

ПРОИЗВОДСТВО

УДК 666.974.2

ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ОГНЕУПОРОВ И ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

© Д-р техн. наук М.И. Кузьменков, канд. техн. наук С.В. Плышевский, канд. техн. наук И.В. Бычек

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск



Кузьменков М.И.
заслуженный деятель
науки Республики
Беларусь, профессор,
зав. кафедрой
химической технологии
вяжущих материалов



Плышевский С.В.
доцент кафедры
химической технологии
вяжущих материалов



Бычек И.В.
ассистент кафедры
химии, технологии
электрохимических
производств
и материалов
электронной техники

На основе вторичных периклазохромитового и шамотных огнеупоров и поликатионного фосфатного связующего, синтезированного из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и золы от сжигания шлама кожевенного производства, разработан жаростойкий холодноотверждающийся бетон (ТУ РБ 100354659.045—2003) класса И 11, марки Т₂50 и с показателем огнеупорности ПК 125, рекомендованный для тепловых агрегатов, работающих в режиме жесткого термоциклирования. Отличительная особенность данного бетона — низкий спад прочности в интервале температур 200—900 °С.

В последнее время проблема утилизации вторичных огнеупоров, отслуживших в качестве футеровки тепловых установок, имеет важное значение не только для республики Беларусь, но и для других стран СНГ.

Ранее, до распада СССР, предприятия-потребители огнеупорной продукции обязаны были возвращать до 40 % огнеупорного лома на заводы-изготовители огнеупоров. За счет возврата вторичных огнеупоров достигалась большая экономия материальных и энергетических ресурсов.

В настоящее время эта система не работает. Даже не все потребители огнеупоров в России имеют возможность возврата огнеупорного лома.

Вторичные огнеупоры в результате не складываются, вывозятся в отвал, подвергаются несанкционированному захоронению в отработанных карьерах, создавая проблемы экологического характера, особенно при захоронении хромсодержащих огнеупоров.

В связи с этим актуальным является переработка их на жаростойкие бетоны. Причем в связи с ростом стоимости энергоресурсов технология переработки должна быть энергосберегающей. Жаростойкие бетоны должны отверждаться при низкой температуре или быть холодноотверждающимися.

Целью данной работы была разработка холодноотверждающихся жаростойких бетонов на основе вторичных огнеупоров и поликатионного фосфатного связующего.

Известно [1, 2], что применение фосфорной кислоты и алюмофосфатного (АФС) или алюмохромфосфатного (АХФС) связующих в холодноотверждающихся жаростойких бетонах связано с наличием значительного спада прочности в температурном интервале 200—900 °С.

Поэтому желательно получить жаростойкие холодноотверждающиеся бетоны с минимальным провалом прочности в указанном температурном интервале.

Одним из направлений по уменьшению спада прочности названных бетонов при первом нагреве может явиться использование поликатионных фосфатных связующих. Для их синтеза могут быть задействованы техногенные продукты, в частности гальванические шламы, многотоннажные хромсодержащие шламы нейтрализации стоков кожевенного производства и др. [3, 4].

В работе использовали вторичные шамотные и периклазохромитовые огнеупоры после службы во вращающихся печах обжига цементного клинкера.

По химическому составу они практически не отличались от исходных (первичных) огнеупоров (табл. 1).

Как известно [5], значительному изменению химического состава в процессе службы подвергается лишь контактная зона огнеупоров на глубину 3—15 мм, которая постоянно обновляется за счет эрозии. Контактный слой у шамотных огнеупоров обычно обедняется SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и обогащается CaO , Na_2O и K_2O , у периклазохромитовых — обедняется MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и обогащается CaO , SiO_2 , Na_2O и K_2O .

Из указанных вторичных огнеупоров получали как заполнители для жаростойких бетонов, так и цементы для холодноотверждающихся вяжущих композиций.

