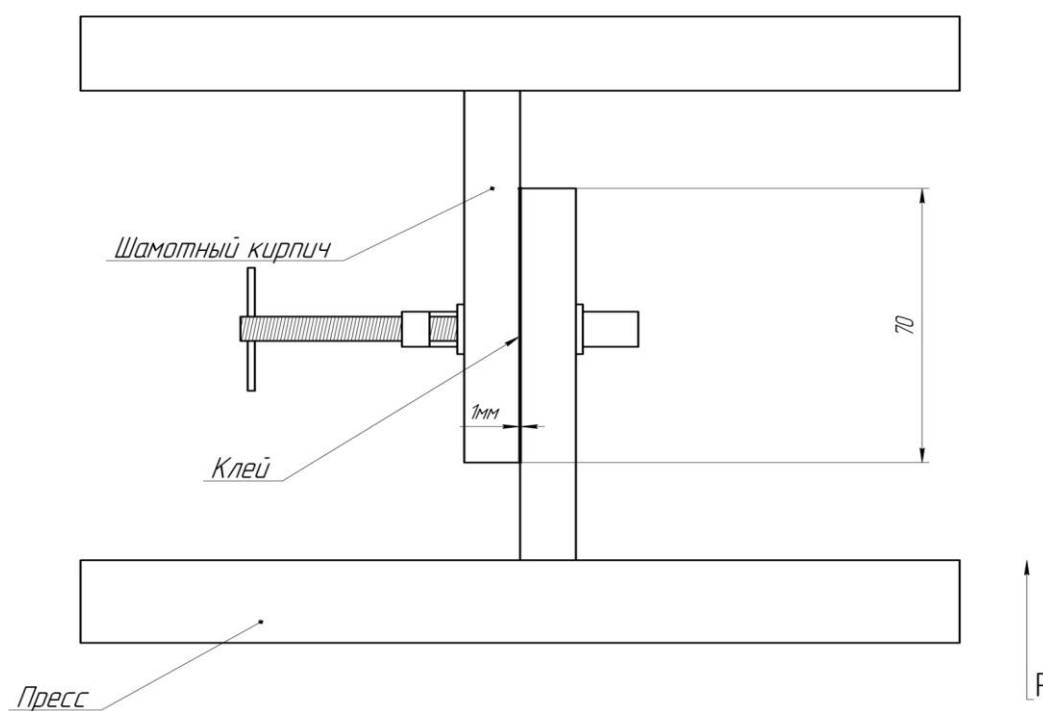


Рисунок 5 – Приспособление для определения прочности склеенных образцов на сдвиг

Для определения прочности склеивания необходимо испытать образцы на прочность при сдвиге. В данной работе описан метод испытания образцов на прочность при сдвиге.

После прохождения образцами тепловой обработки, образцы зажимают струбциной (рисунок 5) и вставляют в металлическую обойму. Образцы

представляют собой части шамотного кирпича размерами 65×120×20 мм склеенных друг с другом, площадь склеивания которых составляет 100×65 мм, а толщина шва равняется 1 мм. Площадь склеивания всех образцов должна быть одинаковой.

Термообработка образцов происходит по заданному режиму. Режим сушки представлен в таблице 12, а режим сушки в таблице 13.

Таблица 12 – Режим сушки

Температура сушки, °С	Время сушки, мин
30	10
40	10
45	15
50	15
55	15
60	10
70	10
80	600
100	120
200	60

Таблица 13 – Режим обжига

Температура обжига, °С	Время обжига, мин
200	20
300	40
400	60
500	40
600	40
800	60

Для определения прочности на сдвиг образцы устанавливают под пресс, данный метод прост в применении и был позаимствован от определения прочность склеивания древесины.

Прочность при сдвиге вычисляют по формуле:

$$\alpha_{\text{сдв}} = P/S, \quad [1]$$

где P – усилие прессы, затраченное для сдвига, H ; S – площадь склеивания, м^2 .

Однако данный метод не позволяет нам определить прочность на сдвиг непосредственно под влиянием высоких температур.

Предел прочности при сдвиге огнеупорных растворов в нагретом состоянии определяют на специально сконструированных приборах.

Такой прибор способен выдерживать температуру испытания в $1100\text{ }^\circ\text{C}$, данный прибор состоит из блока для определения прочности с который помещаются склеенные из двух пластинок штучного огнеупора образцы размером $38 \times 38 \times 20$ мм (рисунок 3). Испытания происходят следующим образом, прибор с испытуемым образцом помещают в высокотемпературную печь и повышают температуру со скоростью $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$. В виду того что прибор способен выдерживать высокие температуры образцы обычно сушат до температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ или $1100\text{ }^\circ\text{C}$. После сушки образцы выдерживают в течении одного часа при достижении нужно температуры и испытывают на прочность на сдвиг.

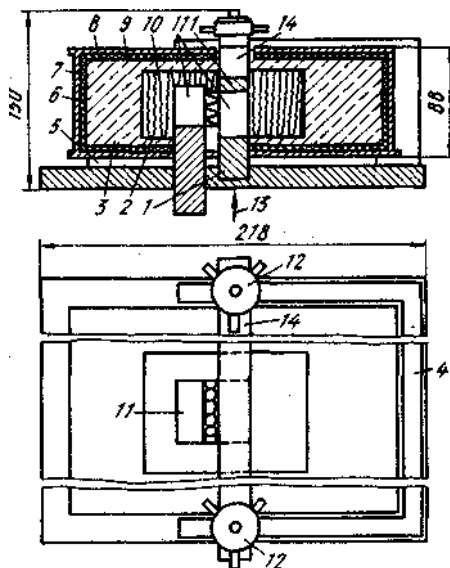


Рисунок 6 - Прибор для определения предела прочности при сдвиге в нагретом состоянии

Для испытания образцов при температурах до 1700 °С был изобретен специальный прибор. В состав данного прибора входит приспособление для подачи нагрузки при испытании на сдвиг и криптоловая печь. Для таких испытаний заготавливают пластинки из высокотемпературного огнеупора размерами 50×50×25 мм. Для склеивания испытуемым раствором смазывают обе пластинки, ширина нанесения раствора равняется 15 мм.

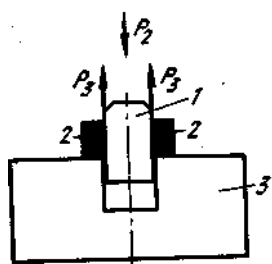


Рисунок 7 – Схема размещения изготовленного образца в корундовой подставке:

1 - образец; 2 - огнеупорный раствор; 3 - подставка

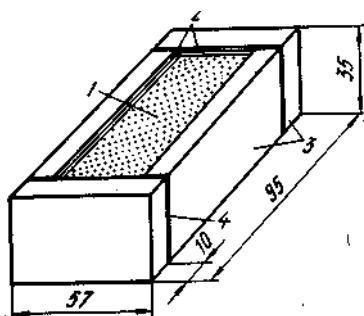


Рисунок 8 – Шамотная форма для изготовления образцов из фосфатного огнеупорного раствора:

1 – огнеупорный раствор; 2 - специальная бумага; 3 - шамотные опалубка;
4 - шов из огнеупорного раствора

Образец помещают в корундовую подставку и начинают нагревать до нужной температуры затем проводят испытания прочности на сдвиг.

Согласно ГОСТ 5338-60 и ГОСТ 6137-61 водоудерживающая способность определяется по толщине шва, который образуется после приложения к испытуемому образцу нагрузки 0,01 МПа.

Согласно ГОСТ 2409-67 можно определить открытую пористость, водопоглощение и плотность образцов.

Для определения выше изложенных параметров фосфатных огнеупорных растворов изготавливается специальная форма и шамотных кирпичей. Во избежании прилипания внутреннюю часть формы покрывают специальной бумагой. Далее в форму заливают испытуемый раствор и нагревают до нужной температуры по заданному режиму (рисунок 7).

Для определения термостойкости изготавливают образцы размером 20×40×60 мм, которые проходят процесс термообработки.

Огнеупорность растворов определяют в соответствии с требованиями ГОСТ 4069–69 на пироскопах средних размеров, приготовленных с применением 10 % раствора малозольного декстрина, из предварительно термообработанных измельченных образцов, затвердевших огнеупорных растворов на фосфатных связующих.

В нашей диссертации был применен метод испытания прочности образцов на сдвиг после прохождения образцами термообработки. Остальные методы в диссертации применены не были [23, 25, 31, 33, 45, 46].

4 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

4.1 Исследования влияния добавок на саморазогрев клеевой композиции

При приготовлении клеевой композиции был применен в качестве основы отработанный катализатор ИМ-2201 с состав, которого в большей степени входит глинозем и оксид хрома, ввиду того что оксид хрома чаще называют технической зеленью, отработанный катализатор ИМ-2201 представляет собой порошок зеленого цвета. Также в состав раствора входит каолин в количестве 10 – 30 %. Количество каолина обуславливается тем, что при повышении содержания каолина снижается огнеупорность клеевой композиции, а также повышается Ж/Т отношения, которое влечет за собой набухание раствора. В качестве затворителя была применена ортофосфорная кислота (ОФК) с плотностью 1,42 г/см³.

Для получения алюмохромфосфатного связующего была введена экзотермическая добавка ПМК-75. Добавку вводили для получения связки без внешнего нагрева, а также для определения оптимальных дозировок при которых клеевая композиция получается повышенные технические свойства. Добавку ПМК-75 вводили в количестве 1, 2, 3, 7 и 10 % от сухой массы.

Полученные зависимости саморазогрева клеевой композиции приведены на рисунках 9 – 13, а именно:

