

ЖАРОСТОЙКИЕ ФОСФАТНЫЕ КЛЕИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

В.А. Абызов, В.В. Кононова

Разработаны жаростойкие фосфатные клеи, модифицированные добавками высокоглиноземистого цемента. Клеи отличаются высокой огнеупорностью (не менее 1700 °С). Приведены данные о влиянии добавок алюминатов кальция на свойства фосфатных клеев. Показано, что введение данных добавок улучшает прочностные показатели.

Ключевые слова: высокоглиноземистые промышленные отходы, фосфатный клей, жаростойкий клей, высокоглиноземистый цемент.

Одними из важнейших факторов, определяющих долговечность футеровки из штучных огнеупоров, являются свойства материала, скрепляющего ее. В настоящее время для этого используются мертели и огнеупорные растворы на основе различных связок – огнеупорной глины со спекающимися добавками, жидкого стекла, реже – высокоглиноземистого цемента и фосфатных связок. Мертели приобретают прочность постепенно, в процессе спекания, после сушки их прочность невелика. Использование фосфатных связок позволяет получить материалы, твердеющие в процессе сушки футеровки и приобретающие прочность при невысоких температурах [1–3].

Композиции на основе тонкомолотого глинозема и глиноземсодержащих отходов позволяют получить фосфатные клеи, наносимые тонким слоем и отличающиеся низкими температурами твердения. Однако формирование алюмофосфатов происходит в интервале 200–500 °С, для снижения температуры сушки целесообразно ввести добавки компонентов, обладающих повышенной активностью по отношению к ортофосфорной кислоте. Кроме того, с целью снижения себестоимости фосфатных клеев вместо технического глинозема можно использовать богатые Al_2O_3 отходы нефтехимического производства – отработанный алюмохромовый катализатор [5–8].

В качестве добавок можно использовать материалы, обеспечивающие формирование огнеупорных фосфатов при низких температурах – добавки на основе оксида магния, а также глиноземистого, алюмосиликатного, кальцийалюминатного состава [7].

Целью данной работы являлась разработка жаростойких фосфатных клеев с температурой применения до 1700 °С, модифицированных актив-

ными добавками на основе алюминатов кальция, обеспечивающими улучшенные физико-механические свойства.

Высокая стоимость фосфатных клеев обусловлена использованием дорогостоящих затворителей – фосфатных связок, а также стоимостью дисперсных огнеупорных наполнителей.

В качестве наполнителей обычно используют материалы глиноземистого состава (корунд, глинозем, технический глинозем). В данной работе применяли отходы нефтехимии – отработанный алюмохромовый катализатор, представляющий собой дисперсный продукт, богатый глиноземом, выпускаемый под маркой «диалюминия триоксид с примесью дихромтриоксида» по ТУ 2123-093-16810126-2004. Для повышения вязкости клеев вводили добавку – каолин (20 % по массе) производства ООО «Пласт-Рифей» (Челябинская область) по ТУ 5729-089-00284530-00. Оптимальное количество каолина было определено в ходе ранее проведенных работ [8].

С целью снижения себестоимости в качестве затворителя вместо фосфатных связок использовалась ортофосфорная кислота – 60%-ная термическая по ГОСТ 10678-76. Кислота данной концентрации обеспечивает наиболее высокие показатели термической стойкости [9].

Химический состав отходов нефтехимии по ТУ 2123-093-16810126-2004 приведен в табл. 1. Они содержат преимущественно α - Al_2O_3 , β -глинозем и оксид хрома. Физические свойства и огнеупорность использованных наполнителей показаны в табл. 2. Так как свойства отходов колеблются в определенных пределах, даны средние значения. Каолин взаимодействует с ОФК без применения нагрева, образуя устойчивые соединения (силикофосфаты) [10, 11].

