

УДК 621.327

ФОСФАТНЫЕ ЖАРОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

В.А. Абызов, Н.Е. Посаднова

Приведены данные о результатах разработки и исследования фосфатных материалов – жаростойких клеев и ячеистых бетонов на связующем, полученном с использованием алюмосиликатных промышленных отходов. Физико-химическими методами исследования изучен состав отвержденного связующего. Определены состав отходов, основные свойства жаростойких клеев и жаростойких ячеистых бетонов. Установлено, что связующее на основе алюмосиликатных промышленных отходов (пыль с фильтров производства шамота) позволяет получать материалы, не уступающие фосфатным материалам на алюмофосфатной связке.

Ключевые слова: фосфатное связующее, промышленные отходы, жаростойкий газобетон, газобетон, фосфатный клей, жаростойкие свойства.

В весьма обширной номенклатуре жаростойких и огнеупорных материалов особое место занимают клеи и бетоны на фосфатных связках. Фосфатные связки, обладая высокими жаростойкими свойствами, повышенной термостойкостью, отсутствием существенного снижения прочности практически во всем интервале температур (от температуры сушки до температуры применения), позволяют получать наиболее эффективные материалы. Высокой температурой применения (до 1800 °С и более) обладают материалы на алюмофосфатном связующем (АФС). Однако технология данного связующего энергоемка и требует применения дорогостоящих глинозема или гидроксида алюминия [1–4]. Известно, что модифицированные алюмофосфатные связующие также отличаются высокими жаростойкими свойствами, незначительно уступая чистому АФС [5]. Снизить себестоимость алюмофосфатных материалов можно, применяя вместо глинозема различные глиноземистые и высокоглиноземистые промышленные отходы [6–9].

Известно, что глины способны взаимодействовать с ортофосфорной кислотой (ОФК) с образованием силикофосфатов, позволяя получить глинофосфатную связку [10–14]. Технология такой связки обычно подразумевает кипячение и последующее удаление непрореагировавших примесей (песчаные примеси) [12]. Глины, прошедшие обжиг при умеренных температурах, обладают повышенной химической активностью. В настоящей работе в качестве глинистого сырья была использована пыль с электрофильтров шамотного производства ООО «Мечел-Материалы» (г. Челябинск).

Целью данной работы являлась разработка жаростойких фосфатных клеев и жаростойкого ячеистого бетона на алюмосиликофосфатном связующем, полученном на основе алюмосиликатных промышленных отходов.

Для получения связки использовали ортофосфорную кислоту (термическую) по ГОСТ 10678-76, глину – каолин производства ООО «Пласт-Рифей» по ТУ 5729-089-00284530-00. При разработке клеев и жаростойкого бетона в качестве наполнителя – дисперсный отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201 по ТУ 38.103544-89 – отходы производства ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак) и шамотный порошок фракции 0–1 мм производства ООО «Мечел-Материалы». Отработанный катализатор содержит 70–75 % Al_2O_3 , до 14 % Cr_2O_3 и до 12 % SiO_2 , а также незначительные примеси оксидов железа и кальция. Он стабилен по составу. Отходы шамотного производства содержат 35–37 % Al_2O_3 , кремнезем и незначительные примеси оксидов железа, кальция, магния и щелочных.

Пыль с фильтров печей обжига шамота дисперсна (удельная поверхность около 600–700 cm^2/g) и не требует дополнительного измельчения. Она состоит из смеси обожженной и дегидратированной глины.

Основные физико-механические свойства использованных в работе материалов показаны в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства сырьевых компонентов

Наименование наполнителя	Насыпная плотность, kg/m^3	Удельная поверхность, cm^2/g	Огнеупорность, $^{\circ}C$
Отработанный катализатор	1150	3550...3650	свыше 1800
Отходы шамотного производства	1180	3750...3900	1670–1680
Шамот фракции 0–1 мм	1480	–	1670–1680

Было получено 0,5 и 1-замещенное алюмосиликофосфатное (АСФС) связующее. Связующее прозрачно, сохраняет стабильность при хранении в течение 10–12 мес.

На основе полученного связующего, отработанного катализатора и каолина были разработаны жаростойкие фосфатные клеи. В качестве фиксируемых параметров были приняты: концентрация ОФК (60 %) и расход каолина (20 %) – по результатам ранее проведенных исследований [15].

Расход отходов шамотного производства варьировался в интервале 15–30 %, жидко-твердое отношение (Ж/Т) – 0,7–1,1.

Фазовый состав полученных фосфатных клеев и влияние дисперсных добавок был изучен методом дифференциально-термического анализа.

Исследование состава клея методами рентгенофазового анализа и дериватографии показало, что при нагревании до температуры 60 °С удаляется адсорбционная вода, в интервале 60–120 °С – химически связанная, при 165–500 °С – вода из алюмофосфатов ($\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4(\text{OH})_3$). В интервале 500–595 °С наблюдается потеря воды из каолина, непрореагировавшего с ортофосфорной кислотой, с последующим формированием алюмофосфатов. В интервале температур 595–685 °С берлинит переходит в фосфотридимит. В целом, данные превращения характерны и для других видов модифицированных АФС и не сопровождаются ухудшением физико-механических свойств [5].