80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 1 % ПМК-75

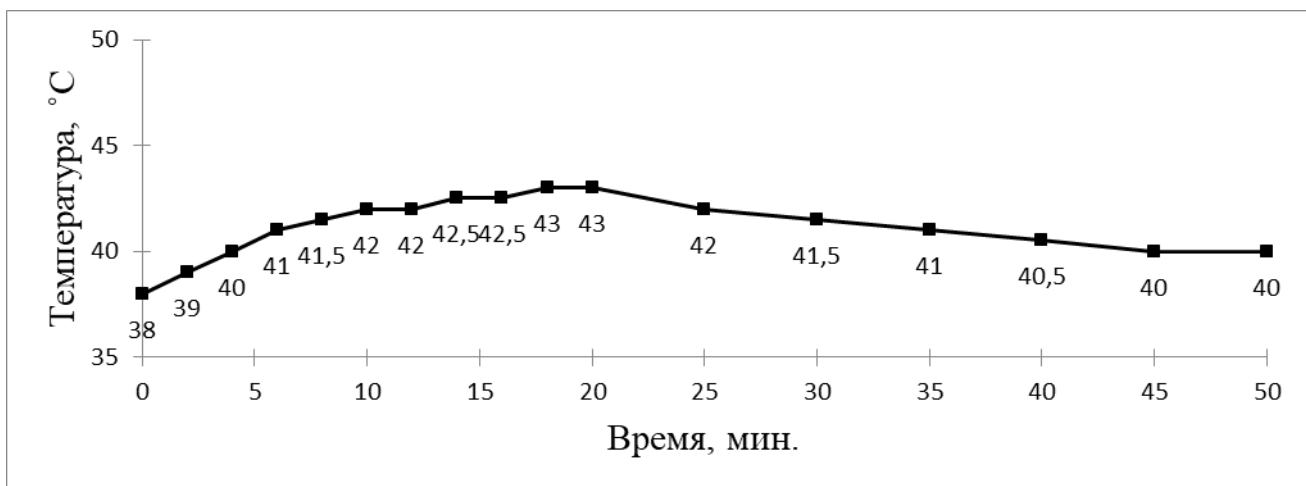


Рисунок 9 – Влияние добавки ПМК-75 саморазогрев

80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 2 % ПМК-75

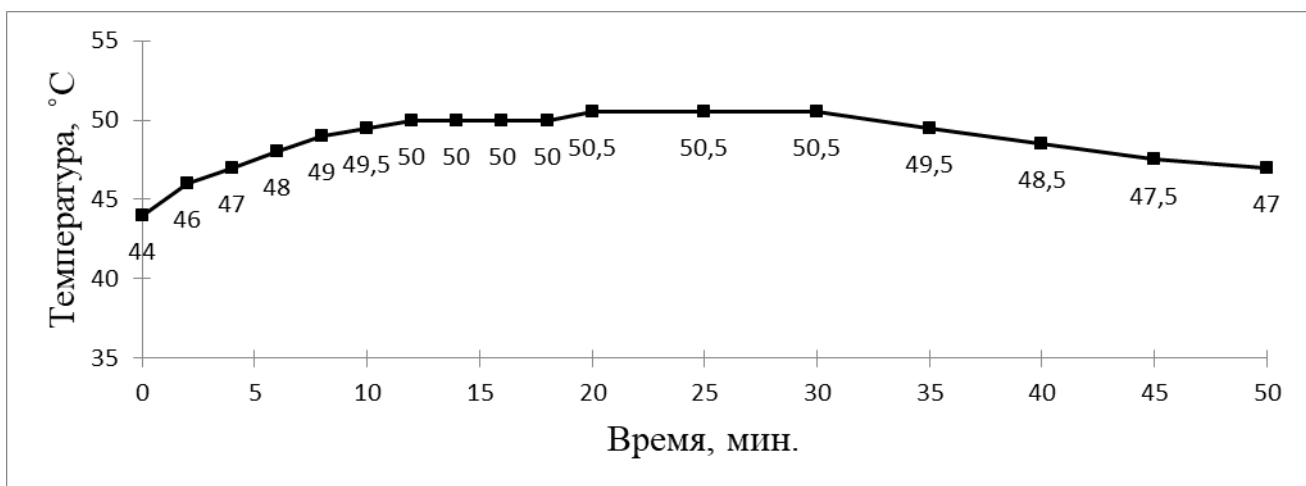


Рисунок 10 – Влияние добавки ПМК-75 саморазогрев

80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 3 % ПМК-75

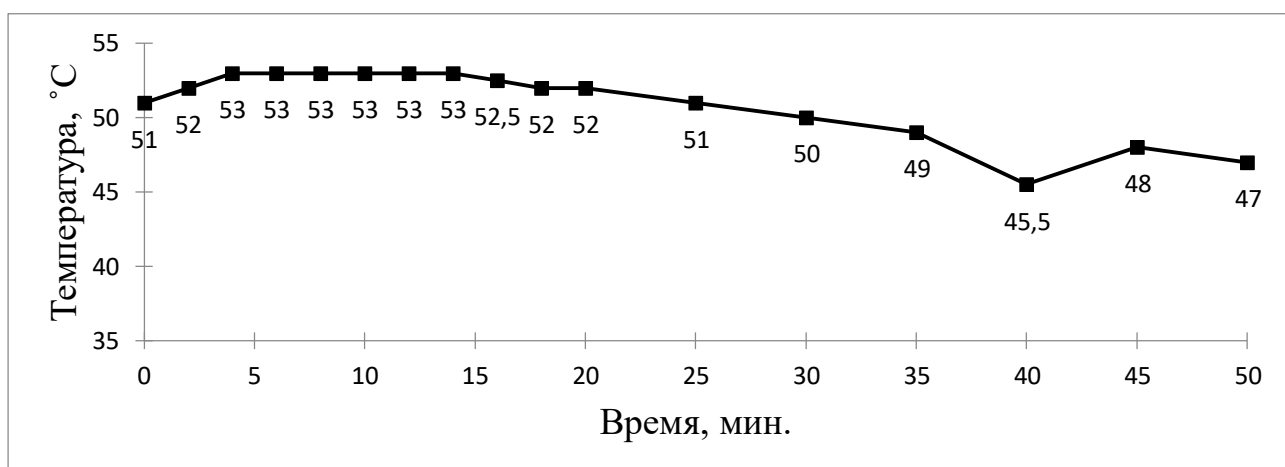


Рисунок 11 – Влияние добавки ПМК-75 саморазогрев

80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 7 % ПМК-75

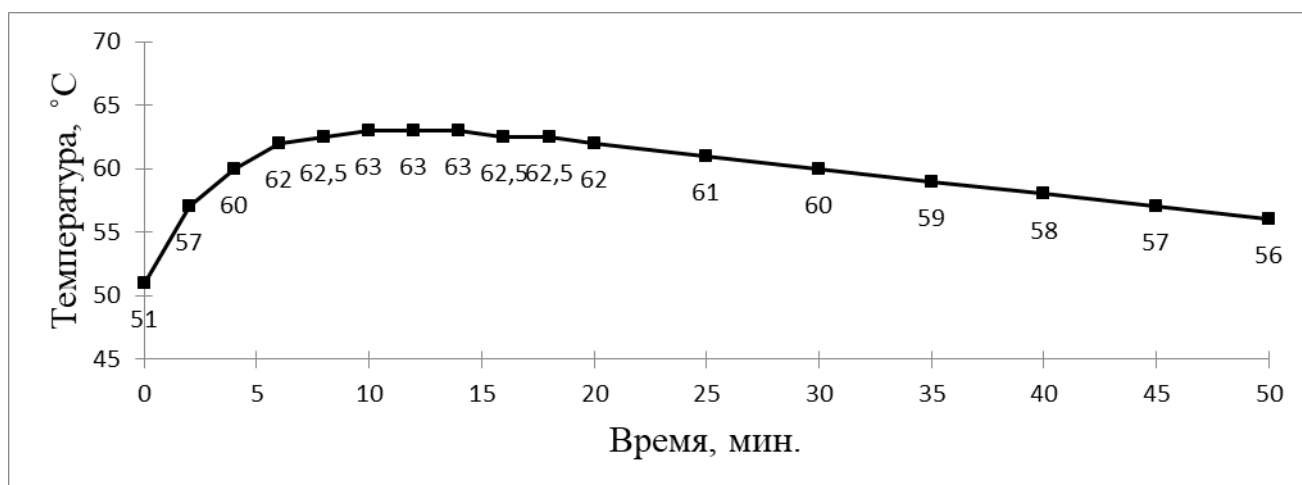


Рисунок 12 – Влияние добавки ПМК-75 саморазогрев

80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 10 % ПМК-75

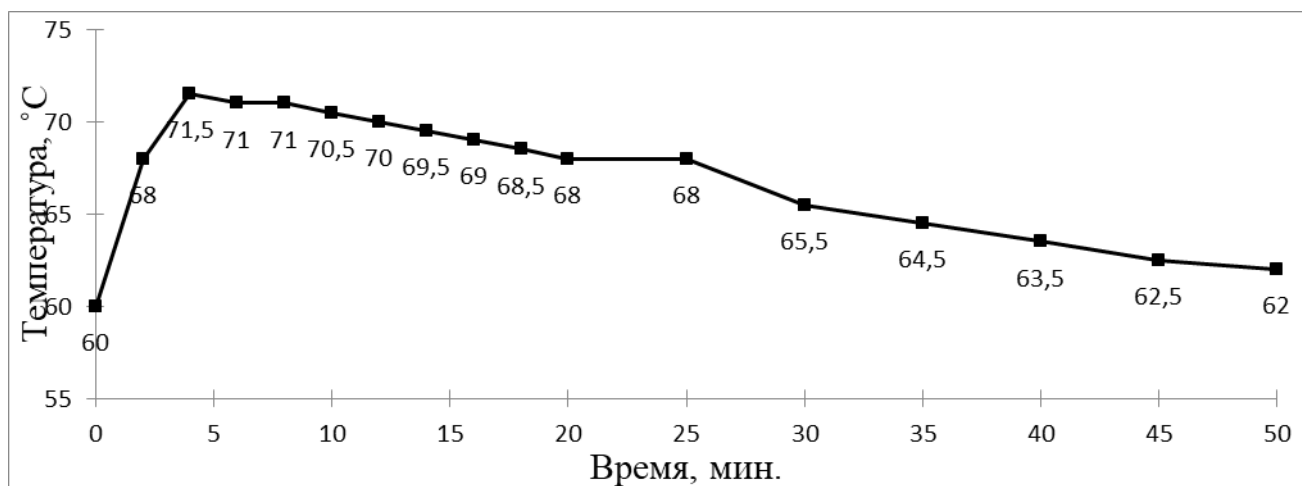


Рисунок 13 – Влияние добавки ПМК-75 саморазогрев

Исходя и выше представленных графиков саморазогрева клеевой композиции от количества введённой добавки ПМК-75 можно сделать несколько выводов:

–повышения температуры саморазогрева на прямую зависит от количества введенной добавки, а именно чем больше добавки мы ввели, тем выше поднимется температура;

–в ходе приготовления растворов с добавкой ПМК-75, было замечено, что при увеличении количества добавки скорость реакции между ПМК-75 и другими

составляющими увеличивается, что приводит к образованию частиц, не прореагировавшего ПМК-75, размерами 1 – 3 мм;

–после испытания образцов на прочность, было выявлено то, что частицы не прореагировавшего ПМК-75 в ходе термической обработки распадаются, образуя при этом не склеенные участки.

4.2 Испытания образцов на прочность при сдвиге

На каждый приготовленный раствор изготавливали 12 образцов, состоящих из двух склеенных, между собой раствором, пластинок шамотного кирпича, по 3 образца на каждую температуру испытания, а именно 200, 300, 600 и 800 °С. Образцы, прошедшие термообработку, были испытаны на прочность при сдвиге.

Полученные зависимости прочности на сдвиг приведены на рисунках 14 – 18, а именно:

80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 1 % ПМК-75

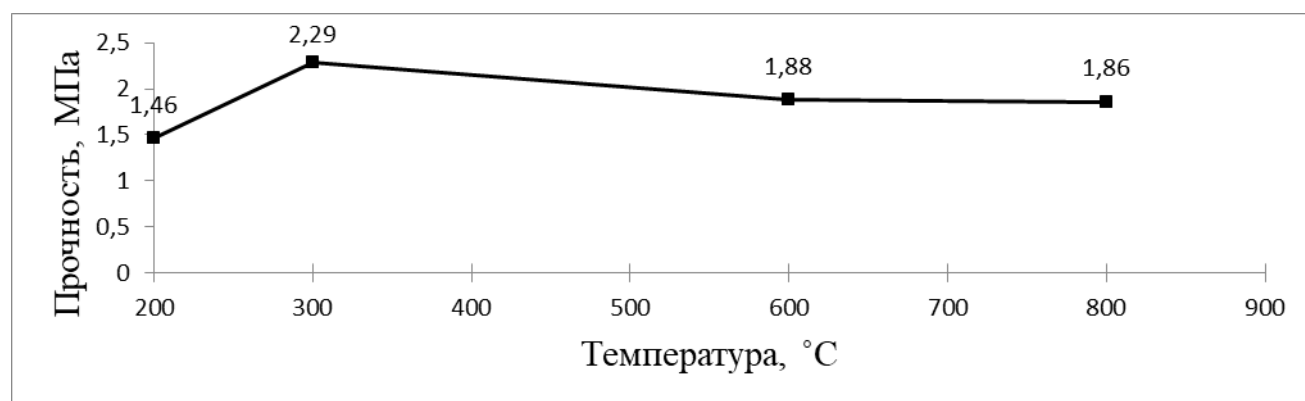


Рисунок 14 – Влияние добавки ПМК-75 в кол-ве 1 % на прочность при сдвиге

80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 2 % ПМК-75

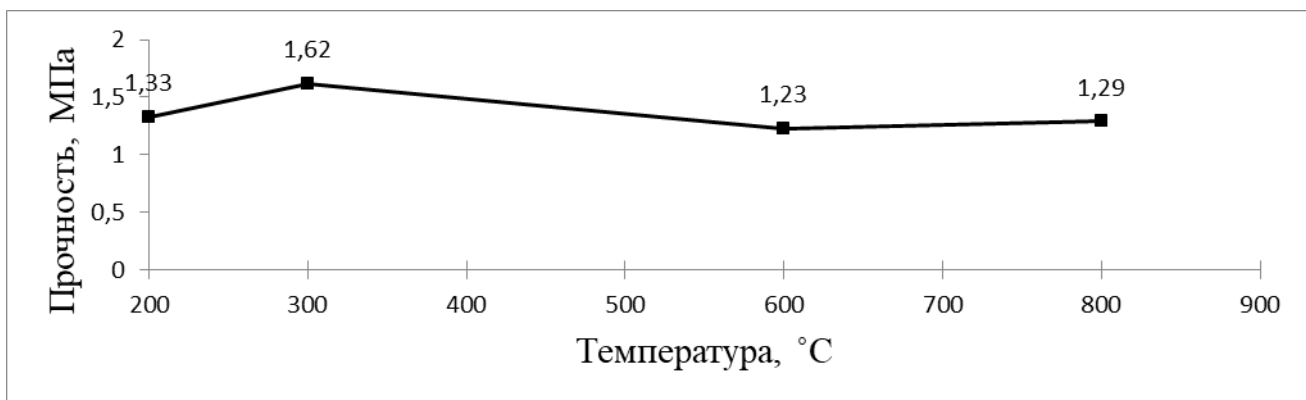


Рисунок 15 – Влияние добавки ПМК-75 в кол-ве 2 % на прочность при сдвиге
80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 3 % ПМК-75