Из поликатионных фосфатных связующих (ПКФС) использовали хромсодержащее, которое было синтезировано нейтрализацией экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) золой от сжигания шламов кожевенного производства [6]. Связующее представляет собой суспензию зеленого цвета плотностью 1370—1400 кг/м³, вязкостью $1,98 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Жидкая часть ее содержит растворы свободной фосфорной кислоты и дигидрофосфатов кальция, хрома, алюминия, железа, натрия, магния. Химический состав жидкой части связующего, мас. %: P_2O_5 — 38—40; CaO — 2—3; Cr_2O_3 — 0,6—0,8; Al_2O_3 — 0,3—0,5; Fe_2O_3 — 0,1—0,2; Na_2O — 0,05—0,1; MgO — 0,02—0,05; H_2O — остальное.

Тонкодисперсная твердая взвесь, способная к оседанию, имеет бледно-зеленый цвет и количество ее в связующем не превышает 12 %. Фазовый состав ее представлен аморфными дигидрофосфатами указанных металлов с преобладанием дигидрофосфата кальция. Кроме того, в ней имеется примесь гипса и оксида кремния.

Полученное связующее является метастабильным. В нем после синтеза продолжают химические процессы, приводящие к стабилизации системы. Установлено, что в жидкой части связующего после хранения в течение года количество P_2O_5 уменьшается на 2 %.

Изучение физико-химических процессов холодного отверждения вяжущих композиций, бетонных масс и их физико-механических свойств проводили с применением комплекса современных методов исследований.

При разработке составов холодноотверждающихся вяжущих композиций с требуемыми сроками схватывания и

Таблица 1. Химический состав вторичных огнеупоров

Вторичный огнеупор	Содержание оксидов, мас. %							
	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O
Шамотный	0,5	0,9	2,4	38,2	54,6	—	2,3	1,1
Периклазохромитовый	74,1	2,3	5,2	3,4	4,8	10,2	—	—

Таблица 2. Свойства вяжущих композиций стандартной консистенции на основе ПКФС

Цемент	Содержание ПКФС, мас. %	Сроки схватывания, мин		Время затвердевания, мин
		начало	окончание	
Периклазохромитовый цемент, фракции, мм				
0—0,08	32,2	—	—	мгновенное
0,08—0,16	28,1	14	20	31
0,16—0,315	24,8	19	32	38
0,315—0,63	22,5	28	54	72
Смесь периклазохромитового и шамотного цемента фракции 0—0,08 мм при содержании периклазохромитового, мас. %				
50	24,2	6	9	11
40	23,7	8	11	13
30	23,1	15	22	25
20	23,1	75	85	90

твердения использовали известные способы снижения интенсивности взаимодействия в фосфатных вяжущих системах [7]. Свойства вяжущих композиций приведены в табл. 2.

Как видно в табл. 2, регулированием гранулометрического состава периклазохромитового цемента, а также соотношением в исходном цементе периклазохромитового и шамотного цемента получены вяжущие композиции с различными показателями сроков схватывания и твердения. *

Рентгенофазовым анализом (ДРОН-3 с излучением $\text{CuK}\alpha$) в вяжущей композиции, содержащей смесь цемента, после ее отверждения не обнаруживаются новых кристаллических фаз. Они представлены в основном соединениями, характерными для периклазохромита и шамота — MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, SiO_2 . Продукты взаимодействия в вяжущей системе являются аморфными. В них, как установлено методом ИК (SPEKORD-751R) (рис. 1), присутствует преимущественно

