

УДК 666.7

БЕЗОБЖИГОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО ОГНЕУПОРА НА ШТУЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ НА ФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ

© С.А. Лыщик¹, К.А. Логвина², канд. техн. наук Н.М. Шалухо²,
д-р техн. наук М.И. Кузьменков²

¹ОАО «Леверекс Интернешнл», г. Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет (БГТУ),
г. Минск, Республика Беларусь

Приведено обоснование целесообразности переработки отработанных штучных огнеупорных изделий холодного твердения. Обосновано использование для изготовления из огнеупорного лома штучных огнеупоров на фосфатной связке, в качестве которой использовалась термическая фосфорная кислота. Приведены результаты лабораторных испытаний образцов огнеупорных материалов с различным содержанием фосфатной связки и гранулометрическим составом порошковой части, а также оптимальные параметры процесса их получения.

Ключевые слова: огнеупоры, фосфорная кислота, периклаз, периклазохромитовый огнеупор.

The substantiation of expediency of processing of the fulfilled piece refractory products of cold hardening is resulted. The use for production of refractory pieces of refractories on a phosphate binder was used for the production of thermal phosphoric acid. The results of laboratory tests of samples of refractory materials with different contents of phosphate binder and granulometric composition of the powder part are presented, as well as optimal parameters of the process for their production.

Keywords: refractories, phosphoric acid, periclase, periclase chrome refractory.

Основными потребителями огнеупорных материалов в Республике Беларусь являются заводы по производству строительных материалов, металлургические, а также машиностроительные предприятия. Кампания печного агрегата зависит не только от огнеупорности футеровочных материалов, но и от термостойкости. Как правило, эти два важнейших эксплуатационных свойства редко удачно сочетаются в одном материале. Так, хромитопериклазовый и периклазохромитовый огнеупоры, используемые во вращающихся цементных печах, обладают высокой огнеупорностью (не менее 1750 °С), однако из-за низкой термостойкости (число термоциклов менее 3) срок службы футеровки не превышает одного года. В нагревательных печах на машиностроительных предприятиях срок службы шамотной футеровки также непродолжителен из-за низкой ее термостойкости. Все виды огнеупорных материалов, потребляемых в Республике

Беларусь, поступают по импорту в количестве примерно 10 тыс. т в год. Их стоимость находится в пределах 200—800 долл. США за 1 т.

В советские времена все предприятия, потребляющие указанные огнеупорные материалы, обязаны были после окончания службы в печных агрегатах отправлять их в виде лома на огнеупорные заводы России и Украины с целью вторичной переработки. В настоящее время такой сервис отсутствует. Пришедший в негодность огнеупорный материал печных агрегатов во время холодных ремонтов удаляется и, как правило, отправляется на полигоны для складирования твердых отходов. Во время холодного ремонта одного печного агрегата (например, вращающейся печи для производства цементного клинкера), замене подлежит примерно 600 т периклазохромитовых огнеупоров. Это вызывает дополнительные расходы предприятия на уплату налога за складиро-



Лыщик С.А.



Логвина К.А.



Шалухо Н.М.



Кузьменков М.И.

вание твердых отходов. Кроме того, отработанный огнеупор, содержащий оксиды хрома (в том числе шестивалентного), представляет собой экологическую опасность вследствие их экстрагирования из отходов и попадания в грунтовые воды.

Учитывая многотоннажность отработанных огнеупоров и вышеназванные проблемы, актуальным является решение этой проблемы путем их переработки на огнеупорные материалы, поскольку в Беларуси производство штучных огнеупоров не налажено ввиду отсутствия соответствующего сырья.

Наиболее ответственным компонентом в огнеупорных материалах является связующее — алюмосиликатное, жидкостекольное, фосфатное и др. Для создания огнеупорных материалов, характеризующихся высокой термостойкостью и температурой размягчения, в сравнении с другими связующими, используются фосфатные связки. Это обусловлено структурной особенностью твердения композитов на основе фосфатных связок, при котором оксиды соединены между собой водородной свя-

зью с образованием нежесткого мостика $O-H-O$, придающего «эластичность» материалу в процессе теплосмен [1, 2].