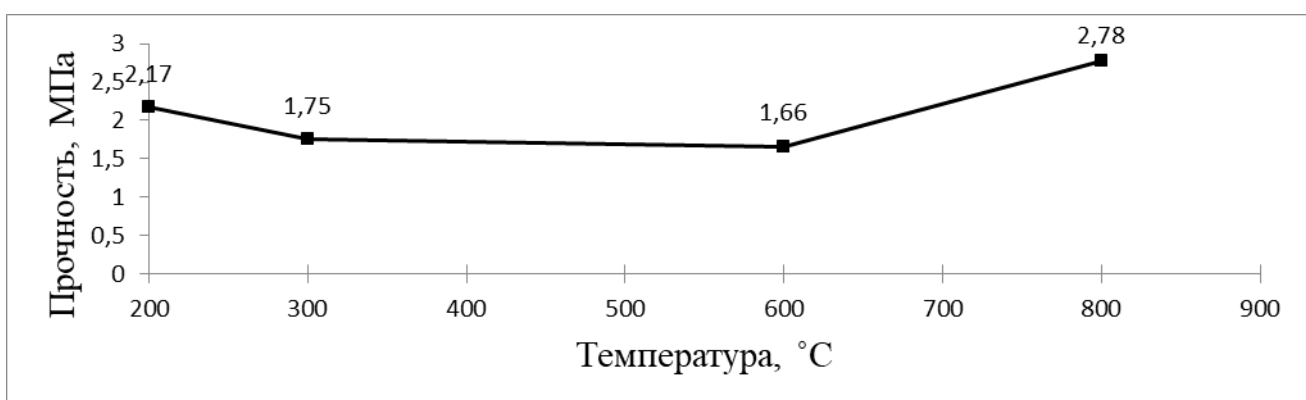


Рисунок 16 – Влияние добавки ПМК-75 в кол-ве 3 % на прочность при сдвиге
80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 7 % ПМК-75

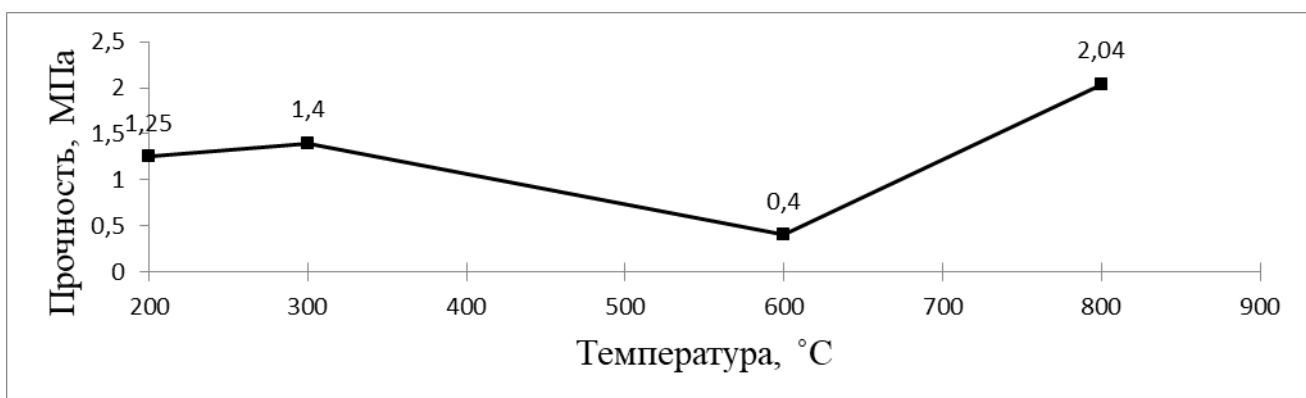


Рисунок 17 – Влияние добавки ПМК-75 в кол-ве 7 % на прочность при сдвиге
80 % ИМ-2201 + 20 % каолина + 90 % ОФК + 7 % ПМК-75

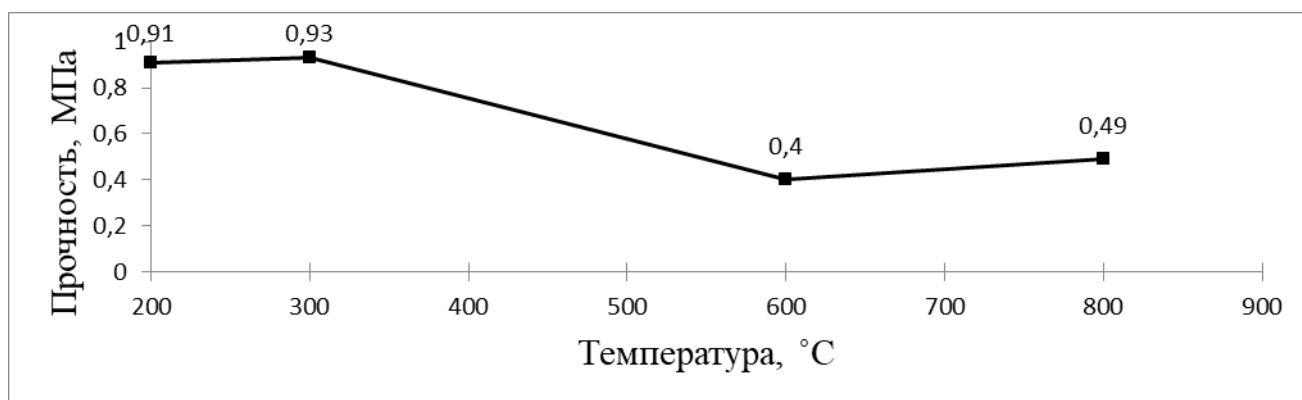


Рисунок 18 – Влияние добавки ПМК-75 в кол-ве 10 % на прочность при сдвиге

Исходя и выше представленных графиков прочности на сдвиг образцов с определенным количеством введённой добавки ПМК-75 от температуры термообработки, можно сделать несколько выводов:

- добавка ПМК-75 в кол-ве 1 % имеет хорошие показатели прочность, а при повышении температуры свыше 600 °С, прочность образцов стабилизируется, а также имеет наибольший показатель прочность при температуре 300 °С;
- ввиду не прореагировавших частиц ПМК-75 добавки в кол-ве 7 и 10 % не рекомендуются к применению из-за их низкой прочности на сдвиг, добавка при таком количестве показала себя не стабильной;
- при добавке ПМК-75 в кол-ве 2 % прочность на сдвиг стабилизируется уже при начальных температурах термообработки, однако имеет небольшой скачек повышения прочности при 300 °С;
- добавка ПМК-75 в кол-ве 3 % показала отличные результаты как начальной, так и конечной прочности на сдвиг, однако при температурах 300 °С и 600 °С образцы также имеют хорошие показатели по прочности.

4.3 Исследования фазового состава с помощью дериватографии

Для определения влияния добавки ПМК-75 на фазовый состав клеевой композиции был выбран метод дериватографии. Дериватографический анализ алюмофосфатных клеев с добавкой ПМК-75 представлен на рисунках 19 – 20.

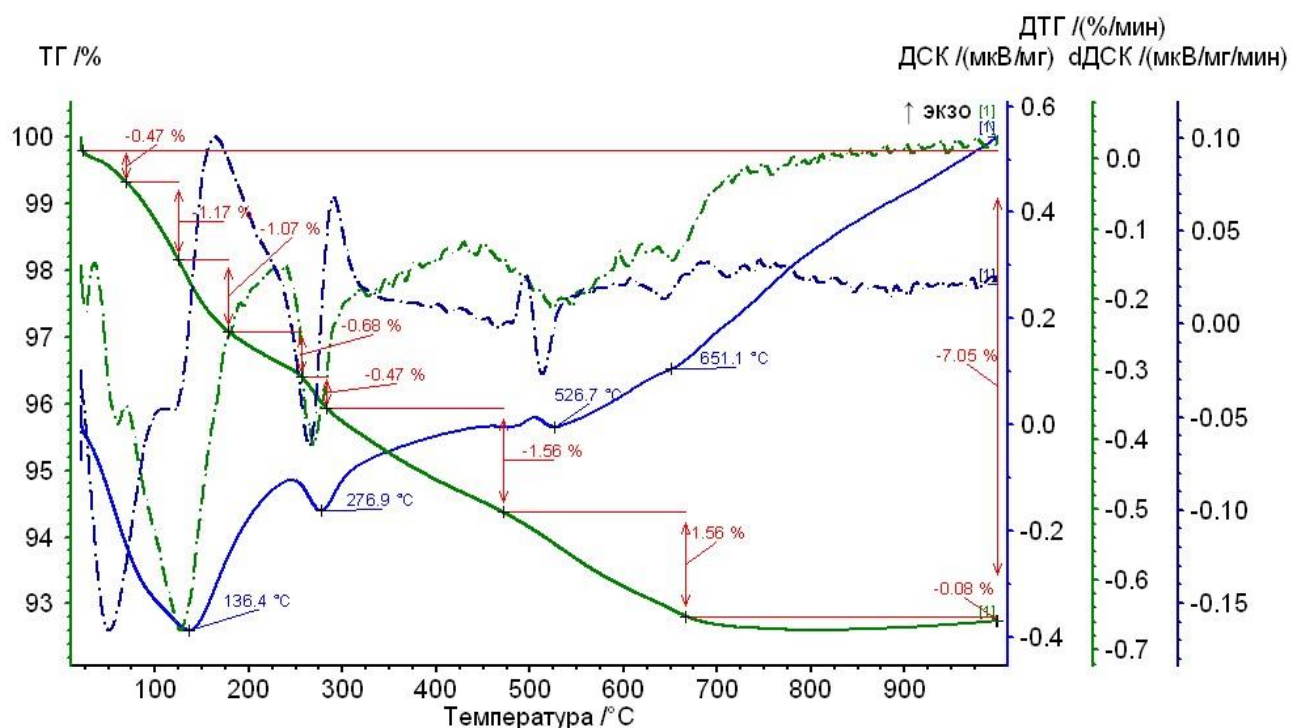


Рисунок 19 – Дериwатография с добавкой ПМК-75 в кол-ве 2 % после термообработки при температуре 200 °С

На кривых ДТА с добавкой ПМК-75 в количестве 2 % (рисунок 16) в определенные промежутки температур наблюдаются следующие эффекты:

- от 0 °С до 60 °С происходит удаление адсорбционной воды;
- от 60 °С до 120 °С наблюдается потеря химически связанной воды из фосфатов;
- от 120 °С до 170 °С происходит потеря воды из водных фосфатов алюминия, а также возникает эндоэффект при температуре 136,4 °С, который означает появления химических соединений берлинита и тридимита;
- в промежутках от 170 °С до 475 °С происходит удаление воды из водных фосфатов алюминия и возникает эндоэффект при 276,9 °С;
- от 475 °С до 575 °С происходит удаление воды с не прореагировавших с ОФК соединениями каолина, а также наблюдается экзоэффект при 505 °С который свидетельствует об формировании новых соединений;

– от 570 °С до 660 °С происходит образование $Al(PO_3)_3$, а также наблюдается эндоэффект при 651,1 °С свидетельствующий о переходе кристаллов берлинита в тридимит.

