

УДК 666.763.42

ПОЛУЧЕНИЕ ЖАРСТОЙКОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДОЛОМИТОВОГО КЛИНКЕРА

© *Г.Н. Некрасова*¹, д-р техн. наук *М.И. Кузьменков*²,
канд. техн. наук *Н.М. Шалухо*²

¹*Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина,
г. Мозырь, Республика Беларусь*

²*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск,
Республика Беларусь*



Некрасова Г.Н.



Кузьменков М.И.



Шалухо Н.М.

Изложены основные технологические стадии получения жаростойкого бетона на основе доломитового клинкера со стабильными при хранении и эксплуатации характеристиками. Набор прочности бетона достигается низкотемпературной обработкой. Приводятся физико-механические и термические свойства, определенные по ГОСТ 20910—90.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, доломитовый клинкер, полифосфат натрия, кремнегель, свойства бетона, технология получения.

The main technological stages of production of heat-resistant concrete based on dolomite clinker with stable storage and operation characteristics are presented. A set of concrete strength is achieved by low-temperature treatment. Given the physico-mechanical and thermal properties defined by GOST 20910—90.

Keywords: heat-resistant concrete, dolomite clinker, sodium polyphosphate, silica gel, properties of concrete, the technology of production

Введение

Потребность Республики Беларусь в огнеупорных материалах и изделиях, которые обеспечивают эффективную эксплуатацию основных технологических агрегатов и машин в большинстве отраслей современной промышленности составляет десятки тыс. т в год и удовлетворяется, в основном, за счет импорта их из России, Украины, Китая и Чехии.

Большинство теплотехнических процессов ведется при температурах 1000—1300 °С, а из-за отсутствия в Республике Беларусь широкого выбора огнеупоров в ряде тепловых установок используются дорогостоящие футеровочные материалы (алюмосиликатные, периклазохромитовые, периклазовые и др.) с огнеупорностью значительно превышающей их рабочие температуры, что неоправданно сказывается на удорожании выпускаемой продукции, снижении ее конкурентоспособности.

Среди множества предлагаемых путей снижения материальных затрат наиболее перспективным представляется разработка новых малоэнергоёмких видов огнеупорных материалов на основе местного доломитового сырья. Высокая огнеупорность обожженного доломита и хорошая устойчивость к высокой температуре и агрессивным расплавам обуславливают широкое применение доломитовых огнеупоров для футеровок различных тепловых аппаратов.

Однако известные технологии получения доломитовых огнеупоров требуют во многих случаях высокотемпературного обжига, а использование в производстве органических смол требует дополнительных очистных сооружений. Кроме того, главным недостатком готовых изделий является наличие в обожженном доломите свободного оксида кальция, поэтому готовый огнеупор имеет короткие сроки хранения вследствие его гидратации.

Наличие в Республике Беларусь больших запасов доломита, отвечающих требованиям, предъявляемым к сырью для производства доломитовых огнеупоров, является основанием для разработки новых огнеупорных материалов, к которым относятся жаростойкие и огнеупорные бетоны.

Целью данной работы является разработка состава и технологического процесса получения малоэнергоемкого производства жаростойкого бетона на основе стабилизированного доломитового клинкера и фосфатной связки.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является стабилизированный доломитовый клинкер, полученный обжигом доломита месторождения «Гралево» Витебской области с кремнегелем, и жаростойкие бетоны на его основе.

Предмет исследования — технология получения жаростойкого бетона на основе доломита.

Обсуждение результатов. В БГТУ и МГПУ им. И.П. Шамякина выполнен цикл научно-исследовательских работ по разработке технологии получения доломитового огнеупорного бетона с улучшенными физико-механическими свойствами, позволяющими использовать его при высоких рабочих температурах [1].

Установлено, что наиболее перспективным направлением решения проблемы получения доломитового огнеупора со стабильными при хранении и эксплуатации свойствами и с наименьшими энергозатратами является метод химического связывания в процессе обжига свободного оксида кальция, образующегося при обжиге доломита в тугоплавкие соединения.

Анализ равновесия в системе CaO—MgO—SiO_2 в присутствии R_2O_3 показывает, что наиболее выгодно с точки зрения свойств получаемого продукта связывать CaO в трехкальциевый силикат C_3S (алит), стабильный до 1900°C или более тугоплавкий ортосиликат кальция (C_2S), температура плавления которого 2100°C . Поскольку тонкомолотый доломитовый клинкер содержит алит, обладающий вяжущими свойствами, гидролиз которого протекает с выделением гидроксида кальция, что

неизбежно приведет к увеличению объема, а вместе с этим к возникновению термических напряжений и, в конечном итоге, разрушению доломитового клинкера. Поэтому при проектировании состава клинкера и режимов его получения необходимо было минимизировать содержание C_3S , отдавая предпочтение C_2S .