Таблица 1

Химический состав наполнителей и добавок

Тонкомолотая добавка	Содержание, %							
	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O	п.п.п.
Отходы нефтехимии по ТУ 2123-093-16810126-2004	70–75	8–12	9–16	до 1,5	до 1	до 1,3	до 1,2	до 2
Каолин по ТУ 5729-089-00284530-00	41–43	55–57	–	до 0,04	до 0,19	до 0,7	до 0,7	до 1
Высокоглиноземистый цемент ВЦ-75	75–76	до 1,5	–	24–25	до 1	–	–	до 0,05

Для повышения прочностных свойств фосфатного клея, улучшения адгезии целесообразно в состав клеевой композиции ввести добавку, обеспечивающую формирование алюмофосфатов при нормальной температуре.

Так как глинозем и гидроксид алюминия с ОФК реагируют преимущественно при нагреве, в качестве добавки использовали высокоглиноземистый цемент ВЦ-75. Цемент содержит не менее 75 % глинозема, алюминаты кальция взаимодействуют с ОФК с умеренной экзотермией, без нагрева.

Таблица 2

Свойства исходных материалов

Материал	Насыпная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, см ² /г	Огнеупорность, °С
Отсевы носителя катализатора по ТУ 6-68-167-99	1000	до 2500	свыше 2000
Отходы нефтехимии по ТУ 2123-093-16810126-2004	1100	свыше 2100	свыше 1750
Высокоглиноземистый цемент ВЦ-75	1480	4200	1770

Удельная поверхность дисперсных наполнителей оценивалась по ГОСТ 23401-90, огнеупорность – по ГОСТ 4069-69, насыпная плотность – в соответствии с ГОСТ Р 56304-2014.

Текучесть жаростойких клеевых композиций определяли по вискозиметру Суттарда (ГОСТ 23789) в связи с необходимостью получения результатов, сопоставимых с ранее выполненными работами [8].

Адгезия клеев определялась по прочности при сдвиге образцов в виде склеенных образцов-пластинок размером 65×120×20 мм. Образцы получали выпиливанием пластин из шамотного кирпича марки ШБ-5 по ГОСТ 390-96.

Состав клея после сушки представлен преимущественно α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, Cr₂O₃, аморфными кислыми фосфатами алюминия и хрома, силикофосфатами.

В затвердевшем клее в процессе нагрева последовательно протекают сложные физико-химические процессы. Кристаллизация алюмофосфатов начинается при температуре 400 °С, в интервале от 500 до 800 °С формируется пирофосфат, а после 800 °С появляется метафосфат алюминия и ортофосфат алюминия (берлинит и кристобалит). При 900 °С появляются кристаллы гексагидрата ортофосфата хрома, переходящего после 1000 °С в α -CrPO₄. При дальнейшем нагревании AlPO₄ тридимитового типа переходит в AlPO₄ кристобалитового типа. Переход не приводит к снижению прочности. В окислительной и восстановительной среде при 1300 °С начинается диссоциация AlPO₄ на Al₂O₃ и P₂O₅, заметной эта диссоциация становится при 1500 °С. Разложение AlPO₄ не оказывает вредного влияния на механические свойства.

На рис. 1–3 представлено влияние добавки ВГЦ на температуру самонагрева клеевой композиции. Составы, в которых в качестве добавки

применяли высокоглиноземистый цемент, следующие: 80 % катализатора + 20 % каолина + 90 % ОФК + 3 %, 7 %, 10 % ВГЦ соответственно.