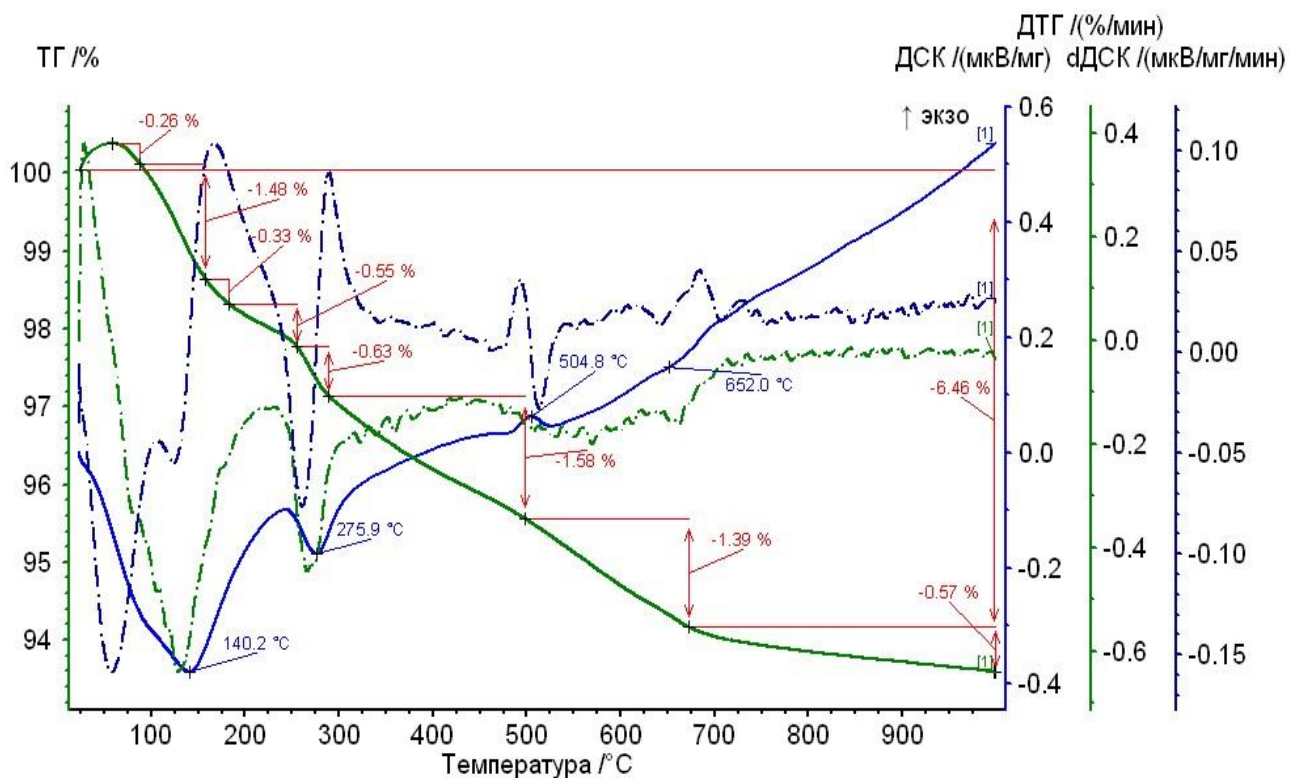


Рисунок 20 – Дериwатография с добавкой ПМК-75 в кол-ве 7 % после термообработки при температуре 200 °С

- от 0 °С до 80 °С допущена ошибка калибровки;
- от 80 °С до 165 °С наблюдается потеря химически связанной воды из фосфатов, а также наблюдается эндоэффект при 140,2 °С;
- от 165 °С до 185 °С происходит потеря воды из водных фосфатов алюминия;
- в промежутках от 185 °С до 505 °С происходит удаление воды из водных фосфатов алюминия и возникает эндоэффект при 275,9 °С;
- от 505 °С до 615 °С происходит удаление воды с не прореагировавших с ОФК соединениями каолина, а также наблюдается экзоэффект при 504,8 °С который свидетельствует об формировании новых соединений;

– от 615 °С до 675 °С происходит образование $Al(PO_3)_3$, а также наблюдается эндоэффект при 650 °С свидетельствующий о переходе кристаллов берлинита в тридимит.

Исходя из того, что мы имеем одинаковые составы клеевых композиций, различающихся между собой количеством добавки ПМК-75, опираясь на расшифровку данных дериваторамм, можно сделать следующие выводы: потеря воды и формирование новых соединений происходит в практически одинаковые промежутки времени, однако с повышением количества добавки увеличивается также температура эффектов, происходящих в фосфатном клее, поэтому с увеличением добавки, мы увеличиваем также количество химически связанной воды.

4.4 Исследования фазового состава с помощью рентгенофазового анализа

Исследование фазового состава с помощью рентгенофазового анализа можно отнести к группе рентгеновских методов определения типов соединений в материалах. Рентгенофазовый анализ основывается на воздействии рентгеновскими лучами на материал. Получение рентгенограммы происходит при отражении рентгеновских лучей тем или иным соединением, образовавшимся в составе материала.

Данный анализ проводился для образцов с добавкой ПМК-75 в количестве 1 %, 2 % и 3 % при температурах термообработки 300 °С и 800 °С. Выбор данных температур основан на том, что мы сможем пронаблюдать переход одних фосфатных фаз в другие.

Рентгенофазовый анализ алюмофосфатных клеев с добавкой ПМК-75 представлен на рисунках 21 – 26.

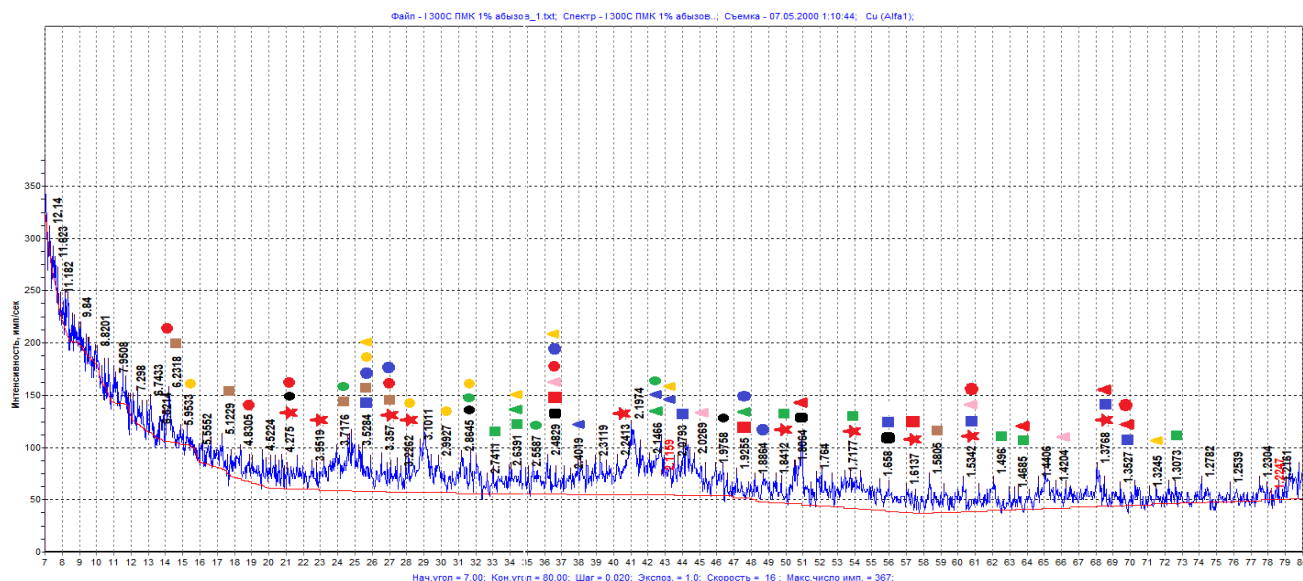


Рисунок 21 – Рентгенограмма с добавкой ПМК-75 в кол-ве 1 % после термообработки при температуре 300 °С

После обжига при температуре 300 °С, мы наблюдаем присутствие корунда Al_2O_3 в большом количестве – пики на рентгенограмме 3,53, 2,07, 1,66, 1,53, 1,37, 1,35; также наблюдается высокое содержание глинозема SiO_2 – отражения 4,12, 4,04, 3,33, 2,10, 1,92, 1,59; высокое содержание Cr_2O_3 – отражения 2,48, 1,80, 1,66; высокое содержание Fe_2O_3 – отражения 2,74, 2,64, 1,84, 1,72, 1,49, 1,47, 1,31. Также были найдены отражения алюмосиликата $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ – отражения 1,80, 1,47, 1,38, 1,35. Были обнаружены соединения алюмофосфатов $AlPO_4$ – отражения 4,27, 3,95, 3,35, 3,22, 2,24, 1,84, 1,72, 1,61, 1,53, 1,37; соединения $Al_2O_3 \cdot MgO$ – отражения 2,48, 2,02, 1,53, 1,42; . В виду того что температура обжига составляет 300 °С в связки еще остались водные соединения такие как: $AlPO_4 \cdot H_2O$ – отражения 4,27, 2,86, 1,97; $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ – отражение 6,52, 4,83, 4,27, 2,48, 3,35, 1,53, 1,35; $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ – отражение 3,71, 2,86, 2,56; $AlPO_4(OH)_3$ – отражения 3,52; 3,38; 2,48, 1,92, 1,88; $Al(H_2PO_4)_3$ – отражения 5,95, 3,52, 3,22, 2,99, 2,86.

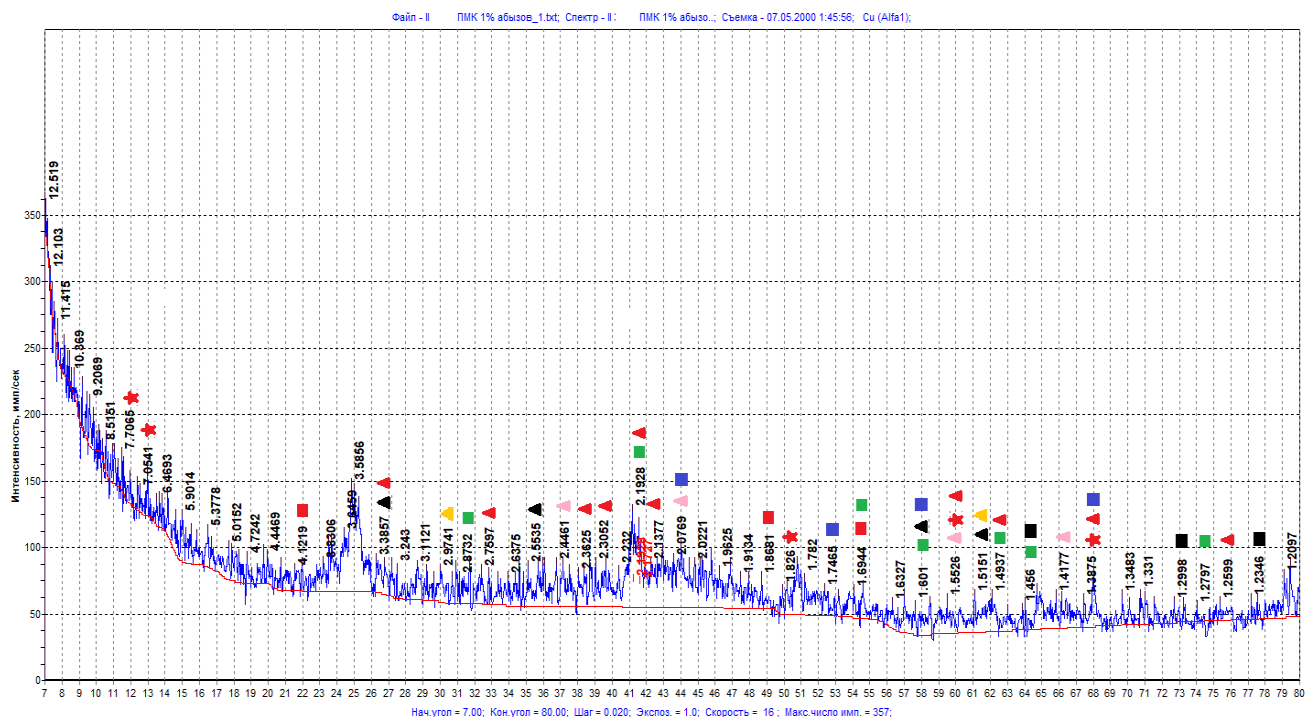


Рисунок 22 – Рентгенограмма с добавкой ПМК-75 в кол-ве 1 % после термообработки при температуре 800 °С