Фазовый состав после нагрева до 1400 °С, по данным рентгенофазового анализа, представлен высокоогнеупорными соединениями, преимущественно корундом, муллитом, AlPO_4 (фосфокристаллит). Свойства разработанных фосфатных клеев приведены ниже, в табл. 2.

Таблица 2
Основные свойства жаростойких клеев на АСФС

Нормируемый параметр	Величина
Срок хранения (без снижения подвижности)	2–3 мес.
Текучесть (по Суттарду)	20–26 см
Предел прочности при сдвиге по шамоту, МПа: – после сушки при 300°С; – после нагрева и выдержки при 1400 °С	1,3...3,0 4,5...6,0
Температура применения, °С	1650–1700

Одной из наиболее эффективных разновидностей жаростойких бетонов является ячеистый, используемый для тепловой изоляции вместо штучного огнеупора. На основе АСФС, шамоте с добавкой отработанного катализатора был разработан ячеистый жаростойкий бетон.

При разработке ячеистого бетона в качестве газообразователя была использована пудра алюминиевая ПАП-1 по ГОСТ 5494-95.

На шамотном заполнителе был получен газобетон со средней плотностью 500–700 кг/м³ и температурой применения 1400–1500 °С. Свойства разработанного бетона приведены в табл. 3.

Сравнение с ранее разработанными ячеистыми бетонами на фосфатных связующих показывает, что газобетон не уступает по прочности и температуре применения бетону на основе алюмомагнийфосфатного и алюмофосфатного связующих [5, 9]. Объяснить это можно тем, что применение алюминиевой пудры повышает долю фосфатов алюминия в отвержденном вяжущем.

Таблица 3

Основные свойства жаростойкого ячеистого бетона на АСФС

№	Показатель	Средняя плотность после сушки, кг/м ³	
		500	700
1	Предел прочности при сжатии через 4 ч	1,6	2,8
2	Предел прочности после нагрева до температуры применения	2,3	3,7
3	Остаточная прочность после нагрева до 800°C, %	106	125
4	Термостойкость при 800°C, воздушные теплосмены	15	21
5	Температура применения	1400	1500

Заключение. По итогам проведенных исследований на основе отходов шамотного производства получено АСФС, применение которого позволило разработать жаростойкие фосфатные клеи с температурой применения до 1750 °С. На основе АСФС и шамотного заполнителя получен ячеистый жаростойкий бетон с температурой применения до 1500 °С. Показано, что конечными продуктами при нагревании клеев и ячеистого бетона до температуры применения являются высокоогнеупорные соединения (корунд, AlPO_4 тридимитовой и кристобалитовой форм).

Библиографический список

1. Копейкин, В.А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В.А Копейкин, В.С. Климетьева, Б.Л. Красный. – М.: Металлургия, 1986. – 104 с.
2. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий / С.Л. Голышко-Вольфсон, М.М. Сычев, Л.Г. Судакас и др. – Л.: Химия, 1968. – 192 с.
3. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы / Л.Г. Судакас. – СПб.: Квинтет, 2008. – 254 с.
4. Александрова, Г.Н. Жаростойкие бетоны на фосфатных связках / Г.Н. Александрова // Бетон и железобетон. – 1972. – № 10. – С. 24–25.
5. Abyzov, V.A. Lightweight refractory concrete based on aluminum-magnesium-phosphate binder / V.A. Abyzov // Elsevier Ltd: 2nd International Conference on Industrial Engineering, ICIE 2016. – 2016. – P. 1440–1445.
6. Абызов, В.А. Выбор рациональных областей применения промышленных отходов в технологии жаростойкого бетона / В.А. Абызов // Вестник ЮУрГУ. Серия: Строительство и архитектура. – 2008. – № 25 (125). – С. 37–39.
7. Хлыстов, А.И. Физико-химические основы применения фосфатных связок при ремонте футеровок тепловых агрегатов / А.И. Хлыстов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 3. – С. 41–44.

8. Хлыстов, А.И. Физико-химические основы применения фосфатных связующих в качестве модификатора огнеупорных футеровочных материалов / А.И. Хлыстов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 1. – С. 36–37.
9. Abyzov, V. Refractory concretes with additives of fine-milled high-alumina industrial waste / V. Abyzov, V. Kononova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – 451. – 012040.
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. – P. 206–209.
11. Пат. 2257359 РФ, МПК⁷ С 04 В 28/34. Глинистофосфатный материал / Л.Б. Сватовская, Н.И. Якимова, Е.И. Макарова, М.Н. Латутова, Е.А. Дзираева, Е.В. Крюкова. – № 2004106816/03; заявл. 09.03.2004; опубл. 27.07.2005, Бюл. № 5. – 3 с.
12. Замятин, С.Р. Шамотный бетон на фосфатной связке: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск: ВостИО, 1969. – 26 с.
13. Sahnoun Rym Dhouib. Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder / Rym Dhouib Sahnoun, Jamel Bouaziz // Ceramics International. – 2012. – № 38. – P. 1–7.
14. 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, et al. // Ceramics International. – 2015. – № 41. – P. 2353–23607.
15. Абызов, В.А. Жаростойкие фосфатные клеи на основе высокоглиноземистых промышленных отходов / В.А. Абызов, Н.Е. Посаднова // XV Международный конгресс сталеплавильщиков. – М.: МИСИС, 2018. – С. – 473–476.

[К содержанию](#)