Сырьевыми компонентами являлись доломитовая мука по ГОСТ 14050—93 (ОАО «Доломит») и кремнегель, являющийся отходом производства фторида алюминия на ОАО «Гомельский химический завод». Достоинством указанного кремнегеля является не только его аморфное состояние (а с этим и высокая реакционная способность), но и присутствие в его составе небольшого количества фторида алюминия, который, подобно другим галогенидам, является высокоэффективным минерализатором, что эффективно используется в технологии портландцемента.

Поскольку необходимо, чтобы вся известь перешла в двухкальциевый силикат, то в данной работе расчет сырьевой смеси производили таким образом, чтобы обеспечить коэффициент насыщения клинкера KH в пределах $0,68—0,70$. Химический состав сырьевых материалов, принятый для расчета сырьевой смеси, приведен в работе [2].

При получении доломитового клинкера ставилась задача придать ему высокую огнеупорность, обеспечить возможность применения его в качестве огнеупорного заполнителя в жаростойком бетоне и, наконец, изготовить жаростойкий бетон и изучить его свойства.

Основными стадиями получения доломитового огнеупорного клинкера являются: приготовление сырьевой смеси, ее помол и корректировка состава, обжиг ($1450—1500^\circ\text{C}$) и охлаждение клинкера.

По данным рентгенофазового анализа, состав доломитового клинкера включает белит, периклаз, трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферит. Структура доломитового клинкера, по данным микрорентгеноспектрального анализа, представляет собой ассоциаты спекшихся вышеуказанных кристаллических фаз, размер которых

Таблица 1. Физико-технические свойства доломитового клинкера

Модуль-ная ха-ракте-ристика	Объем-ная масса, г/см ³	Насып-ная плот-ность, г/см ³	Удель-ный вес, г/см ³
Кн = 0,68	2,65	1,15	3,41
Кн = 0,69	2,71	1,18	3,28
Кн = 0,7	2,74	1,20	3,20

увеличивается с ростом температуры обжига с 1450 до 1600 °С (рисунок).

Основные физико-механические свойства доломитового клинкера, обожженного при температуре 1500 °С приведены в табл. 1.

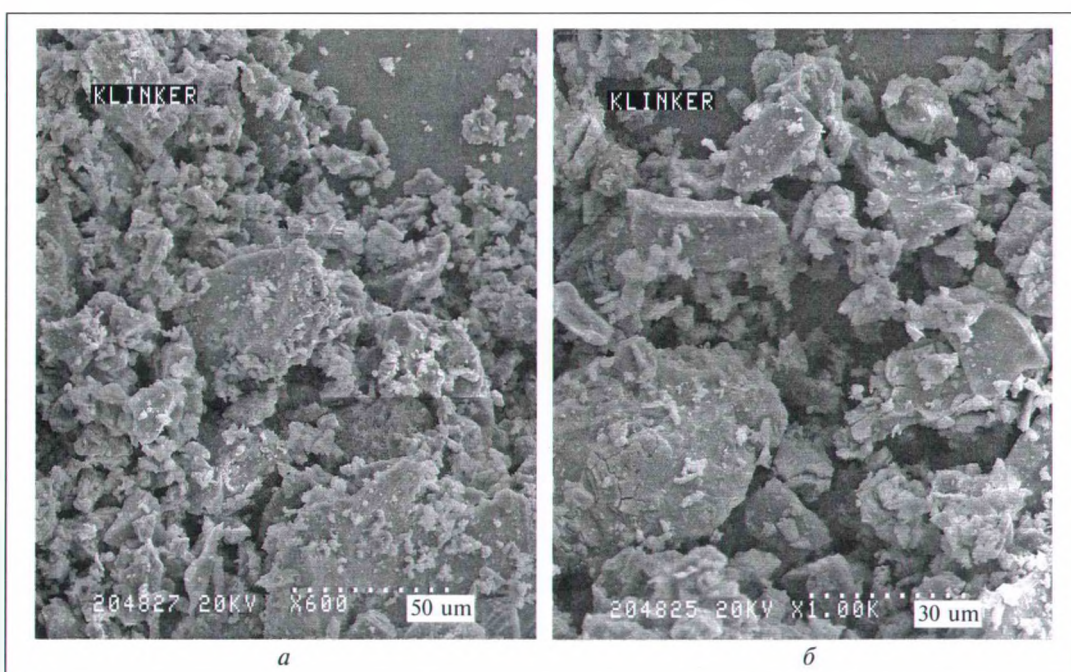
Проведенные системные исследования показали, что введение кремнегеля в состав доломитовой шихты обеспечивает полное связывание свободного оксида кальция в С₂S и получение водостойчивого доломитового клинкера при снижении температуры обжига до 1500–1550 °С. Полученный доломитовый клинкер является материалом, пригодным для использования в качестве заполнителя в жаростойком бетоне, предназначенном для формирования из него как штучных, так и габаритных огнеупоров.