После обжига при температуре 800 °С, мы наблюдаем присутствие корунда Al_2O_3 в большом количестве – пики на рентгенограмме 2,07, 1,74, 1,60, 1,38; также наблюдается содержание глинозема SiO_2 – отражения 4,12, 1,86, 1,69; содержание Cr_2O_3 – отражения 1,46, 1,30, 1,23; высокое содержание Fe_2O_3 – отражения 2,87, 2,19, 1,69, 1,60, 1,49, 1,45, 1,28. Также были найдены отражения алюмосиликатов таких как: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – отражения 3,38, 2,55, 1,60, 1,51; $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ – отражения 3,38, 2,76, 2,36, 2,30, 2,19, 2,13. Также были найдены соединения фосфатов алюминия, кальция и магния: $AlPO_4$ – отражения 7,70, 7,05, 1,82, 1,55, 1,38, а также присутствуют фосфаты сложной формы обнаружить которые нам не удалось; $Al_2O_3 \cdot MgO$ – отражения 2,44, 2,07, 1,55, 1,41,

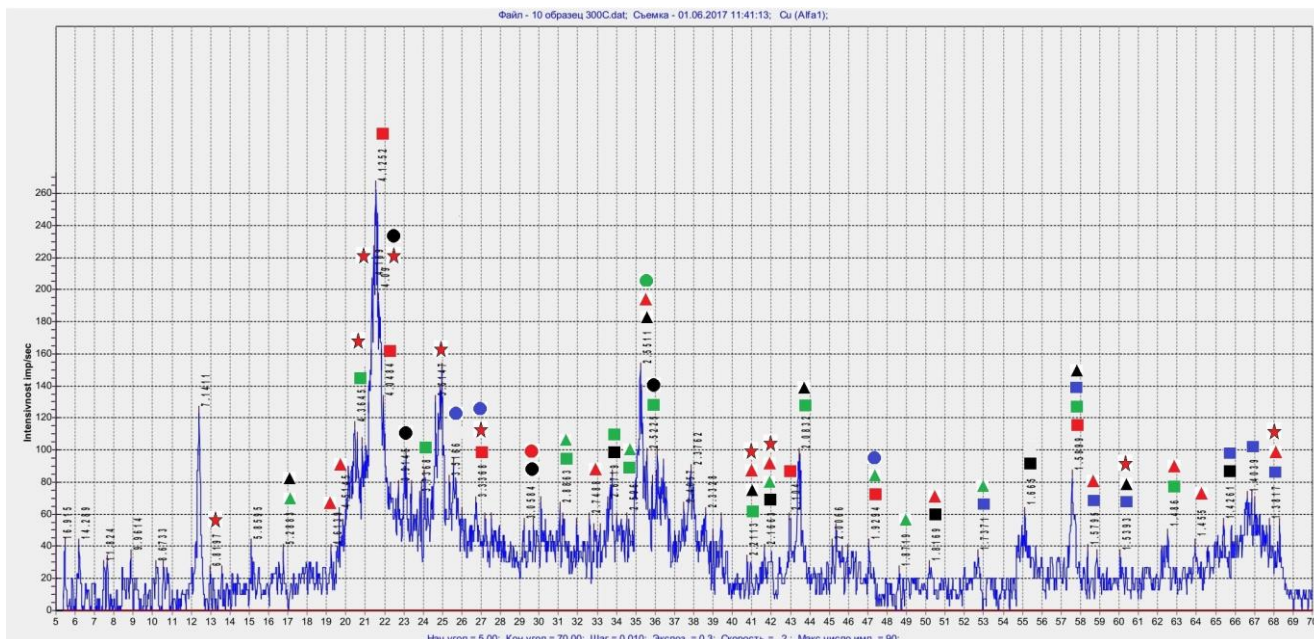


Рисунок 23 – Рентгенограмма с добавкой ПМК-75 в кол-ве 2 % после термообработки при температуре 300 °С

После обжига при температуре 300 °С, мы наблюдаем присутствие корунда Al_2O_3 в большом количестве – пики на рентгенограмме 1,73, 1,59, 1,57, 1,53, 1,42, 1,40, 1,38; также наблюдается высокое содержание глинозема SiO_2 – отражения 4,12, 4,04, 3,33, 2,10, 1,92, 1,59; высокое содержание Cr_2O_3 – отражения 2,87, 2,16, 1,81, 1,66, 1,42; высокое содержание Fe_2O_3 – отражения 4,36, 3,73, 2,88, 2,87, 2,59, 2,52, 2,21, 2,08, 1,59, 1,48. Также были найдены отражения алюмосиликатов таких как: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – отражения 5,28, 2,55, 2,21, 2,08, 1,59; $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ – отражения 4,61, 4,51, 2,74, 2,55, 2,21, 2,16, 1,81, 1,57, 1,46, 1,45, 1,38. Были обнаружены соединения алюмофосфатов $AlPO_4$ – отражения 6,81, 4,36, 4,10, 4,09, 3,61, 2,21, 2,16, 1,53, 1,38. В виду того что температура обжига составляет 300 °С в связки еще остались водные соединения такие как: $AlPO_4 \cdot H_2O$ – отражения 4,09, 3,91, 3,05, 2,52; $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ – отражение 3,05; $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ – отражение 2,55; $AlPO_4(OH)_3$ – отражения 3,51; 3,33; 1,92. Исходя из химического состава компонентов связки были обнаружены отражения $Ca_3(PO_4)_2$ – 5,28, 2,88, 2,59, 2,16, 1,92, 1,87, 1,73.

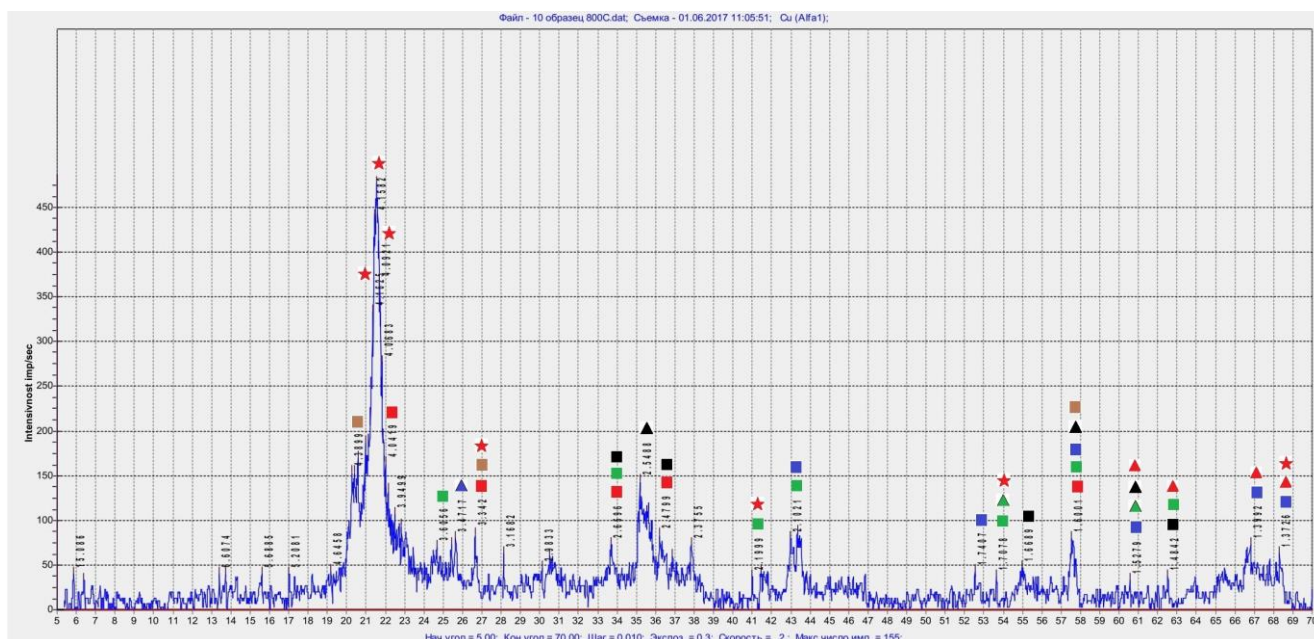


Рисунок 24 – Рентгенограмма с добавкой ПМК-75 в кол-ве 2 % после термообработки при температуре 800 °С

После обжига при температуре 800 °С, мы наблюдаем присутствие корунда Al_2O_3 в большом количестве – пики на рентгенограмме 2,10, 1,74, 1,60, 1,52, 1,39, 1,37; также наблюдается высокое содержание глинозема SiO_2 – отражения 4,04, 3,34, 2,65, 2,47, 1,60; содержание Cr_2O_3 – отражения 2,65, 2,47, 1,66, 1,48; высокое содержание Fe_2O_3 – отражения 4,36, 3,73, 2,88, 2,87, 2,59, 2,52, 2,21, 2,08, 1,59, 1,48. Также были найдены отражения алюмосиликатов таких как: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – отражения 2,54, 1,60, 1,52; $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ – отражения 1,52, 1,48, 1,39, 1,37. Также были найдены соединения фосфатов алюминия, кальция и магния: $AlPO_4$ – отражения 4,16, 4,15, 4,09, 3,34, 2,19, 1,70, 1,37; $Al(PO_3)_3$ – отражения 4,38, 3,34, 1,60; $Ca_3(PO_4)_2$ – отражения 1,70, 1,52; $Mg_3(PO_4)_2$ – отражение 3,47.

При обжиге 800 °С вся вода из связки удаляется, что приводит к образованию $Al(PO_3)_3$.

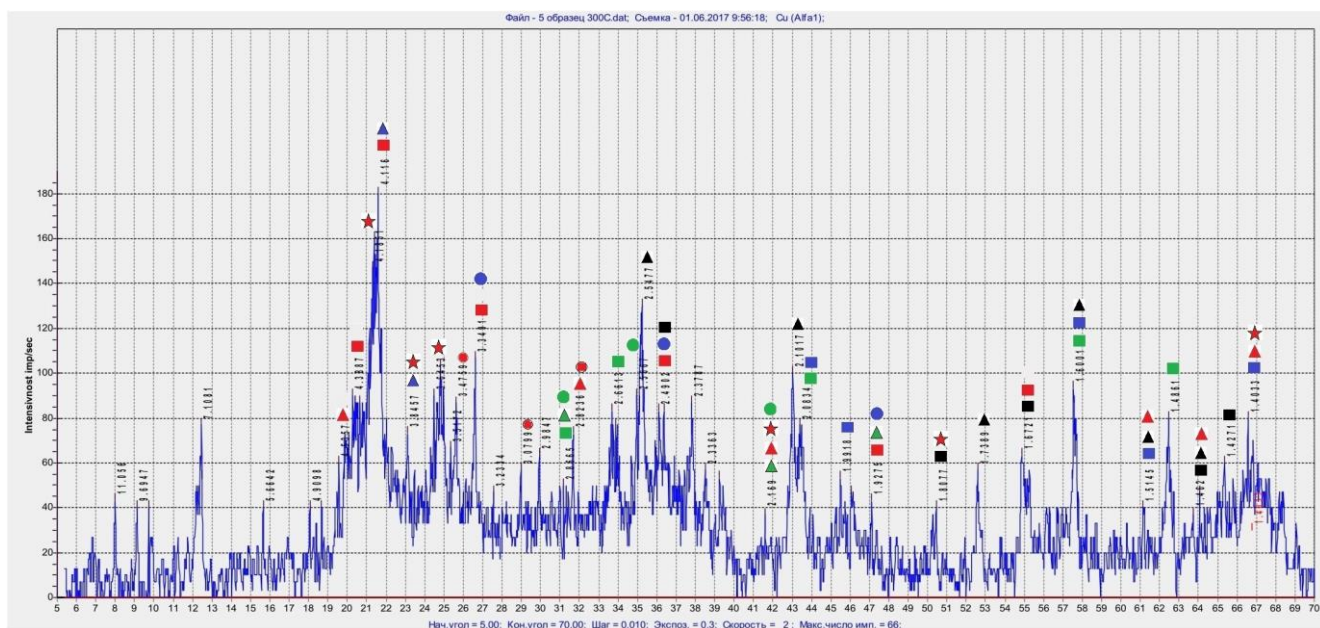


Рисунок 25 – Рентгенограмма с добавкой ПМК-75 в кол-ве 7 % после термообработки при температуре 300 °С

После обжига при температуре 300 °С, мы наблюдаем присутствие корунда Al_2O_3 в большом количестве – пики на рентгенограмме 2,08, 1,99, 1,60, 1,51, 1,40; также наблюдается высокое содержание глинозема SiO_2 – отражения 4,38, 4,11, 3,34, 2,49, 1,92, 1,67; высокое содержание Cr_2O_3 – отражения 2,49, 1,80, 1,67, 1,46, 1,42; высокое содержание Fe_2O_3 – отражения 2,86, 2,66, 2,08, 1,6, 1,48. Также были найдены отражения алюмосиликатов таких как: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – отражения 2,54, 2,10, 1,73, 1,51; $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ – отражения 4,53, 2,82, 2,16, 1,51, 1,46, 1,40. Были обнаружены соединения алюмофосфатов $AlPO_4$ – отражения 4,18, 3,84, 3,64, 2,16, 1,80, 1,40. В виду того что температура обжига составляет 300 °С в связки еще остались водные соединения такие как: $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ – отражение 3,47, 3,07, 2,82; $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ – отражение 2,86, 2,56, 2,16; $AlPO_4(OH)_3$ – отражения 3,34, 3,49, 1,92. Исходя из химического состава компоненты связки были обнаружены отражения $Ca_3(PO_4)_2$ – 2,86, 2,16, 1,92, а также $Mg_3(PO_4)_2$ – 4,11, 3,84.