Рис. 1.
ИК-спектр вяжущей композиции, отвержденной в естественных условиях

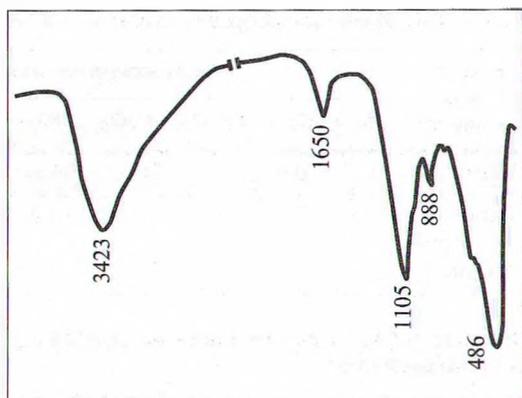
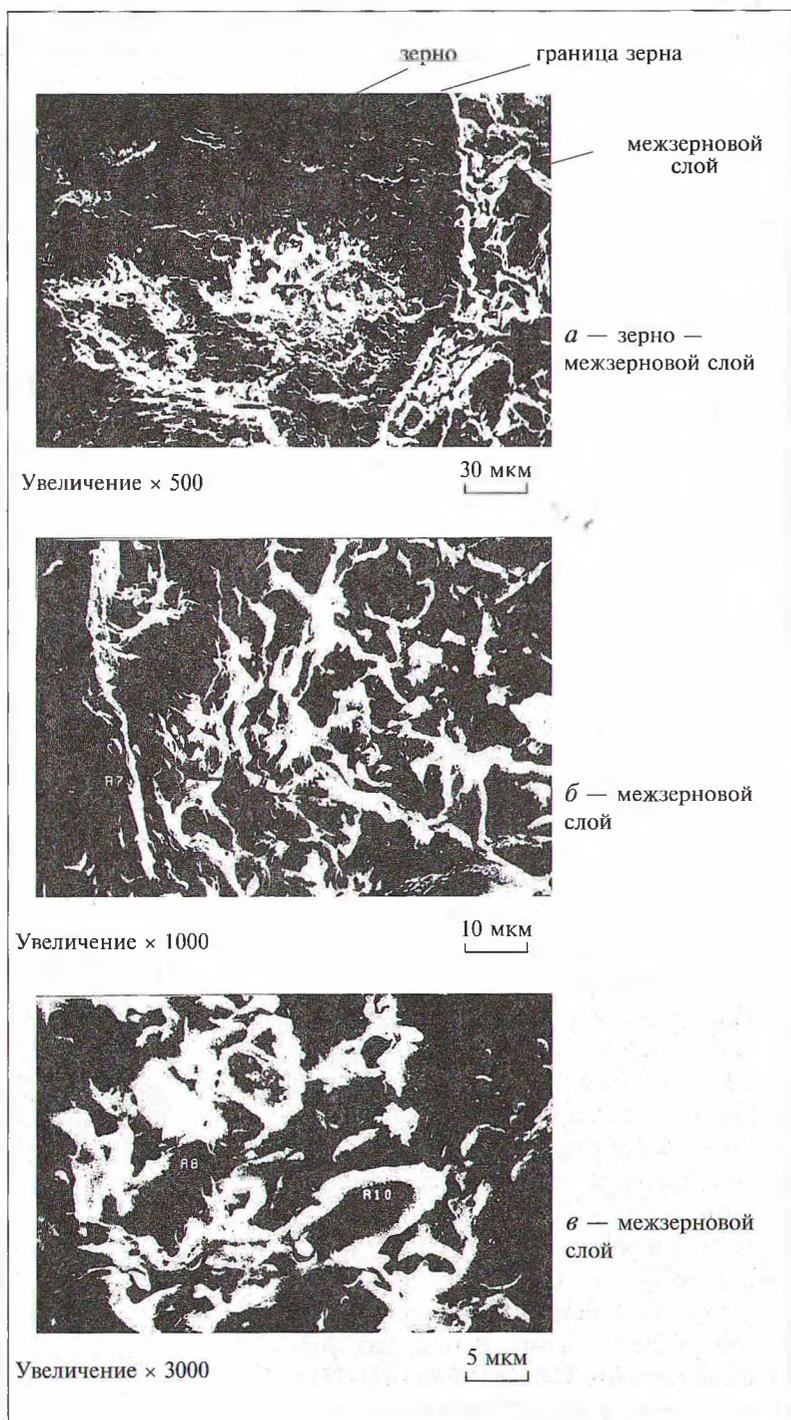


Рис. 2.
Электронно-микроскопические снимки границы «зерно периклазохромита — вяжущая композиция»: а — зерно-межзерновой слой; б, в — межзерновой слой



но гидрофосфат магния (полосы поглощения у 1028, 893 см^{-1}) и пирофосфат магния (полосы поглощения у 3436, 1647, 1105 см^{-1}). Аморфная структура продуктов твердения подтверждается данными электронно-микроскопического анализа.