Наиболее перспективными изделиями являются прессованные огнеупоры, которые наряду с высокой прочностью характеризуются меньшими энергозатратами, поскольку для отверждения фосфатной связки используется отвердитель специального состава, что обеспечивает набор прочности без нагревания [3].

Реализация данной задачи помимо снижения импортных закупок огнеупорного материала и снижения экологической нагрузки, за счет ликвидации необходимости складирования хромосодержащего огнеупорного лома — создаст новые рабочие места.

На первом этапе работы был получен пробный продукт из отработанного огнеупора, прослужившего в течение восьми месяцев во вращающейся печи сухого способа производства цемента на ОАО «Белорусский цементный завод». Фракционные составы порошка получали на виброгрохоте марки AS200 (рис. 1).

Из гистограммы видно, что размер частиц дробленого огнеупорного лома лежит в широком диапазоне 0,08—4,0 мм. Такая granulometрия должна обеспечить хорошую плотность упаковки прессованных изделий.

На втором этапе устанавливали необходимое количество термической фосфорной кислоты 50 %-й концентрации. Выбор концентрации H_3PO_4 обусловлен тем, что ее повышение меняет направленность водородных связей. Для высоких концентраций наиболее характерны водородные связи между фосфорными анионами, а в разбавленных кислотах водородная связь «фосфорная группа — вода» прочнее, чем между собственными фосфатными группами. Считается, что пограничной в этом отношении является 50 %-ная концентрация фосфорной кислоты [4]. Дозировка кислоты составляла 5—15 мас. %. После перемешивания сухой части с раствором фосфорной кислоты в течение 1—2 мин смесь засыпали в цилиндрическую форму и проводили прессование под давлением 30 МПа (усиление прессы 58,88 кН, площадь сечения образца 1962,5 мм²).

Как видно из табл. 1, лучшими показателями прочности на сжатие обла-

Рис. 1. Фракционный состав пробы молотого огнеупорного лома

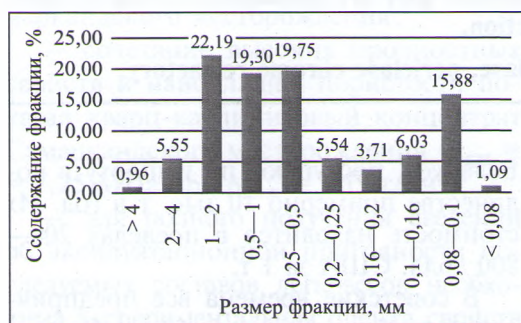


Таблица 1. Влияние количества раствора фосфорной кислоты на предел прочности образцов при сжатии

Номер п/п	Содержание P_2O_5 , мас. %	Содержание влаги в пресс-порошке, мас. %	Количество порошка, мас. %	Содержание 50 %-го раствора фосфорной кислоты, мас. %	Прочность на сжатие в возрасте 2 сут., МПа
1	1,72	2,38	45,12	4,76	—
2	2,17	3,0	44,53	6,0	34,1
3	2,54	3,50	44,05	7,0	>50
4	2,90	4,0	43,58	8,0	>50
5	3,29	4,55	43,06	9,09	>50
6	3,62	5,0	42,63	10,0	>50
7	3,98	5,50	42,16	11,0	34,2
8	4,72	6,52	41,19	13,04	—

дали образцы с содержанием 50 %-го раствора фосфорной кислоты от массы всей смеси в пределах 7,0—10,0 %.

Для изучения влияния размера зерен молотого огнеупорного лома на сроки твердения и изменение температуры смеси, при затворении ее 50 %-ным раствором фосфорной кислоты получали следующие составы: 13,5 г H_3PO_4 + + 136,5 г огнеупорного лома с размером зерен <0,088; 0,088—0,2; 0,2—0,5; 0,5—0,1; 1,0—2,0; и 2,0—3,0. После добавления раствора кислоты в смесь ее быстро перемешивали и начинали измерять температуру и время по секундомеру. Результаты испытаний приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что сильное влияние на разогрев смеси оказывает размер зерен молотого прериклазохромитового огнеупорного лома. Это связано с тем, что взаимодействие между MgO и H_3PO_4 зависит от скорости экзотермической реакции, которая, в свою очередь, напрямую связана с площадью поверхности реагентов, участвующих в этом гетерогенном процессе, а именно: чем тоньше фракция (<0,088 мм), тем выше температура, подводимая в течении первой минуты взаимодействия [5].