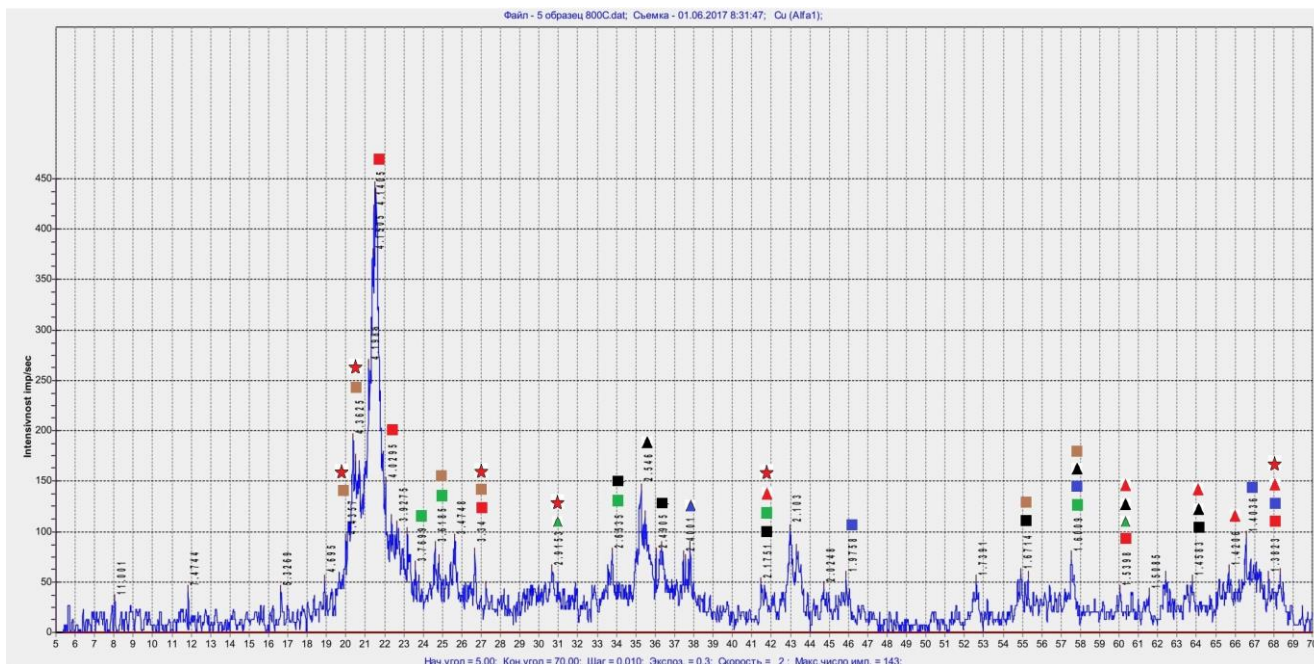


Рисунок 26 – Рентгенограмма с добавкой ПМК-75 в кол-ве 7 % после термообработки при температуре 300 °С

После обжига при температуре 800 °С, мы наблюдаем присутствие корунда Al_2O_3 в большом количестве – пики на рентгенограмме 1,97, 1,60, 1,40, 1,38; также наблюдается высокое содержание глинозема SiO_2 – отражения 4,14, 4,02, 3,34, 1,53, 1,38; содержание Cr_2O_3 – отражения 2,65, 2,49, 2,17, 1,67, 1,45; высокое содержание Fe_2O_3 – отражения 3,76, 3,61, 3,65, 2,17, 1,60. Также были найдены отражения алюмосиликатов таких как: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – отражения 2,54, 1,60, 1,53, 1,45; $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ – отражения 2,17, 1,53, 1,45, 1,42, 1,38. Также были найдены соединения фосфатов алюминия, кальция и магния: $AlPO_4$ – отражения 4,43, 4,36, 3,34, 2,91, 2,17, 1,38; $Al(PO_3)_3$ – отражения 4,43, 4,36, 3,61, 3,34, 1,67, 1,60; $Ca_3(PO_4)_2$ – отражения 2,91, 1,53; $Mg_3(PO_4)_2$ – отражение 2,40.

Изучив рентгенограммы огнеупорного клея с добавкой ПМК-75 в кол-ве 1, 3 и 7 % с температурами термообработки 300 °С и 800 °С можно сделать следующие выводы:

1. При температуре термообработки 300 °С в затворенном фосфатном клее основными соединениями являются оксиды алюминия, хрома, железа, кремния, а также алюмофосфаты как водные, так и безводные такие как $AlPO_4$, $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, $AlPO_4(OH)_3$, $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$, $AlPO_4(OH)_3$, $Al(H_2PO_4)_3$. Также были

найденны алюмосиликаты и фосфаты кальция и магния: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$.

2. При температуре термообработки $800\text{ }^\circ\text{C}$ в затворенном фосфатном клее основными соединениями являются оксиды алюминия, хрома, железа, кремния, а также безводные алюмофосфаты такие как AlPO_4 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Также были найдены алюмосиликаты и фосфаты кальция и магния: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$.

3. Все формирующиеся к температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ фосфаты при последующем нагреве перейдут преимущественно в высокотемпературные модификации тридимитового и кристоболитового типов, то есть состав обеспечивает высокую огнеупорность.

5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

5.1 Экономическая эффективность

Расчет себестоимости производства жаростойких клеев без добавок представлена в таблице 14.

Таблица 14 – Расчет себестоимости

Наименование компонентов	Стоимость		Расход на 25 кг смеси, кг	Цена на 25 кг продукта, руб.
	Руб/кг	Руб/т		
ИМ-2201	8,00	8000,00	10,50	84
Каолин	20,00	20000,00	2,60	52,0
ОФК	50,00	50000,00	11,90	595
ИТОГО				731

Компоненты клея входят в прямые денежные затраты и составляют 60 % или 731 руб., за 25 кг готовой смеси. Туда же начисляются общепроизводственные расходы – 26 % или 317 руб., общехозяйственные расходы – 3 % или 36,55 руб., и коммерческие и управленческие расходы – 11 % или 134,02 руб. Итоговая себестоимость будет равна 1218,57 рублей.

Расчет себестоимости производства жаростойких фосфатных клеев с применением ПМК-75 в количестве 1 % представлена в таблице 15.

Таблица 15 – Расчет себестоимости

Наименование компонентов	Стоимость		Расход на мешок (25 кг) смеси, кг	Цена на мешок (25 кг) продукта, руб.
	Руб./кг	Руб./т		
Катализатор отработанный ИМ-2201	8	8000	10,47	83,76
Каолин	20	20000	2,62	52,4
ПМК-75	10	10000	0,13	1,3
ОФК	50	50000	11,78	589
ИТОГО				726,46

Компоненты клея входят в прямые денежные затраты и составляют 60 % или 726,46 руб. за 25 кг. Туда же начисляются общепроизводственные расходы – 26 % или 314,8 руб., общехозяйственные расходы – 3 % или 36,32 руб. и коммерческие и управленческие расходы – 11 % или 133,18 руб. Итоговая себестоимость будет равна 1210,74 рублей.

Расчет себестоимости производства жаростойких фосфатных клеев с применением ПМК-75 в количестве 3 % представлена в таблице 16.

Таблица 16 – Расчет себестоимости

Наименование компонентов	Стоимость		Расход на мешок (25 кг) смеси, кг	Цена на мешок (25 кг) продукта, руб.
	Руб./кг	Руб./т		
Катализатор отработанный ИМ-2201	8	8000	10,37	82,96
Каолин	20	20000	2,59	51,8
ПМК-75	10	10000	0,39	3,9
ОФК	50	50000	11,65	582,5
ИТОГО				721,16

Компоненты клея входят в прямые денежные затраты составляют 60 % или 721,16 руб. за 25 кг. Туда же начисляются общепроизводственные расходы – 26 % или 312,5 руб., общехозяйственные расходы – 3 % или 36,06 руб. и коммерческие и управленческие расходы – 11 % или 132,21 руб. Итоговая себестоимость будет равна 1201,93 рублей.

Исходя из уже представленных цен на фосфатные клеи с добавкой ПМК-75 можно сделать вывод о том, что при увеличении количества добавки в растворе, себестоимость производства огнеупорного фосфатного клея будет уменьшаться, в связи с низкой стоимостью добавки.

Расчет себестоимости производства жаростойких фосфатных клеев с применением ПМК-75 в количестве 2 % представлена в таблице 17.

Таблица 17 – Калькуляция себестоимости

Наименование компонентов	Стоимость		Расход на мешок (25 кг) смеси, кг	Цена на мешок (25 кг) продукта, руб.
	Руб./кг	Руб./т		
Катализатор отработанный ИМ-2201	8	8000	10,42	83,36
Каолин	20	20000	2,6	52
ПМК-75	10	10000	0,26	2,6
ОФК	50	50000	11,72	586
ИТОГО				723,96

Компоненты клея входят в прямые денежные затраты и составляют 60 % или 723,96 руб. за 25 кг. Туда же начисляются общепроизводственные расходы – 26 % или 313,71 руб., общехозяйственные расходы – 3 % или 36,21 руб. и коммерческие и управленческие расходы – 11 % или 132,72 руб. Итоговая себестоимость будет равна 1206,6 рублей.

Расчет себестоимости производства жаростойких фосфатных клеев с применением ПМК-75 в количестве 7 % представлена в таблице 18.

Таблица 18 – Расчет себестоимости

Наименование компонентов	Стоимость		Расход на мешок (25 кг) смеси, кг	Цена на мешок (25 кг) продукта, руб.
	Руб./кг	Руб./т		
Катализатор отработанный ИМ-2201	8	8000	10,15	81,2
Каолин	20	20000	2,54	50,8
ПМК-75	10	10000	0,89	8,9
ОФК	50	50000	11,42	571
ИТОГО				711,9

Компоненты клея входят в прямые денежные затраты и составляют 60 % или 711,9 руб. за 25 кг. Туда же начисляются общепроизводственные расходы – 26 % или 308,49 руб., общехозяйственные расходы – 3 % или 35,59 руб. и

коммерческие и управленческие расходы – 11 % или 130,51 руб. Итоговая себестоимость будет равна 1186,5 рублей.

Расчет себестоимости производства жаростойких фосфатных клеев с применением ПМК-75 в количестве 10 % представлена в таблице 19.

Таблица 19 – Расчет себестоимости

Наименование компонентов	Стоимость		Расход на мешок (25 кг) смеси, кг	Цена на мешок (25 кг) продукта, руб.
	Руб./кг	Руб./т		
Катализатор отработанный ИМ-2201	8	8000	10	80
Каолин	20	20000	2,5	50
ПМК-75	10	10000	1,25	12,5
ОФК	50	50000	11,25	562,5
ИТОГО				705

Компоненты клея входят в прямые денежные затраты и составляют 60 % или 705 руб. за 25 кг. Туда же начисляются общепроизводственные расходы – 26 % или 305,5 руб., общехозяйственные расходы – 3 % или 35,25 руб. и коммерческие и управленческие расходы – 11 % или 129,25 руб. Итоговая себестоимость будет равна 1175 рублей.

Сводная таблица, в которой представлены фосфатные клеи с их итоговой себестоимостью, представлена таблицей 20.

