

С. В. Плышевский, доцент; В. В. Мажейко, студент; Е. В. Марчик, студент

СИНТЕЗ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ХОЛОДНООТВЕРЖДАЕМЫХ ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

In article classification phosphatic binding is given. It is specified, that the greatest distribution for reception of heat resisting materials have liquid monomeasured phosphatic binding. Their lacks are marked. Results of researches on synthesis and application in heat resisting solidifying on a cold knitting compositions polybasic ions phosphatic binding are resulted. Properties of compositions on their basis are investigated. It is established, that solidifying on a cold heat resisting materials with the minimal recession of durability in an interval 200–900°C it is necessary to apply to reception polybasic ions binding with the certain combination basic ions.

В настоящее время фосфатные связующие устойчиво занимают свою определенную нишу среди неорганических связующих. Они востребованы, несмотря на их высокую стоимость, для получения жаростойких материалов, применяемых в металлургии, машиностроении, энергетике и промышленности строительных материалов. Фосфатные связующие более эффективны для создания жаростойких материалов, отличающихся высокой термической, коррозион-

ной, в некоторых случаях эрозионной стойкостью [1].

Жаростойкие материалы с использованием фосфатных связующих могут быть получены по энергосберегающей технологии.

Указанный комплекс ценных свойств, придаваемый жаростойким материалам фосфатными связующими, обусловлен особенностями химии фосфора и полимерным строением фосфатов [2].

В табл. 1 нами впервые дана классификация фосфатных связующих.

Таблица 1

Классификация фосфатных связующих

По агрегатному состоянию	По виду фосфатного аниона	По фазовому состоянию	По количеству		По растворимости в воде	Фосфатные связующие
			катионов	анионов		
1	2	3	4	5	6	7
Жидкие	Мономерные	Растворы	Индивидуальные		Растворимые	АФС, ГФС, ЖФС, МФС, ТФ'К, Н'ФС, НФС, Т'ФС, ЭФ'К, ХФС, ЦФС
		Суспензии				БФС, К'ФС
		Растворы	Смешанные (поликатионное)	Индивидуальные		АЖФС, АХФС, МАФС, Н'АФС, Н'ЦФС, Н'ХФС, ЦАФС, ЦЖФС, АН'ЦФС
		Растворы	Индивидуальные	Смешанные (полианионные)		АБФС, АХФС, АН'ЦФС, КС''ФС, МХ'ФС
		Суспензии	Поликатионоанионные			Глинофосфатное, на основе горных пород, гальванических шламов, золы шламов кожевенного производства, отработанных катализаторов и др.
Жидкие	Олигомерные	Растворы	Индивидуальные		Растворимые	АФС
Твердые (сухие)	Мономерные	Гидратированные соли				АХФС, NaH ₂ PO ₄ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , Mg(H ₂ PO ₄) ₂ , Al(H ₂ PO ₄) ₃
	Олигомерные	Конденсированные соли				MgH ₂ P ₂ O ₇ , CaH ₂ P ₂ O ₇ , AlH ₂ P ₃ O ₁₀
	Полимерные					Na ₃ P ₃ O ₉ , [NaPO ₃] _n
						Нерастворимые

Примечание. А – Al; Ф – фосфатное; С – связующее; Г – Ga; Ж – Fe; М – Mg; Н' – Na; Т' – Ti; Т – термическая; Э – экстракционная; Ф' – фосфорная; К – кислота; Х – Cr; Ц – Zn; Б – В; К' – К; С' – Si; X' – Cl.

Из фосфатных связующих наибольшее распространение для жаростойких материалов получили жидкие мономерные фосфатные связующие (фосфорная кислота, индивидуальные и смешанные растворы и суспензии металлофосфатов), в частности термическая (ТФК) и экстракционная (ЭФК) фосфорные кислоты, алюмофосфатное (АФС), алюмохромфосфатное (АХФС), алюмоборфосфатное (АБФС), глинофосфатное, а также связующие на основе различных отходов производств. Использование отходов снижает стоимость фосфатных связующих.

Мономерные фосфатные связующие в виде растворов и суспензий металлофосфатов получают частичной нейтрализацией фосфорной кислоты соответствующими химическими соединениями и веществами при температуре 20–120°C. Имеют плотность 1400–1700 кг/м³, рН 1–3. Вязкость их зависит от концентрации исходной фосфорной кислоты, степени нейтрализации и температуры и находится в пределах 20–150 с [3, 4]. Из-за низкого рН и значительного содержания в связующих свободной фосфорной кислоты применение большинства их в холодноотверждающихся жаростойких композициях является проблематичным. Они вызывают быстрое схватывание вяжущего, что приводит к снижению прочности жаростойких материалов. В композиции и самом материале при первом нагреве в интервале 200–900°C происходит большой спад прочности [5–8]. В ряде случаев не достигается требуемая огнеупорность жаростойких материалов.

