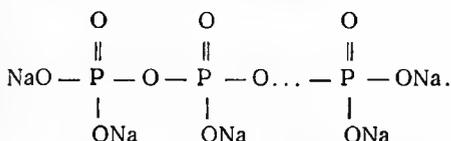


Влияние средней степени полимеризации стекловидного фосфата натрия на прочностные свойства магнезитовых масс

Ю. А. ПИРОГОВ, Л. А. БАБКИНА

(Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров),
М. И. КУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. Х. ЧЕРЧЕС
(Белорусский технологический институт)

Магнезитовые массы на фосфатной связке, образованной введением добавок стекловидного фосфата натрия $(\text{NaPO}_3)_n$, характеризуются высокими прочностными свойствами в интервале $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ [1, 2]. Как известно, стекловидный фосфат натрия (соль Грема) имеет цепное строение и состоит из смеси различных полифосфатов с общей формулой $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, где n может быть равно от 1 примерно до 10^6 [3]. Полифосфаты представляют собой неразветвленные цепи, образованные тетраэдрами PO_4 , связанными друг с другом атомами кислорода:



Степень полимеризации полифосфатов n равна числу атомов фосфора в цепи. Стекловидный фосфат натрия, представляя собой смесь различных полифосфатов, характеризуется средней степенью полимеризации. В настоящее время стекловидный фосфат натрия получают в периодических печах расплавлением при температуре выше 650°C мононатрийфосфата с добавками динатрийфосфата и последующим быстрым охлаждением плава. Готовый продукт содержит около 69,6% P_2O_5 ; степень полимеризации продукта зависит от состава исходного сырья, температуры плавления и скорости охлаждения плава [4]. При периодическом повторении процесса постоянство технологических параметров, как правило, не обеспечивается, вследствие чего разные партии стекловидного фосфата натрия, даже изготовленные на одном и том же предприятии, могут иметь различную среднюю степень полимеризации.

Авторы настоящей статьи исследовали влияние средней степени поли-

меризации стеклофосфата натрия, применяемого в качестве связующего, на предел прочности при сжатии магнезитовых масс. Исследования проводили с использованием порошка рекристаллизованного периклаза, содержащего 92,0% MgO . Зерновой состав порошка периклаза: 6% фракции крупнее 1 мм, 9% 1—0,5 мм и 35% мельче 0,088 мм. Испытывали стеклофосфаты со средней степенью полимеризации \bar{n} , равной 9, 13, 21, 24, 32, 39, 57 и 60, выпускаемые промышленностью, а также синтезированные в лабораторных условиях.

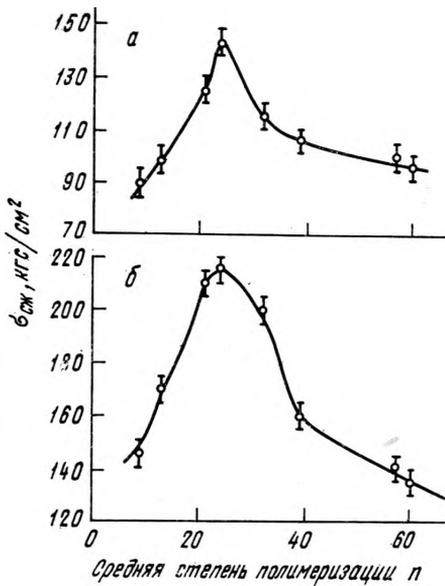
Стеклофосфаты синтезировали путем термической дегидратации смесей одно- и двухзамещенных фосфатов натрия марок ч. и ч. д. а. при 900°C в течение 4 ч с последующей закалкой на металлической плите. Количество NaH_2PO_4 в исходных смесях 96—100% (мол.).

Среднюю степень полимеризации стекловидных фосфатов определяли методом потенциометрического титрования концевых групп [5—7]. Титрование проводили 0,01-н. раствором NaOH с помощью рН-метра.