На следующем этапе исследовали влияние ферромагнитных явлений, проявляющихся при нагревании опытных образцов огнеупорных материалов в зависимости от температуры термообработки и содержания P_2O_5 в экстракционной фосфорной кислоте (рис. 3). Исследования проводились в диапазоне содержания связки 6—7 %, и концентрации связки (раствора фосфорной кислоты) была 40—60 %. Для этих целей готовили образцы путем распила сформованных кирпичей на кубики с размерами граней ≈ 40 мм и исследовали прочность на сжатие в возрасте 2 сут. при комнатной температуре, после обжига при 900, 1100 и 1300 °С.

Ход кривых на рис. 3 отчетливо свидетельствует, что увеличение температуры термообработки с 900 до 1300 °С ведет к снижению прочности вследствие деструктивных процессов, происходящих в образцах, что наглядно представлено на рис. 4 и 5.

Сложный характер кривой на рис. 5 связан с протеканием ряда физико-химических процессов. Образцы, приготовленные на разбавленной H_3PO_4

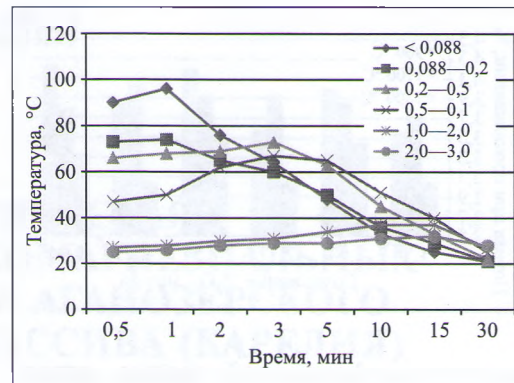


Рис. 2. Зависимость изменения температуры смеси в процессе твердения от гранулометрического состава порошка

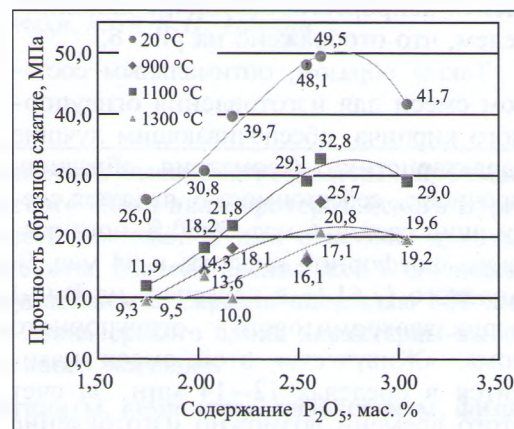


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие образцов, термообработанных при различных температурах, от количества P_2O_5

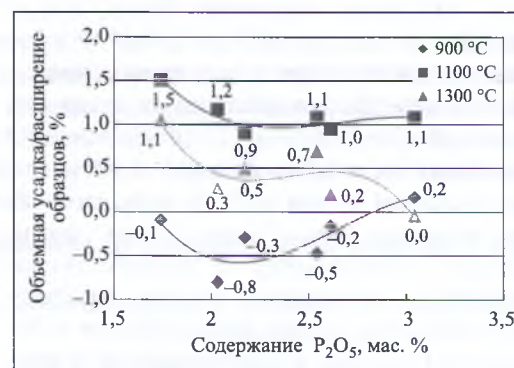


Рис. 4. Влияние содержания P_2O_5 на объемную усадку/расширение образцов

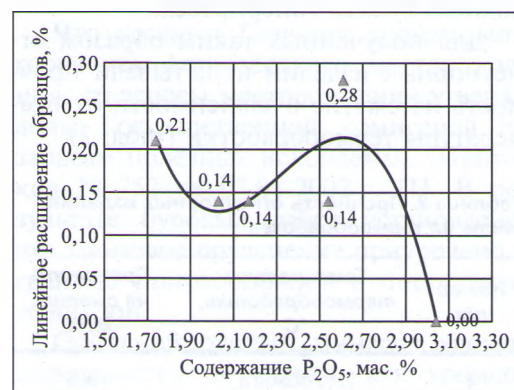
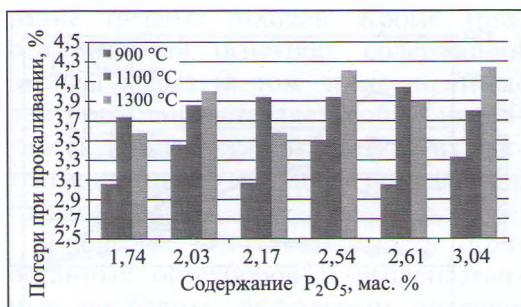