Свойства жаростойких бетонов, технологичность их изготовления во мно-

гом определяются видом применяемых связующих веществ, наиболее перспективными из которых являются полифосфатные связки. Ранее нами совместно с УКРНИО был разработан состав торкрет-массы, состоящей из каустического магнезита ПМК-75 и полифосфата натрия Na_nH₂P_nO_{3n+1}, где *n* представляет собой среднюю степень полимеризации линейных структур, отражает количество атомов фосфора в цепочке Р-О-Р и находится в пределах 20–25. Указанная торкрет-масса успешно использовалась для горячего ремонта сталевыпускного отверстия в кислородно-конвекторном цехе № 2 Криворожстали, что обеспечило увеличение продолжительность ее службы в печном агрегате [3]. Полифосфат натрия обладает высокой реакционной способностью. Следовательно, он обеспечит эффективное компактирование зерен доломитового клинкера в плотный композит. Кроме того, ему присуща способность взаимодействовать с оксидом кальция, присутствие которого в обожженном доломите, хотя и в малых количествах, но регистрируется, что приводит к образованию двойного ортофосфата NaCaPO₄, температура плавления которого находится на уровне 1750 °С.

Образцы жаростойкого бетона готовили методом полусухого прессования.

Микроструктура доломитового клинкера:
 а — температура обжига 1450 °С, время выдержки 30 мин;
 б — температура обжига 1500 °С, время выдержки 30 мин



Отверждение осуществляли при температурах 150—300 °С.

Качество полученного жаростойкого бетона с использованием оценивали по комплексу физико-механических свойств, основные из которых приведены в работе [4] и табл. 2.

На основании полученных результатов можно заключить, что стабилизированный доломитовый клинкер обеспечивает физико-механические свойства жаростойкому бетону на уровне периклазохромита, который может быть использован в качестве футеровки в печах, не испытывающих частые и резкие перепады температур, с максимальной температурой применения 1250 °С.

Проведены технические испытания полученных жаростойких бетонных изделий с положительными результатами.

Выводы. На основании выполненных результатов исследований разработаны состав и режим обжига стабилизированного доломитового клинкера на основе доломита и кремнегеля. Установлено, что оптимальный состав стабилизированного доломитового клинкера по содержанию C_2S находится в области значений $K_H = 0,67—0,7$. Это обеспечивает получение необходимой минералогической основы, а также предотвращает вредное образование свободного оксида кальция.

Использование в качестве связующего для получения жаростойкого бетона полифосфата натрия дает возможность получить изделие с достаточно высокой механической прочностью и плотностью.

Разработан состав жаростойкого бетона, включающий доломитовый заполнитель и 5—8 % раствора полифосфата натрия, физико-механические свойства которого не уступают, а по некоторым показателям превосходят аналогичные свойства доломитовых огнеупоров. Полученный жаростойкий бетон характеризуется высокой огнеупорностью, достаточной термостойкостью, а также быстрым набором прочности в процессе его твердения.

Таблица 2. Сравнительная характеристика жаростойких бетонов

Наименование показателей	Разработанные жаростойкие бетоны	Жаростойкие бетоны	
		периклазохромитовый ПХБП-851	шамотный ШБП-442
1. Условия твердения	Термообработка при 150 °С	Термообработка при 150 °С	Термообработка при 300 °С
2. Предел прочности при сжатии, МПа:			
после отверждения	35,2	53,0	32,5
после обжига при 850 °С	42,3	34,5	43,6
3. Термостойкость, циклов теплосмен (1300 °С — воздух)	8	1	24
4. Огнеупорность, °С	1380	1770	1680
5. Открытая пористость, %	17,8	22,0	20,4
6. Кажущаяся плотность, кг/м ³	2520	2790	2040
7. ТКЛР, град ⁻¹ , $\alpha \cdot 10^6$	11,4	14,2	4,3

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Способ получения доломитового огнеупора: пат. 2403 Респ. Беларусь: МКИ⁶ С 04В 35/06 / М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая, Г.Н. Бычок: дата публ. 30.09.1998.
2. **Некрасова Г.Н.** Физико-химическое исследование доломита месторождение «Гралево» / Г.Н. Некрасова, М.И. Кузьменков, М.Л. Лешкевич, М.М. Драбович // Физико-технические науки и образование: проблемы, инновации, перспективы = Physics and Technology Sciences and Education: Problems, Innovations, Perspectives: сб. науч. ст. = Proceedings / УО МГПУ им. И.П. Шамякина; редкол.: И.Н. Ковальчук (отв. ред.) [и др.]. — Мозырь: МГПУ им. И.П. Шамякина, 2017. — С. 103—109.
3. **Пирогов Ю.А.** Влияние средней степени полимеризации стекловидного фосфата натрия на прочностные свойства магнетитовых масс / Ю.А. Пирогов [и др.] // Огнеупоры. — 1973. — № 5. — С. 55—56.
4. **Кузьменков М.И.** Низкотемпературный процесс получения жаростойких бетонов на основе доломита и полифосфатной связки / М.И. Кузьменков, Г.Н. Некрасова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 12. — С. 29—30.