Эти недостатки обычно устраняются на последующих стадиях технологического процесса получения жаростойкого материала введением в состав масс специальных корректирующих добавок. Однако этот способ

является грубым, так как не достигается равномерное перемешивание небольших количеств вводимых добавок.

Более тонкое регулирование процесса отверждения и управление свойствами композиций может обеспечиваться применением специально синтезированных фосфатных связующих.

Целью работы было определить возможности синтеза фосфатных связующих для холодноотверждающихся вяжущих композиций с регулируемыми сроками схватывания, достаточной прочностью и с минимальным ее спадом в опасном температурном интервале при первом нагреве.

Для синтеза использовали имеющиеся в республике сырьевые компоненты – ЭФК, гидроксид алюминия, мел, содовый плав, натрий-силикатное жидкое стекло, отходы производства, полиметаллический водный концентрат (ПВК).

В исследованиях применяли методы проволитометрии (алкалометрического титрования), дериватографии, рентгенографии, определения сроков схватывания и предела прочности при сжатии. Сроки схватывания и прочность изучали на модельной вяжущей композиции, включающей порошок цемент, называемую цементом, и фосфатное связующее – затворитель.

Порошковая часть состояла из мелкодисперсного (фракция 0,08 мм) периклазохромитового и шамотного цементов, полученных помоллом вторичных огнеупоров. Исследованиями, выполненными в работе [9], было показано, что уменьшают спад прочности смешанные фосфатные связующие. Поэтому проведен синтез поликатионных и поликатионоанионных фосфатных связующих. Компонентный и химический состав синтезированных фосфатных связующих приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Компонентный состав синтезированных фосфатных связующих

Фосфатное связующее	Массовое отношение $P_2O_5/\sum M_xO_y$	Компонентный состав связующего, %		
		H_3PO_4	АФС	Нейтрализующий компонент
1. Алюмофосфатное (АФС)	4:1	81 (70%)	–	19
2. Алюмонатрийфосфатное (АНФС)	3,6:1	–	98,7	1,3
3. Алюмонатрийкальцийфосфатное (АНКФС)	3,6:1	–	98,7	1,3
4. АФС, модифицированное ПВК	3,7:1	–	97,75	2,25
5. Алюмонатрийсиликофосфатное связующее (АНСФС)	3,5:1	–	95,62	4,38
6. Натрийкальцийфосфатное связующее (НКФС)	3,7:1	81,9 (70%)	–	18,1
7. Алюмоборонатрийсиликофосфатное связующее (АБНСФС)	3,1:1	61 (50%)	–	39
8. Кальцийхромфосфатное связующее (КХФС)	10:1	93 (70%)	–	7
9. Железоцинкхромникельфосфатное связующее (ЖХЦНФС)	4:1	41,6 (70%)	–	58,4

Химический состав фосфатных связующих

Фосфатное связующее	Химический состав фосфатного связующего, %											
	P ₂ O ₅	Na ₂ O	CaO	ZnO	NiO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	При- меси	H ₂ O
1. Алюмофосфатное (АФС)	38,7	–	–	–	–	9,8	–	–	–	–	–	51,5
2. Алюмонатрийфосфатное (АНФС)	38,3	0,9	–	–	–	9,7	–	–	–	–	–	51,1
3. Алюмонатрийкальций-фосфатное (АНК"ФС)	38,3	0,3	0,6	–	–	9,7	–	–	–	–	–	51,5
4. АФС, модифицированное ПВК	37,8	0,19	0,166	–	–	9,48	0,004	–	0,08	–	0,21	51,9
5. Алюмонатрийсилико-фосфатное связующее (АНС'ФС)	37,3	0,23	–	–	–	9,57	–	–	–	1,00	–	51,9
6. Натрийкальций фосфатное связующее (НК"ФС)	44,8	4,1	7,1	–	–	–	–	–	–	–	1,0	42,8
7. Алюмоборонатрийсилико-фосфатное связующее (АБНС'ФС)	29,82	0,26	–	–	–	6,80	–	–	1,38	1,12	–	60,62
8. Кальцийхромфосфатное связующее (К"ХФС)	46,8	0,04	3,20	–	–	0,25	0,12	0,52	–	0,52	2,35	46,2
9. Железоцинхромникель-фосфатное связующее (ЖХЦНФС)	21,84	–	–	0,94	0,42	–	0,63	1,14	–	–	2,37	72,84