Микрорентгеноспектральным методом анализа (Cam Scan «Cambrig» с микрорентгеноспектральным анализатором AN 10000 «Link Analytical») исследована граница «зерно периклазохромита — вяжущая композиция» (рис. 2). Количественное содержание химических элементов в зерне по направлению к его поверхности определяли в точках размером 0,1 мкм. Установлено, что изменение содержания магния в зерне происходит в слое не более 5 мкм. Количество магния в расчете на его оксид снижается от внутренней поверхности слоя к наружному с 75 до 20 %, при этом увеличивается количество P_2O_5 от 0 до 45 %. Затвердевшая между частицами периклазохромита прослойка связки содержит MgO в пределах 18,5—26,9 и P_2O_5 35,6—45,7 %, что является близким к валовому их содержанию в тригидрате дигидрофосфата магния $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащем MgO и P_2O_5 23,7 и 42,6 % соответственно. Толщина межзерновых аморфных слоев связки в вяжущей композиции составляет 1—30 мкм.

Преобладание в продуктах твердения аморфных гидрофосфата и пирофосфата магния, по нашему мнению, обусловлено процессом взаимодействия свободного MgO периклазохромита прежде всего с наиболее активной частью фосфатного связующего — свободной фосфорной кислотой.

На основе вяжущей композиции, содержащей в качестве цемента смесь шамотного и периклазохромитового цементов фракций менее 0,08 мм с соотношением их 2 : 1, были приготовлены бетонные массы с периклазохромитовым и шамотными заполнителями.

Размер зерен шамотного заполнителя брали в пределах 2,5—0,08 мм, периклазохромитового — 1,0—0,08 мм. Жаростойкие бетоны по классификации [8] получали средне- и мелкозернистыми.

Варьированием содержания вяжущей композиции, количеством и соотношением различных фракций заполнителей были получены составы холодноотверждающихся периклазохромитового и ша-

Таблица 3. Состав бетонных масс и прочность жаростойких бетонов

Вяжущая композиция, мас. %		Фракционированный заполнитель, мас. %						Предел прочности при сжатии бетона, МПа
ПКФС	цемент	шамотный, мм			периклазохромитовый, мм			
		2,5–0,63	0,63–0,315	0,315–0,08	1,0–0,63	0,63–0,315	0,315–0,08	
6	20	35	26	13	—	—	—	32
8	27	30	23	12	—	—	—	48
10	33	27	20	10	—	—	—	55
12	40	22	17	9	—	—	—	65
6	20	—	—	—	38	18	18	62
8	27	—	—	—	33	16	16	75
10	33	—	—	—	29	14	14	90
12	40	—	—	—	24	12	12	115

мотного бетонов с пределом прочности при сжатии соответственно 62–115 и 32–65 МПа (табл. 3).

Указанную прочность периклазохромитовый бетон приобретает через 5 ч после прессования образцов (таблетка $d = 20$, $h = 10$ мм) под давлением 20 МПа, шамотный — через 2 сут. Живучесть периклазохромитовой бетонной массы на воздухе составляет 30 мин, шамотной — 50 мин.

Для исследования поведения холодноотвержденного бетона при первом нагреве были выбраны образцы жаростойкого бетона с шамотным заполнителем, содержащим 8 % синтезированного фосфатного связующего. С целью сравнения были приготовлены по аналогичной методике образцы бетона на АФС и АХФС. Результаты исследований приведены на рис. 3.

Как видно на рис. 3, на кривых изменения прочности от температуры термообработки всех образцов наблюдается спад прочности: на АФС в интервале 200–900 °С, на АХФС — 200–800 °С, на ПКФС — 200–700 °С. Величина спада прочности составляет 30, 15 и 5 % соответственно.

Значительно меньший спад прочности бетона на ПКФС нами объясняется только природой фосфатного связующего, его сложным катионным составом, который затрудняет процессы кристаллизации образующихся в межзерновом слое бетона смешанных фосфатов. Образующиеся продукты термообработки имеют большую степень

аморфности, которая сохраняется до более высокой температуры. Этим может быть объяснено также и более высокая прочность бетона на ПКФС по сравнению с бетонами на АФС и АХФС.