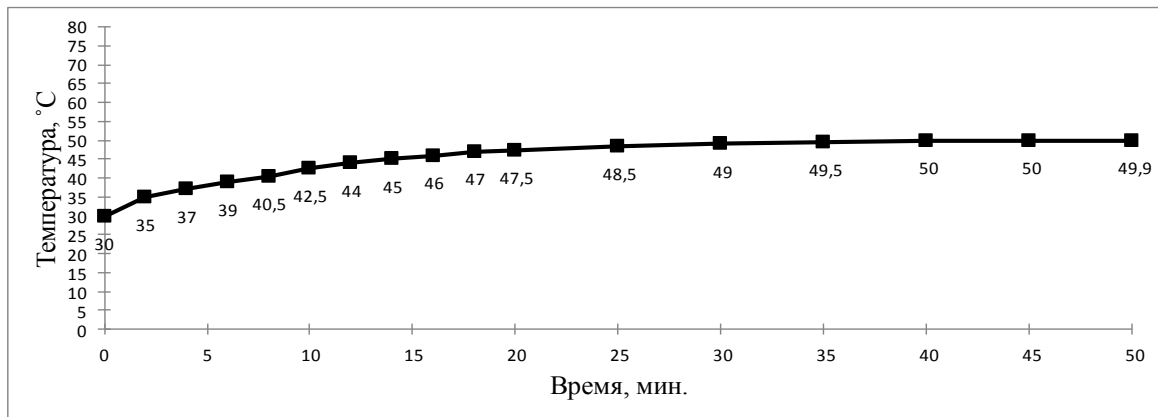


Рис. 1. Влияние добавки ВГЦ на температуру саморазогрева клеевой композиции (3 % ВГЦ)

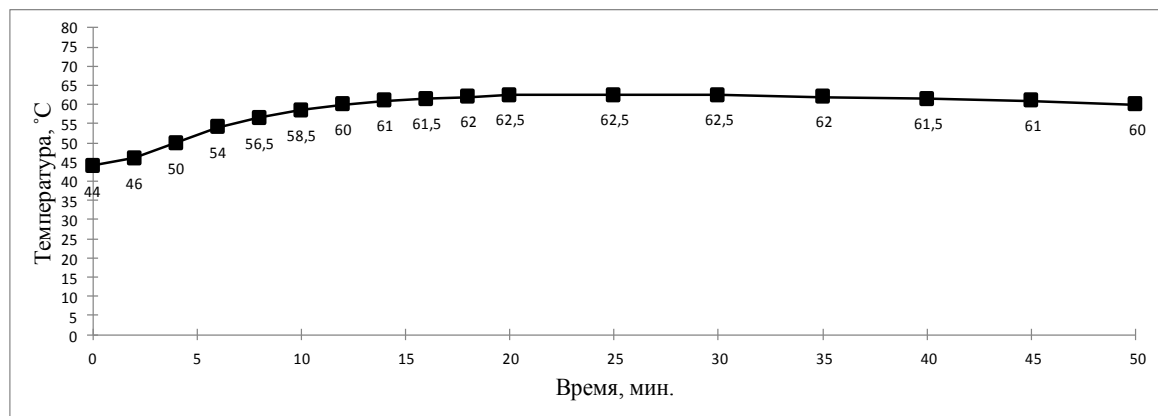


Рис. 2. Влияние добавки ВГЦ на температуру саморазогрева клеевой композиции (7 % ВГЦ)

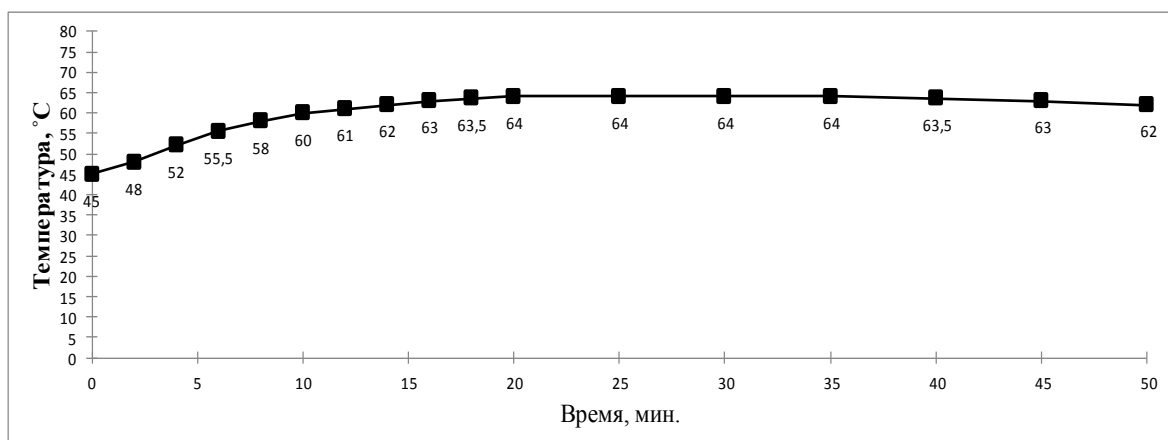


Рис. 3. Влияние добавки ВГЦ на температуру саморазогрева клеевой композиции (10 % ВГЦ)