Таблица 20 – Сводная таблица

Кол-во добавки	Стоимость 1 кг смеси, руб.	Стоимость 25 кг смеси, руб.
Без добавки	48,74	1218,57
1 % ПМК-75	48,43	1210,74
2 % ПМК-75	48,26	1206,6
3 % ПМК-75	48,07	1201,93
7 % ПМК-75	47,46	1186,5
10 % ПМК-75	47	1175

6 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В сфере жизнедеятельности человека любой его род занятий представляет собой потенциальную угрозу его жизни. Из дня в день над людьми, нависает потенциальная опасность, которая делится на следующие категории: естественная, зависящая от климатических и природных явления, связанная с изменением природных условий, зависящая от освещённости пространства вокруг человека; техногенные и антропогенные изменения, зависящие от экологической обстановки и рода деятельности. К техногенным опасностям можно отнести: выхлопные газы от автомобилей; испарения различных химических веществ; ненадежность используемого строения. К антропогенным опасностям можно отнести опасные условия труда при которых человек создает сам.

В Российской Федерации любая трудовая деятельность должна протекать в соответствии с Трудовым Кодексом. Трудовой кодекс должен гарантировать защиту прав и свобод человека при ведении трудовой деятельности, защиту прав и интересов как сотрудников, так и работодателей, а также организацию благоприятных условий труда.

К безопасным условиям труда относят условия, согласно которым любое воздействие на сотрудника либо полностью исключено, либо не превышает нормы, установленные в Трудовом Кодексе. Предельно допустимые значения воздействия на человека опасных факторов регламентируются в ГОСТах, СНИПах, Гигиенических нормативах и в других нормативных документах.

Выпускная квалификационная работа выполнялась на кафедре «Строительные материалы и изделия» Архитектурно-строительного института Южно-Уральского государственного университета – в цехе и одной из лабораторий, расположенных в корпусе.

Согласно ГОСТ 12.0.003 ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» при приготовлении фосфатных жаростойких клеев и

растворов и исследованию их свойств в лабораторных условиях, к опасным факторам можно отнести следующее: оборудование для исследования свойств клеев, запыленности и загазованность рабочего пространства, пожароопасность, воздействие на человека электрического тока при работе с оборудованием [16].

При приготовлении и исследовании фосфатного клея в лабораторных условиях были применены следующие приборы: сушильный шкаф, высокотемпературная печь, гидравлический пресс, виброистиратель [30].

6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

6.1.1 Микроклимат

Микроклиматом производственных помещений называется климат непосредственно в рабочей зоне, который оказывает влияние на человека показателями влажности, температуры и скорости движения воздуха.

Согласно СанПиН 2.2.4.548 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений» были введены нормы параметров микроклимата в рабочей зоне: температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха.

Рабочая зона при проведении испытаний фосфатных клеев удовлетворяет условия установленным в СанПиН 2.2.4.548. Температура воздуха в зимнее время поддерживается отопляемыми батареями, а также источником тепловыделений служат сушильный шкаф и высокотемпературная печь [19].

Согласно ГОСТ 12.1.005 ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Этим документом установлены оптимальные и допустимые величины температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха [18].

Приготовление и исследования фосфатных клеев можно отнести к легкой категории. Оптимальные параметры микроклимата рабочей зоны приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Оптимальные параметры микроклимата рабочей зоны

Категория деятельности	Период Года	Т °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
			оптимальная, не более	оптимальная, не более
Легкая 1б	Холодный	22...24	40...60	0,1
	Теплый	23...25	40...60	0,1...0,3

Параметры изменения температуры воздуха рабочей зоне в течении рабочего дня должны удовлетворять таблице 21, а изменения температуры окружающего воздуха за смену не должно превышать двух градусов [19].

6.1.2 Повышенный уровень шума

Повышенный уровень шума образуется в связи с работой применяемого в производстве оборудования, особенно если работа оборудование связана с трением, вибрацией или соударение внутренних элементов. Уровень шума производственного оборудования может увеличиваться в связи со сроком эксплуатации.

Повышенный уровень шума влияет на организм человека, что приводит к ранней утомляемости и снижает коэффициент полезного действия сотрудника в период рабочей деятельности. Постоянно повышенный уровень шума может привести к полной или частичной глухоте. Также повышенный уровень шума оказывает негативное влияние на внутренние органы сотрудника и его психологическое состояние, могут появляться: головные боли, проблемы с координацией, снижение работоспособности, нарушения сна, несобранность, падает качество изготавливаемой продукции, различные опасные ситуации и несчастные случаи. При производстве фосфатного клея повышенным не постоянным источником шума может быть оборудование, такое как: виброистиратель, виброплощадка и гидравлический пресса.

Для установления допустимого уровня шума в рабочем помещении был введен нормативный документ СН 2.2.4/1.8.562–96 «Шум на рабочих местах, в

помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки» согласно, которому устанавливается предельный допустимый уровень шума, благодаря которому исключено повреждение слухового органа [21]. Предельно допустимые уровни шума в рабочей зоне в зависимости от категорий тяжести и напряженности трудового процесса приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Предельно допустимые уровни шума в рабочей зоне (дБ).

Категория напряженности трудового процесса	Категория тяжести трудового процесса		
	Легкая физическая нагрузка	Средняя физическая нагрузка	Тяжелый труд I степени
Напряженность легкой степени	80	80	75
Напряженность средней степени	70	70	65
Напряженный труд I степени	60	60	-

Согласно ГОСТ 12.4.011 «Средства защиты работающих. Общие требования и классификация» для уменьшения уровня шума оборудования используют различные смазки и прокладки, если габариты оборудования велики используют различные шумопоглощающие экраны. Для индивидуальной защиты используются ушные вкладыши или наушники.

6.1.3 Электробезопасность

При работе с любыми электрическими приборами нужно соблюдать электробезопасность согласно ГОСТ 12.1.019–79 «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты». Для производства фосфатного клея применяется оборудование, работающее под напряжением 380 В, такое как гидравлический пресс, оборудования для испытания прочности образцов, высокотемпературная печь. Для предотвращения контакта с оголенными

проводами используют изоляцию проводов, также устанавливают заземление на каждом оборудовании и установка предохранителей.

Во избежании внештатных ситуаций осуществляют регулярную проверку оборудования перед использованием. Для того чтобы иметь возможности пользования данным оборудованием необходимо внимательно изучить инструкцию по технике безопасности, а также расписаться в журнале об ознакомлении с работой устройства [11].

Электробезопасность в лаборатории обеспечивается конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты, организационными и техническими мероприятиями.

Для индивидуальной защиты сотрудника от воздействия на него электрического тока должны быть соблюдены меры безопасности:

- все электроустановки согласно ГОСТ 12.1.1.030–81 «Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление» должны быть заземлены, при помощи медного провода площадь сечения, которого должна быть не менее 12 (мм²) [13]. Медный провод должен быть при соединен с помощью хамута из латуни или меди;

- согласно ГОСТ 12.1.019–79 «Электробезопасность. Общие требования» во избежание контакта с проводами, все провода должны быть скрыты внутри оборудования;

- должен быть регулярный контроль проводов установки во избежание повреждения изоляции провода [13].

Для исключения термических ожогов при контакте кожного покрова с электроприборами согласно ГОСТ 12. 1.038–82 ССБТ «Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжения прикосновения и токов» введен предельно допустимый уровень напряжения, возникающий при контакте с оборудованием [14]. Предельно допустимый уровень напряжения в зависимости от вида тока и режима работы приведен в таблице 23.

Таблица 23 – Предельно допустимые напряжения

Режим работы	Род тока					
	Переменный (50Гц)			Постоянный		
	U, В	I, мА	Продолжительность протекания тока	U, В	I, мА	Продолжительность протекания тока
Нормальный	2	0,3	< 10 мин	8	1	< 10 мин
Аварийный	36	6	> 1 сек	-	-	-

Поражения, возникающие при контакте с током принято разделять на три группы: электротравмы, электроудары и в совокупности.

Во время эксплуатации установки необходимо соблюдать общие правила электробезопасности:

- проводить визуальный осмотр оборудования перед включением;
- в случае обнаружения неисправность прибор включать в сеть запрещается;
- не прикасаться к заземлению и электрооборудованию прибора;
- при проведении мероприятий по осмотру или ремонту оборудования, прибор необходим выключить из сети.

6.1.4 Вредные вещества

К вредным веществам относят вещества способные нанести вред человеку, к таким вещества можно отнести пыль от используемых порошков, или испарения от используемых химических растворов. Вредные вещества могут попасть в организм человека через дыхательные пути и кожные покровы. В местах работы с большим содержанием пыли в воздухе, человек может получить поражение легких. Для защиты от вредных веществ согласно ГОСТ 12.4.011–89 «Средства защиты работающих. Общие требования и классификация» сотрудникам предприятий рекомендуется воспользоваться средствами

индивидуальной защиты, такими как респираторы различных уровней фильтрации в зависимости от вида деятельности [15].

Что касается производств строительных смесей и растворов регламентируется предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ согласно ГОСТ 12.1.005 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху санитарной зоны» [7].

В нашем случае производство фосфатных жаростойких смесей подходит к группе умеренно опасных веществ и относится к третьему классу опасности согласно ГОСТ 12.1.007 «Вредные вещества» [8].

ПДК и класс опасности вредных веществ, содержащихся в воздухе на рабочем месте приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Нормирование содержания вредных веществ на рабочем месте

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественно е агрегатное состояние в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
Добавка С-3	6,0	порошок	2	Пыль вызывает раздражение органов дыхания
Кислота ортофосфорная термическая	0,2	жидкость	2	При контакте с кожными покровами вызывает ожоги и воспаления. Пары кислоты негативно воздействуют на органы дыхания.

При работе с ОФК применяются индивидуальные средства защиты такие, как защитные костюмы, респираторы и защитная обувь. ОФК хорошо

смешивается с водой в любых количествах. ОФК не относится в горючим веществам, а также взрывобезопасна.

Для уменьшения концентрации пыли в воздухе применяется специальная система фильтрации, а также регулярная влажная уборка рабочего пространства.

6.1.5 Вибрация

В производстве строительных смесей основным источником возникновения вибрации является виброплощадка.

При работе оборудования вибрация появляется при контакте внутренних механизмов прибора друг с другом.

Повышенный уровень вибрации негативно сказывается на здоровье и психологическом состоянии человека таком, как появлении вибрационных болезней, при контакте с руками может понизить их чувствительность, а также вызывает головокружения.

Меры защиты от вибрации делятся на виды: технические, организационные, санитарно-гигиенические и лечебно-профилактические.

Для защиты от воздействия на человека применяются индивидуальные средства защиты такие, как специальные вибростойкие ботинки на толстой подошве, а также конструктивные методы защиты. Для того чтобы исключить передачу вибрации оборудования через основание, на котором оно расположено, применяется пружинные амортизаторы, на которые устанавливают прибор.

Согласно ГОСТ 12.1.012–90 ССБТ «Вибрационная безопасность. Общие требования» устанавливаются специальные нормативы для виброоборудования [10].

6.1.6 Освещение

Как и выше описанные факторы негативного воздействия на человека, освещенности рабочей зоны также является важной составляющей работы сотрудника. Плохая освещенности оказывает негативное влияние на здоровье и

психологическое состояние человека. Не достаточная или превышенная освещённость негативно сказывается на зрении, что может привести к его ухудшению и в дальнейшем к полной потере.

Правильный подбор освещенности помещения благоприятно сказывается на производительности труда сотрудников. ГОСТ 12.0.003 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» включает себя факторы, происходящие от плохого освещения, такие как:

- отсутствие или недостаток естественного света;
- недостаточная освещенность рабочей зоны;
- повышенная яркость света;
- пониженная контрастность;
- прямая и отраженная блескость;
- повышенная пульсация светового потока [5].

Выше перечисленные факторы оказывают негативное влияние на работника, что приводит к быстрой утомляемости, ухудшает качество выпускаемой продукции, а также может стать причиной несчастного случая.

Также уровень освещения устанавливается в зависимости от вида выполняемых работ. Для равномерного распределения света в рабочем пространстве в естественному освещению добавляют искусственное. Искусственное освещение не должно оказывать негативного влияния на человека, а также безопасной в использовании.