Наши предположения подтверждаются результатами исследования продуктов термообработки вяжущей композиции методами дериватографии, рентгенографии и электронно-микроскопическим анализом.

Образование небольшого количества новых кристаллических фаз происходит лишь в интервале 670–720 °С (рис. 4). При 1000 °С продукты термообработки имеют слабовыраженный кристаллический характер (рис. 5). Основные кристаллические фазы в них представлены $Mg_2P_2O_7$, $Mg_3(PO_4)_2$ и $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$.

Рис. 3. Кривые изменения зависимости прочности бетонов от температуры термообработки

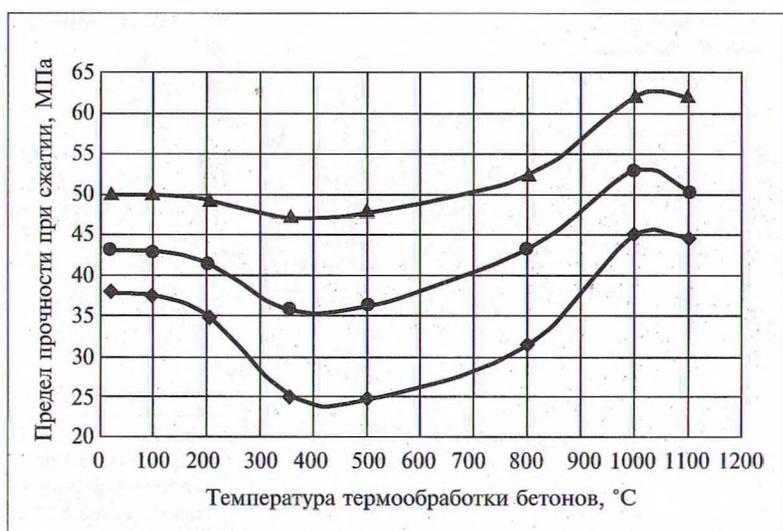


Рис. 4. Дериватограмма вяжущей композиции

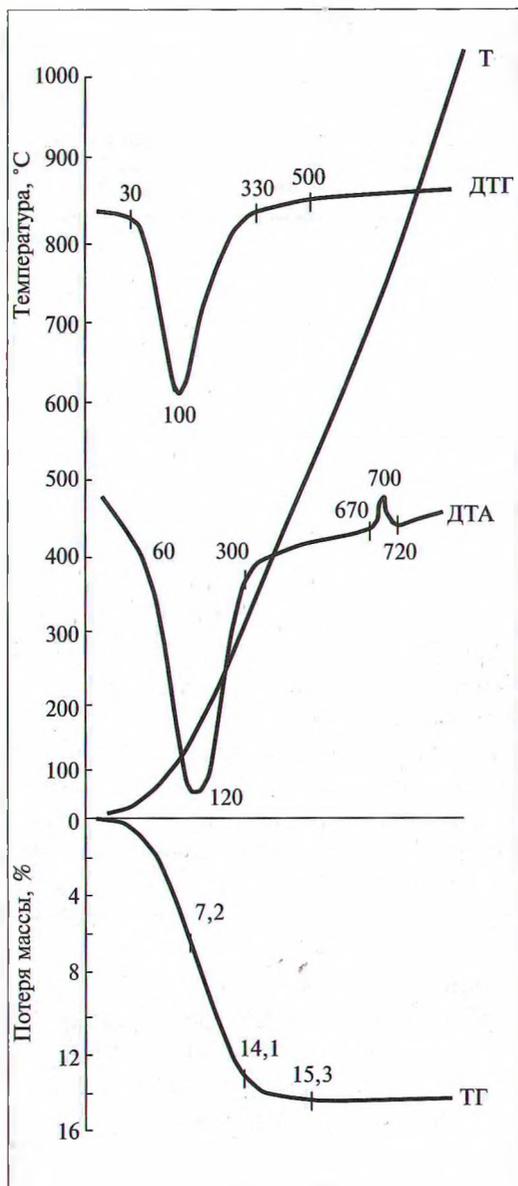


Рис. 5. Рентгенограммы вяжущей композиции холодного отверждения (а) и термообработанной при 350 (б) и 1000°C (в)