По результатам исследования влияния добавки высокоглиноземистого цемента на температуру саморазогрева клеевой композиции можно сделать следующие выводы:

- при увеличении количества добавки происходит подъем температуры на протяжении всего длительного (до 50 мин) времени;
- при добавке в количестве 3 % наблюдается плавное повышение температуры до максимума без видимого на данном участке времени уменьшения температуры;
- диаграммы с 7 % и 10 % добавки практически схожи, отличие лишь в 2 °С. Исходя из этого добавка в виде 10 % экономически не выгодна.

Испытания проводились после сушки при 200 °С, после обжига при 300 °С, после обжига 600 °С и после обжига при 800 °С. После испытаний было найдено среднее арифметическое значение прочности на сдвиг при данной температуре. Полученные зависимости представлены на рис. 4.

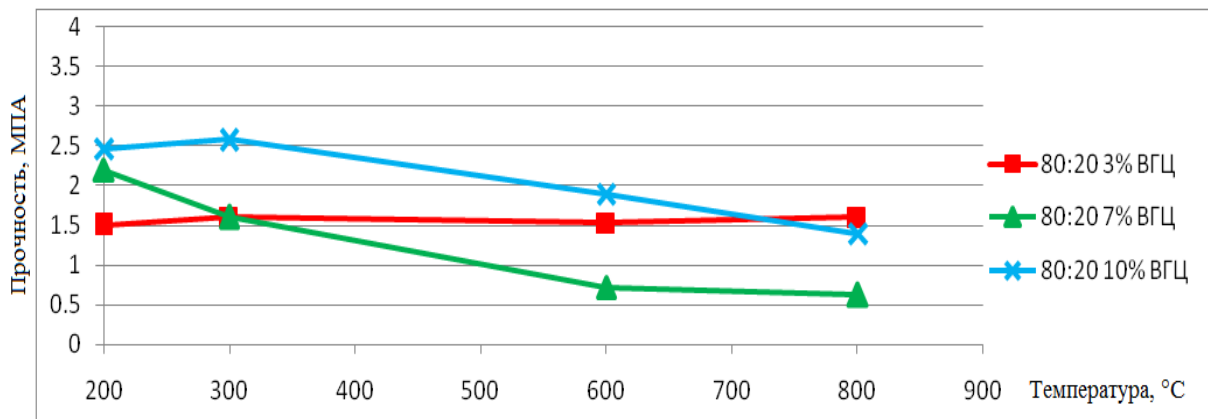


Рис. 4. Влияние температуры саморазогрева клеевой композиции на прочность при сдвиге

В ходе исследования влияния добавки ВГЦ на прочность при сжатии в зависимости от температуры клеевой композиции были сделаны выводы:

- при добавке ВГЦ 3 % прочность практически не изменена вплоть до максимальной температуры обжига;
- при добавке ВГЦ 7 % прочность образца при 200 °С стала максимальной, а при дальнейшем увеличении температуры стала стремительно падать;
- при добавке ВГЦ 10 % прочность с 200 до 300 °С незначительно увеличилась, а на отрезке 300–800 °С начала уменьшаться.

Свойства разработанного материала ОК 175 по ТУ 1526-002-53829862-2001 приведены в табл. 3. Показатели предела прочности при сдвиге даны для шамотных образцов. Прочностные показатели приведены на жидко-твердое отношение, равное 0,9.