Нормы освещённости рабочего пространства устанавливаются согласно СНиП 23–05–95 «Естественное и искусственное освещение. Норма проектирования» [20]. Требования к освещению помещений приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Требования к освещению помещений

Характеристик а зрительной	Характеристик а фона	Подразряд зрительно	Искусственное освещение	Естественное освещение
-------------------------------	-------------------------	------------------------	----------------------------	---------------------------

работы		й работы	Освещение, лк		КЕО, %	
			При систем е комб. осв.	При систем е общ. осв	При комбин . осв.	При боков . осв.
Средней точности	Средний темный	б	500 500	200 200	4	1,5

В лаборатории в которой ведутся исследования фосфатных клеев имеется как искусственное, так и естественное освещение которое осуществляется через оконные проемы в стенах лаборатории.

6.1.7 Пожарная безопасность

Основными причинами пожаров могут быть неисправность электроустановок, конструктивные недостатки оборудования, несоблюдение мер безопасности.

Опасными факторами, воздействующими на людей и материальные ценности, согласно ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ «Пожарная безопасность. Общие требования» являются:

- пламя и искры;
- повышенная температура окружающей среды;
- токсичные продукты горения и термического разложения;
- дым;
- пониженная концентрация кислорода [6].

К вторичным проявлениям опасных факторов пожара, воздействующим на людей и материальные ценности, относятся:

- осколки, части разрушившихся аппаратов, агрегатов, установок, конструкций;
- электрический ток, возникший в результате выноса высокого напряжения на токопроводящие части конструкций, аппаратов, агрегатов;

– опасные факторы взрыва по ГОСТ 12.1.010, происшедшего вследствие пожара [9].

Для обеспечения пожарной безопасности на рабочем месте проводят ряд мероприятий, включающих в себя инструктаж, а также использования оборудования пожаротушения.

При работе с электроприборами необходимо соблюдать следующие правила:

– по завершению рабочего дня сотрудник должен привести свое рабочее место в порядок;

– все средства пожаротушения должны находиться в исправленном состоянии. Средства пожаротушения в виде огнетушителей порошкового или пенного типа устанавливают на высоту 1,5 м от уровня пола и на расстоянии не менее 1,2 м от края двери при ее открывании. После проверки все средств пожаротушения, размещенных в специальных шкафчиках красного цвета, шкафы опечатывают до следующей проверки или же до возникновения пожара;

– каждый день по завершению рабочего дня ответственный проверяет помещения отключается все рубильники и устраняет противопожарные недочеты.

Лаборатория, в которой проводятся исследования фосфатных клеев относится к категории В по пожарной безопасности.

В лаборатории имеются средства пожарной защиты такие как, огнетушитель и опечатанный шкаф в котором хранится пожарный кран.

Для обеспечения эвакуации установлены количество, размеры и соответствующее конструктивное исполнение эвакуационных путей и выходов.

Защита сотрудников обеспечивается наличием средств индивидуальной защиты от пожаров и наличием плана эвакуации расположенном на видном месте. На объекте обеспечено своевременное оповещение людей и сигнализации о пожаре в его начальной стадии техническими приборами.

При исследованиях на прочность образцов был использован гидравлический пресс.

Для безопасной работы с гидравлическим прессом необходимо соблюдать следующие правила:

- конструкция гидравлических прессов должна отвечать требованиям. Все детали пресса, находящиеся под давлением, необходимо подвергать постоянному осмотру, периодическим освидетельствованиям и испытаниям согласно Правилам устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов пара и горячей воды и Правилам устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденным Ростехнадзором;

- подвижная траверса пресса должна скользить по направляющим с минимальным зазором, не допуская перекоса;

- подвижная траверса не должна доходить до верхнего положения на 30–400 мм, для чего пресс должен быть оборудован конечным выключателем. На колоннах должны быть установлены специальные ограничители (или конечные выключатели) хода вниз;

- прессы должны быть снабжены устройством, предотвращающим самопроизвольное опускание подвижной траверсы;

- прессы должны быть снабжены устройствами для удержания подвижной траверсы в верхнем положении при выполнении ремонтных и наладочных работ;

- при исследовании на прочность образцов, при включенном оборудовании запрещено подставлять руки под движущиеся части.

Также при исследовании фосфатных клеев мы использовали сушильный шкаф и высокотемпературную печь, при работе с которыми нужно придерживаться следующих правил:

- дверца сушильного шкафа или же печи при закрытии должна плотно прилегать в основной части агрегата;

– сушильный шкаф и высокотемпературная печь должны иметь такую изоляцию стен и сводов, чтобы температура наружных поверхностей обеспечивалась в соответствии с требованиями;

– после окончания сушки или обжига образцов сотрудник должен воспользоваться средствами индивидуальной защиты, рукавицы и специальные щипцы, во избежание ожогов при извлечении образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировав данную работу можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны огнеупорные фосфатные клеи с температурой применения не менее 1700 °С, имеющие хороший срок хранения равный 2 месяцам.
2. Показано, что фосфатные клеи алюмо- и алюмохромового состава обладают повышенными огнеупорными свойствами.
3. Исследованы свойства материалов, входящих в состав клеевой композиции, установлено, что они обладают нужной дисперсностью и огнеупорностью.
4. Исследовано влияние добавки ПМК-75 на прочность при сдвиге разработанного фосфатного огнеупорного клея
5. Показано, что при добавке ПМК-75 клеевая смесь способна храниться в течении двух месяцев.
6. Исследовано влияние добавки ПМК-75 на саморазогрев клеевой композиции.
7. Изучены особенности изменения фазового состава в зависимости от температуры термообработки.
8. Изучены основные жаростойкие свойства клеев.
9. Показана экономическая эффективность разработанных фосфатных клеев.
10. При добавке ПМК-75 лучше образуются жидкие фосфаты Al и Mg, прочность клея повышается, а именно фосфатный клей становится более технологичным

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 20910–90. Бетоны жаростойкие. Технические условия. – Москва: Изд-во стандартов, 1990. – 19 с.
2. ГОСТ 1216–87. Порошок магнезиальный каустический. Технические условия,
3. ГОСТ 10678–76. Кислота ортофосфорная термическая. Технические условия,
4. ГОСТ 3226–93. Глины формовочные огнеупорные. – Москва: Изд-во стандартов, 1994. – 5 с.
5. ГОСТ 12.0.003–80. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – Москва: Изд-во стандартов, 2002. – 3 с.
6. ГОСТ 12.1.004–91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. – Москва: Изд-во стандартов, 1991. – 43 с.
7. ГОСТ 12.1.005–88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Москва: Изд-во стандартов, 1988. – 78 с.
8. ГОСТ 12.1.007–76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Москва: Изд-во стандартов, 1976. – 9 с.
9. ГОСТ 12.1.010–76. ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования.
10. ГОСТ 12.1.012–2004. ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования. – Москва: Стандартинформ, 2008.
11. ГОСТ 12.1.019–79. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защит.
12. ГОСТ 12.1.029–80. ССБТ. Средства и методы защиты от шума. Классификация.
13. ГОСТ 12.1.1.030–81. ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.
14. ГОСТ 12.1.038–82. ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.

15. ГОСТ 12.4.011–89. ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.
16. ГОСТ 26568–85. ССБТ. Вибрация. Методы средства виброзащиты. Классификация.
17. ТУ 2123–093–16810126–2004
18. ТУ 5729–089–00284530–00
19. СанПиН 2.2.4.548 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»
20. СНиП 23–05–95*. Естественное и искусственное освещение (с изменением №1). – Москва: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2003. – 6 с.
21. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. – Москва: Минздрав России, 1997.
22. Некрасов, К.Д. Жаростойкие бетоны: справ. пособие / К.Д. Некрасов. – Москва: Стройиздат, 1964. – 292 с.
23. Сычев, М.М. Твердение вяжущих веществ: справ. пособие / М.М. Сычев. – Ленинград: Стройиздат, 1974, – 80 с.
24. Копейкин, В.А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих: справ. пособие / В.А. Копейкин, В.С. Климентьева, Б.Л. Красный. – Москва: Изд-во Металлургия, 1986. – 104 с.
25. Копейкин, В.А. Фосфатные строительные материалы: сб. научных трудов / В.А. Копейкин. – Москва:, 1986. – 201 с.
26. Пащенко, А.А. Новые цементы: справ. пособие / А.А. Пащенко. – Киев: Изд-во Будівельник, 1978. – 218с.
27. Огнеупоры и их применение: справ. пособие: под ред. Я. Инамуры, – Москва: Изд-во Металлургия, 1984. – 446 с.
28. Огнеупоры и футеровки: справ. пособие: под ред. И.С. Кайнарского. – Москва: Изд-во Металлургия, 1976. – 416 с.

29. Огнеупоры для вакуумных металлургических агрегатов: справ. пособие / А.К. Карклит, В.А. Орлов, С.А. Суворов и др. – Москва: Изд-во Металлургия, 1982. – 144 с.
30. Откидач, В.В. Охрана труда в огнеупорном производстве: справ. пособие / В.В. Откидач, В.В. Вышинский. – Москва: Изд-во Металлургия, 1990. – 136 с.
31. Сычев, М.М. Неорганические клеи: учебное пособие / М.М. Сычев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Изд-во Химия, 1986. – 152 с.
32. Будников, П.П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках: учебное пособие / П.П. Будников, Л.Б. Хорошавин. – Москва: Изд-во Металлургия, 1971. – 192 с.
33. Абызов В.А., Ряховский Е.Н. Разработка и опыт применения огнеупорных клеев на фосфатном связующих / Огнеупоры и техническая керамика, 2007. – № 11. – С. 28-31.
34. Вилшкерст, Я.Я. Огнеупорные клеи на основе отработанного алюмохромового катализатора и фосфатных связующих: автореферат дис. ... кандидата техн. Наук / Я.Я. Вилшкерст. – Рига: Изд-во политех. Институт, 1988. – 174 с.
35. Некрасов К.Д. Опыт применения жаростойких бетонов// Строительная промышленность. - 1943. - С. 12-13.
36. Некрасов К.Д. Применение жаростойких бетонов и конструкций из них: Обзор. - М: ЦИПИС, 1973. - 38 с.
37. Некрасов К.Д., Масленикова М.Г. Легкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях. - М.: Стройиздат, 1982. - 152 с.
38. Технология изготовления жаростойких бетонов// Справочное пособие к СНиП. - М.: Стройиздат, 1991. - 65 с.
39. Некрасов К.Д. Состояние и перспективы развития научных исследований и применения жаростойких бетонов// Исследования в области жаростойкого бетона. - М.: Стройиздат, 1981. - С. 14-31.

40. Пирогов А.А. Воздушно-твердеющие высокоогнеупорные магнезиальные бетоны на периклазовом цементе// Жароупорные бетон и железобетон в строительстве. - Труды Всесоюзн. совещ. - М.: Госстройиздат, 1962. - С. 56-66.
41. Дудеров Г.Н., Рыжиков В.И. О применении фосфатов алюминия в качестве связки для высокоогнеупорных покрытий по металлу// Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. - М.: Промстройиздат, 1957. - Вып. 24. - С. 92-97.
42. Гаоду Л.Н., Кайпарский И.С. Высокоогнеупорные легковесы из двуокиси циркония и циркона// Огнеупоры, - 1964, №8. С. 380-382.
43. Маргулис О.М., Камспенкий А.Б. Применения фосфатов алюминия как связки для огнеупорных изделий и обмазок// Огнеупоры. - 1964, №7. - С. 329.
44. Салманов Г.Д., Гулячева В.Ф., Александрова Г.Н. Некоторые исследования высокоогнеупорного бетона на алюмофосфатной связке// Жаростойкие бетоны. - М.: Стройиздат, 1964. - С. 72-103.
45. Копейкин В.А. Фосфатные строительные материалы// Исследования в области фосфатных строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1985. - С. 5-27.
46. Вилшкерст, Я.Я. Огнеупорные клеи на основе отработанного алюмохромового катализатора и фосфатных связующих: автореферат дис. кандидата техн. наук / Я.Я. Вилшкерст. - Рига: Изд-во политех. институт, 1988. - 14 с.
47. W. D. Kingery. J. Am. Cer. Soc., vol. 33 (1950), №8, p. 239-250.
48. Жуков, В.В. Анализ современного состояния и перспективы производства и применения жаростойких бетонов и огнестойкость железобетонных конструкций // Легкие жаростойкие бетоны и огнестойкость железобетонных конструкций: тез. докл. коорд. совещания-семинара - Пенза, 1988. - С. 1-3.
49. ТУ 38.103544-89

50. ГОСТ 50587–93. Основные положения. Информация по обеспечению безопасности при производстве, применении, хранении, транспортировании, утилизации.