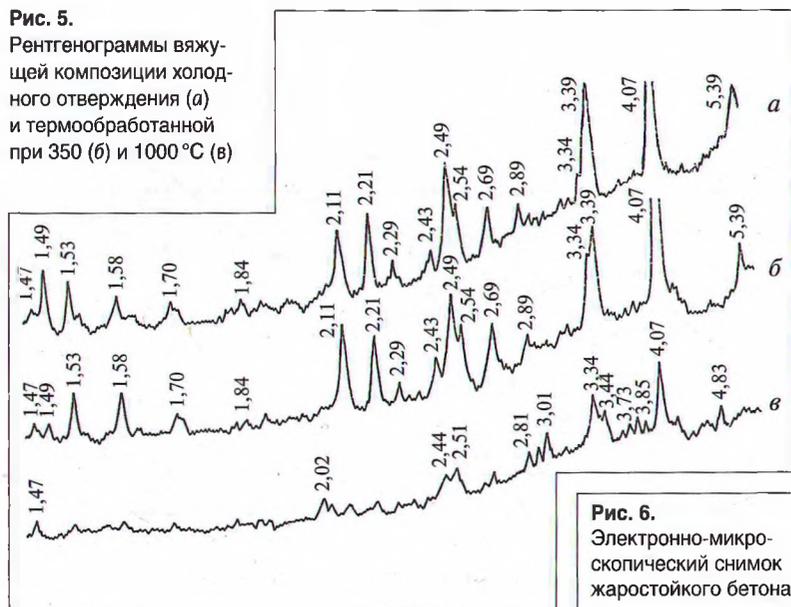
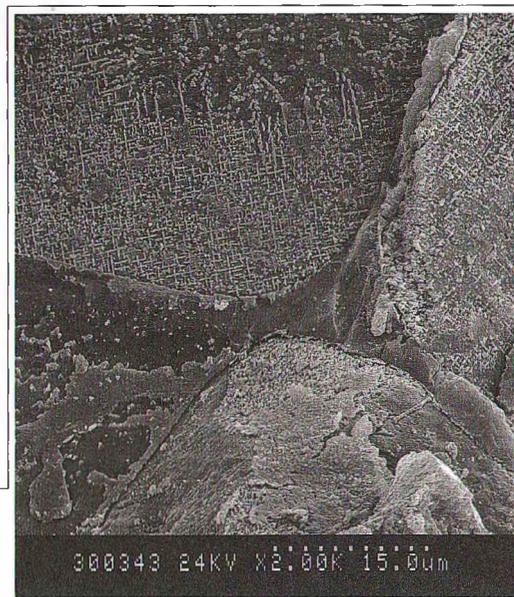


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок жаростойкого бетона



Кристаллические фазы, характерные для фосфатов хрома, алюминия, железа, натрия, присутствующих в ПКФС, не обнаружены. Микроструктура жаростойкого бетона после обжига при 1000°C (электронный микроскоп S-806 «Hitachi») приведена на рис. 6. Зерна заполнителя в бетоне прочно сцементированы прослойкой аморфно-кристаллического вяжущего, обеспечивающего ему плотную и жесткую структуру, устойчивую к многократным тепловым воздействиям. На основе результатов исследований был разработан ряд составов жаростойких холодноотверждающихся бетонов с использованием техногенных продуктов. Жаростойкий холодноотверждающийся бетон на фосфатном связующем ПКФС, смеси периклазохромитового и шамотного цементов в шамотном заполнителе из вторичных огнеупоров с огнеупорностью 1250°C, температурой 4%-ной деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1140°C, с термостойкостью более 50 теплосмен (950°C — воздух), плотностью (после отверждения) 2050 кг/м³, открытой пористостью (после обжига) 18,6%, ТКЛР 6,7 · 10⁶ град⁻¹ и усадкой 1,5% рекомендован для использования при футеровке низкотемпературных зон тепловых агрегатов, испытывающих частые и резкие перепады температур. Указанный бетон в соответствии с ГОСТ 20910 отнесен к классу И 11 жаростойких бетонов по предельно допустимой температуре применения, к марке Т₂₅₀ — по термостойкости, к ПК 125 — по показателю огнеупорности.