Таблица 3

Свойства жаростойкого фосфатного клея

№	Показатель	Величина
1	Предел прочности при сдвиге после сушки при 300 °С, МПа, не менее	4
2	Предел прочности при сдвиге после обжига 1000 °С, МПа, не менее	3
3	Предел прочности при сдвиге после обжига при 1600 °С, МПа, не менее	6
4	Предел прочности при сжатии после сушки при 300 °С, МПа, не менее	25
5	Предел прочности при сжатии после обжига при 1000 °С, МПа, не менее	30
6	Огнеупорность, °С, не менее	1750
7	Температура применения, °С	1700

По составу клей представлен суспензией огнеупорного порошка в жидкой фосфатной связке сложного состава с преобладанием кислых фосфатов алюминия и хрома.

Готовый жидкий клей технологичен, может наноситься тонким слоем, хранится без изменения свойств в течение 6–8 недель. Разработанный фосфатный клей ОК 175 применяется при выполнении кладки из штучных огнеупоров, а также как вяжущее.

Опытные партии клея для выполнения футеровок были направлены в ЗАО «Баштепломонтаж» (г. Уфа).

Применение огнеупорного клея ОК 175 при выполнении футеровок нагревательных печей, а также туннельных керамической промышленности сокращает сроки проведения ремонта и существенно снижает объем ремонтных работ.

Заключение. Разработан жаростойкий фосфатный клей с температурой применения до 1700 °С. С целью повышения адгезионных свойств в клеевую композицию вводилась модифицирующая добавка алюминаткальцевого состава. Исследованы основные свойства фосфатного клея. Показано, что с увеличением количества модифицирующей добавки прочность при сдвиге увеличивается в широком диапазоне температур.

Библиографический список

1. Копейкин, В.С. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В.С. Копейкин, В.С. Климентьева, Б.Л. Красный. – М.: Металлургия, 1986. – 102 с.
2. Александрова, Г.Н. Жаростойкие бетоны на фосфатных связках (обзор) / Г.Н. Александрова. – М.: ЦИНИС, 1971. – 30 с.
3. Будников, П.П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П.П. Будников, Л.Б. Хорошавин. – М.: Металлургия, 1971. – 192 с.

4. Сычев, М.М. Неорганические клеи / М.М. Сычев. – Л.: Химия, 1974. – 158 с.
5. Жаростойкие бетоны с добавками отходов производства носителя катализатора дегидрирования углеводородов / А.Н. Абызов, В.А. Абызов, А.К. Абрамов и др. // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 84–85.
6. Unroasted thermal insulating refractory materials based on high-alumina cement and phosphate binders / A.N. Abyzov, V.M. Rytvin, V.A. Abyzov and all. // Refractories and Industrial Ceramics. – 2011. – № 52 (4). – Pp. 303–306.
7. Абызов, В.А. Выбор рациональных областей применения промышленных отходов в технологии жаростойкого бетона / В.А. Абызов // Вестник ЮУрГУ. Серия: «Строительство и архитектура». – 2008. – Вып. 7. – № 25(125). – С. 37–39.
8. Абызов, В.А. Разработка и опыт применения огнеупорных фосфатных клеев на основе высокоглиноземистых промышленных отходов / В.А. Абызов, Е.Н. Ряховский // Новые огнеупоры. – 2011. – № 3. – С. 73.
9. Влияние концентрации фосфорной кислоты на некоторые свойства тонкомолотых огнеупорных материалов / Л.Б. Хорошавин, П.Н. Дьячков, Б.В. Пономарев и др. // Огнеупоры. – 1968. – № 3. – С. 40–43.
10. Zemlyanoi, K.G. Dependence of properties of clay-phosphate binder on production technology / K.G. Zemlyanoi, V.A. Kamenskih // Refractories and industrial ceramics. – 2010. – № 3. – Pp. 206–209.
11. The $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ binary system: New data concerning the temperature of liquidus and the volatilization of phosphorus / R. Boigelot, Y. Graz, C. Bourgel and all. // Ceramics International. – 2015. – № 41. – Pp. 2353–2360.

[К содержанию](#)