На термограммах исходных фосфатов наблюдается эндотермический эффект в интервале $110\text{--}120^\circ\text{C}$, который соответствует удалению адсорбционной воды, экзотермический эффект при $310\text{--}330^\circ\text{C}$, обусловленный кристаллизацией стеклофосфата, и эндотермический эффект в интервале $570\text{--}620^\circ\text{C}$, вызванный плавлением образцов.

Рентгеновский фазовый анализ¹ проб солей, термообработанных в течение 1 ч при температурах экзотермических эффектов, показал, что все они состояли из одной фазы — триметафосфата натрия. Это хорошо соответствует литературным данным [8, 9]. Средний показатель преломления

¹ Выполнен Б. Г. Алапиным.



Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ магнетитовой массы после обжига при 800° С от средней степени полимеризации n фосфатного связующего $(\text{NaPO}_3)_n$ при введении соли в массу водным раствором (а) и в виде тонкомолотого порошка (б)

триметафосфата натрия 1,478. Показатели преломления² стеклофосфатов как исходных, так и полученных при охлаждении расплавов находились в пределах 1,481—1,484.

Фосфатные соли вводили в шихты в виде тонкомолотых порошков (мельче 0,09 мм) и водных растворов 30 %-ной концентрации. В первом случае опытные композиции содержали 5 % (вес.) соли, во втором 4,3 % (вес.). Из опытных масс влажностью 10 % на копре формовали кубики с ребром 20 мм. Работа формования составляла 2,4 кг·м. Предел прочности при сжатии образцов определяли после обжига при 800° С* с выдержкой 2 ч.

Результаты показаны на рисунке.

Независимо от способа введения фосфатной соли (порошок или водный раствор) максимальный предел прочности при сжатии у исследованных масс получался при использовании стеклофосфата со средней степенью полимеризации $n = 24$. Массы, в которые фосфатные связующие вводили водными растворами, характеризовались большей прочностью.

² Определены В. Ю. Прокудиным.

* Магнетитовые массы на фосфатных связках обладают минимальной прочностью после обжига при 800° С [1, 2].

Например, при введении стеклофосфата со средней степенью полимеризации $n = 24$ водным раствором предел прочности при сжатии массы после обжига составлял 210—220 кгс/см², при введении этой же соли в виде порошка 138—148 кгс/см², что согласуется с данными более ранних исследований [10].

С повышением или понижением средней степени полимеризации фосфатных стекол прочность масс при сжатии уменьшалась, причем при введении фосфатных связующих водными растворами падение прочности происходило более интенсивно. Это, вероятно, можно объяснить особенностями гидролиза стеклофосфатов с большой длиной цепи.

Выводы

Установлена зависимость предела прочности при сжатии магнетитовых масс от средней степени полимеризации стекловидных фосфатных связок.

Из числа испытанных максимальным пределом прочности при сжатии после обжига при 800° С обладала масса с добавкой стекловидного фосфата натрия со средней степенью полимеризации, равной 24.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пирогов Ю. А., Фишерова А. И. — «Огнеупоры», 1969, № 11, с. 44—47, с ил.
2. Пирогов Ю. А., Болтянский А. В. — «Сб. научных трудов Украинского научно-исследовательского института огнеупоров», «Металлургия», 1971, вып. 14, с. 121—125.
3. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л., «Химия», 1970, с. 1073.
4. Реутович Л. Н., Фомина Е. А., Ротопина В. Я. — «Тр. Ленинградского научно-исследовательского и проектного института основной химической промышленности». Л., «Химия», 1971, вып. IV, с. 72—86.
5. Kiyoura R. a. o. Bull. Tokyo Inst. Technology, 1968, v. 84, № 31, p. 87—91.
6. Van Waser I. R., Griffith E. I., Cullough I. F. Analyt. Chem., 1954, v. 26, № 5, p. 1755—1758.
7. Кубасова Л. В., Александрова Г. Г., Пожарская Т. Д. Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата, «Наука», 1970, с. 37—41.
8. ASTM X-Ray Card. N. Y., 1962, № 11—648.
9. Cockbridge E. C., Thomas F. R. Analytical Chemistry, 1958, v. 33, № 6, p. 1101—1105.
10. Lyon I. E. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1966, v. 45, № 12, p. 1078—1082.