Заключение

Разработан жаростойкий холодноотверждающийся бетон на основе поликатионного фосфатного связующего (ПКФС) из отходов кожевенного производства и вторичных периклазохромитового и шамотного огнеупоров.

Изучены условия и механизм холодного отверждения вяжущей композиции, содержащей ПКФС, периклазохромитовый и шамотные цементы из вторичных огнеупоров. Регулированием гранулометрического состава периклазохромитового цемента или соотношения его в смеси с шамотным цементом получены вяжущие композиции с различными сроками схватывания: начало 6—75 мин; окончание 9—85 мин; время твердения 11—90 мин.

Основными продуктами взаимодействия в вяжущей композиции являются аморфные гидрофосфат и пирофосфат магния, которые образуют на поверхности частиц цемента пленки толщиной 3—5 мкм. Образование их происходит на начальном этапе за счет реакции между самыми активными составляющими вяжущей композиции MgO и свободной фосфорной кислотой, присутствующей в ПКФС. В межзерновом пространстве композиций формируется прослойка из аморфных смешанных

фосфатов элементов, содержащихся в ПКФС, и магния.

Бетонные массы на основе вяжущих композиций и заполнителей из вторичных периклазохромитовых или шамотных огнеупоров позволяют получить холодноотверждающиеся жаростойкие средне- и мелкозернистые бетоны с пределом прочности при сжатии 32—115 МПа. Живучесть бетонных масс составляет 30—50 мин. Время твердения бетонов с периклазохромитовым заполнителем 5 ч, шамотным — 2 сут.

Отличительной особенностью разработанных холодноотверждающихся бетонов является минимальный спад прочности (5%) при первом нагреве в интервале температур 200—1000 °С, в котором протекают полимеризационные и кристаллизационные процессы. Это обеспечивается применением ПКФС, имеющего сложный поликатионный состав, сохраняющий высокую степень аморфности до 1000 °С.

Состав жаростойкого холодноотверждающегося шамотнопериклазошпинелидного бетона (ТУ РБ 100354659.045—2003) класса И11, марки Т₂50 и с показателем огнеупорности ПК 125 рекомендован для футеровки тепловых агрегатов, работающих в режиме жесткого термоциклирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стрелов К.К., Замятин С.Р. О подборе вяжущих для огнеупорных бетонов // Огнеупоры. 1977. № 9. С. 25—28.
2. Романовский Л.Б., Потан Е.Г., Корен Л.Н., Герасенко В.И., Давыдов И.П., Белокрыс Г.А., Немченко В.П., Щербина Р.О. Безобжиговые периклазохромитовые огнеупоры на химической связке // Огнеупоры. 1981. № 1. С. 32—36.
3. Патент № 1379 С 1 ВУ, МПК⁶ С 04 В 33/22. Огнеупорная бетонная масса / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, О.Г.-А. Бацевичус. № 950004; Заявл. 03.01.95; Оpubл. 16.09.96. Бюл. изобр. № 3.
4. Патент № 3950 С 1 ВУ, МПК⁷ С 04 В 12/02. Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего / М.И. Кузьменков, Л.Г. Шишканова, И.В. Бычек, Н.Г. Стародубенко. № 19980604; Заявл. 25.06.98; Оpubл. 30.06.2001. Бюл. изобр. № 2.
5. Ильина Н.В., Сохацкая Т.А., Захаренков В.К., Кулыгин И.П. Футеровка вращающихся печей цементной промышленности. — М.: Изд. литер. по строительству, 1967. — 196 с.
6. Кузьменков М.И., Плышевский С.В. Получение фосфатной связки из хромсодержащих отходов кожевенного производства: Тр. II научн.-техн. конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии», Гродно, 1997. С 117—122.
7. Судакас Л.Г. Регулирование «живучести» фосфатных вяжущих систем // Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 10. С. 1892—1895.
8. Огнеупорные бетоны: Справочник / С.Р. Замятин, А.К. Пургин, Л.Б. Хорошавин и др. — М.: Металлургия, 1982. — 192 с.