Рис. 5. Зависимость линейной усадки/расширения образцов от содержания P_2O_5

(с содержанием P_2O_5 в интервале от 1,71 до 2,61) из-за большого количества удаленной воды, привнесенной с кислотой, подвергались усадке. Повышенное содержание P_2O_5 в составе образцов приводит к потере некоторого

Рис. 6.
Зависимость количества потерь при прокаливании от содержания P_2O_5



количества фосфатной связки, оставшейся непрореагировавшей с наполнителем, что отобразено на рис. 6.

Таким образом, оптимальным составом смеси для изготовления огнеупорного кирпича, обеспечивающим лучшие характеристики (геометрия образцов, прочность, себестоимость), является следующий состав: 6 мас. % 60 %-ного раствора фосфорной кислоты и 94 мас. % молотого (2,61 % в пересчете на P_2O_5) периклазохромитового огнеупорного лома. «Живучесть» этой смеси находится в пределах 12–14 мин. За счет этого времени возможно изготовление 144–168 штук кирпичей. Объем смеси для замеса составит 0,55–0,64 м³. В промышленных условиях после замешивания смесь будет подаваться в расходный бункер гиперпресса, а в освободившийся объем вертикального смесителя загружаться новая партия молотого огнеупорного лома. Через 8 мин после начала прессования в вертикальный смеситель добавляется раствор фосфорной кислоты, смесь замешивается в течении 1–2 мин и перемещается в расходный бункер гиперпресса.

Для полученных таким образом огнеупорных изделий испытывали прочность на сжатие в зависимости от температуры термообработки (табл. 2).

Таблица 2. Прочность огнеупорных изделий после их термообработки

Номер п/п	Температура термообработки, °C	Прочность на сжатие, МПа
1	Без обжига	49,5
2	900	25,7
3	1100	32,8
4	1300	20,8

Из данной таблицы следует, что огнеупорное изделие холодного отверждения после термообработки в интервале 900–1300 °C теряет прочность в значительной мере в следствие структурных превращений, происходящих в них. Так при температуре примерно 900 °C вследствие аморфизации образовавшихся фосфатов наблюдается спад прочности до 20,7 МПа. В дальнейшем при повышении температуры до 1100 °C происходит их кристаллизация с образованием ортофосфатов магния, что обеспечивает рост прочности до 32,8 МПа. Дальнейшее увеличение температуры до 1300 °C сопровождается формированием кристаллической структуры с участием средних ортофосфатов и снижением прочности до 20,8 МПа. Снижение прочностных свойств у термообработанных огнеупорных изделий позволяет применять их в печных агрегатах.

Полученные результаты использованы при изготовлении экспериментальной партии изделий на ЧПУП «БелХимос».

При применении такого кирпича в печных агрегатах следует учитывать изменение его свойств в зависимости от температуры службы в печи.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности и целесообразности переработки отработанных огнеупоров на новые изделия с использованием фосфатной связки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Судакас Л.Г.* Фосфатные вяжущие системы / Л.Г. Судакас. — Санкт-Петербург: «Квинтет», 2008. — 260 с.
2. *Будников П.П.* Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П.П. Будников, Л.Б. Хорошавин. — М.: «Металлургия», 1971. — 192 с.
3. Бетоны жаростойкие. Технические условия: ГОСТ 20910–90. — Введ. 30.06.91. — М.: Межгосударственный стандарт: «Издательство стандартов», 1990. — 17 с.
4. Кислота ортофосфорная. Технические условия: ГОСТ 6552–80. Введ. 01.01.1982. — М.: Министерством химической промышленности СССР: ИПК «Издательство стандартов», 2003. — 10 с.
5. *Копейкин В.А.* Материалы на основе металлофосфатов / В.А. Копейкин, А.П. Петрова, И.Л. Рашкован. — М.: «Химия», 1976. — 200 с.