Данные табл. 2, 3 показывают, что часть связующих получена модифицированием АФС, а часть представлена новыми связующими. Модификация проводилась также с целью снижения содержания свободной фосфорной кислоты, количество которой может влиять на сроки схватывания композиции. Все полученные связующие являются смешанными по катиону или по катиону и аниону. Для их синтеза была использована упаренная ЭФК 70%-ной концентрации. Свойства связующих приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, часть связующих относится к гетерогенным. pH связующих находится в пределах 1,4–3,03.

Количество свободной фосфорной кислоты в связующих определяли методом протолитометрии. Степень нейтрализации определяли по первому скачку pH на протолитометрической кривой.

Установлено, что связующее НК"ФС содержит примерно в 2 раза меньше свободной фосфорной кислоты, чем АФС. Анионный состав связующих в основном представлен дигидрофосфатами металлов.

Таблица 4

Свойства фосфатных связующих

Фосфатное связующее	Цвет	pH	Плотность, кг/м ³	Вязкость, с
1. АФС	Светло-коричневый	1,72	1720	95
2. АНФС	Белый	3,03	1780	150
3. АНК"ФС	Белый	2,3	1630	100
4. АФС, модифицированное ПВК	Светло-коричневый	1,4	1700	80
5. АНС'ФС	С опалесценцией	2,55	1480	80
6. НК"ФС	Белый	1,85	1530	140
7. АБНС'ФС	Светло-коричневый	2,06	1470	85
8. К"ХФС	Светло-зеленый	–	1430	25
9. ЖХЦНФС	Темно-серый	–	1420	20

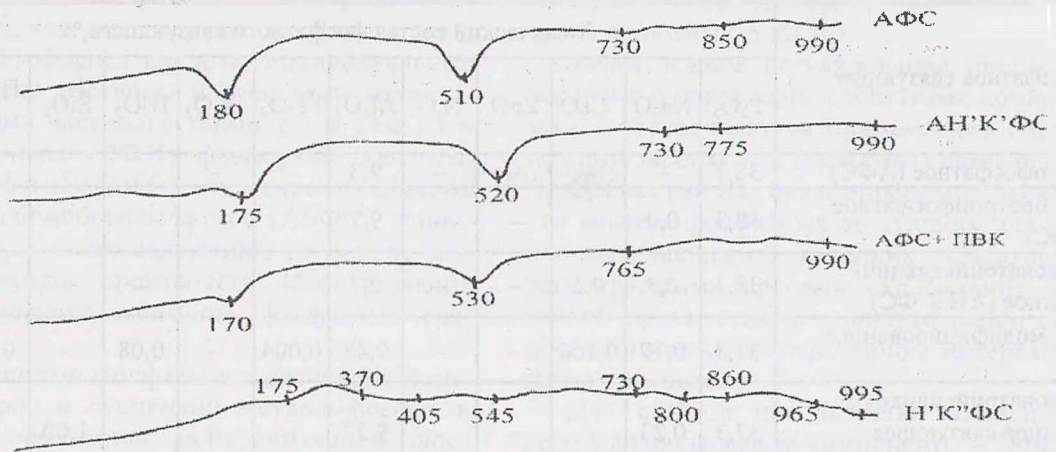


Рис. 1. Кривые ДТА фосфатных связующих

По характеру кривых ДТА (рис. 1) ряда синтезированных связующих сделан вывод, что при усложнении как катионного, так и анионного состава происходит дезорганизация кристаллизационных процессов индивидуальных фаз.

В связи с этим продукты термообработки связующих в основном будут аморфными. Указанное должно влиять на повышение прочности и уменьшение спада ее при первом нагреве в интервале 200–900°C.

Предположение о влиянии количества свободной H_3PO_4 подтверждается результатами определения сроков схватывания (табл. 4). Из

табл. 4 видно, что все синтезированные связующие обеспечивают вяжущим композициям большие сроки схватывания и прочность по сравнению с АФС.

Существенно увеличиваются прочность и сроки схватывания у композиций с поликатионоанионными связующими (АФС, модифицированная ПВК и раствором силиката натрия). Изучение влияния температуры термообработки на прочностные показатели образцов композиций было проведено только для композиций со связующими, обеспечивающими большие сроки схватывания и прочность (рис. 2).

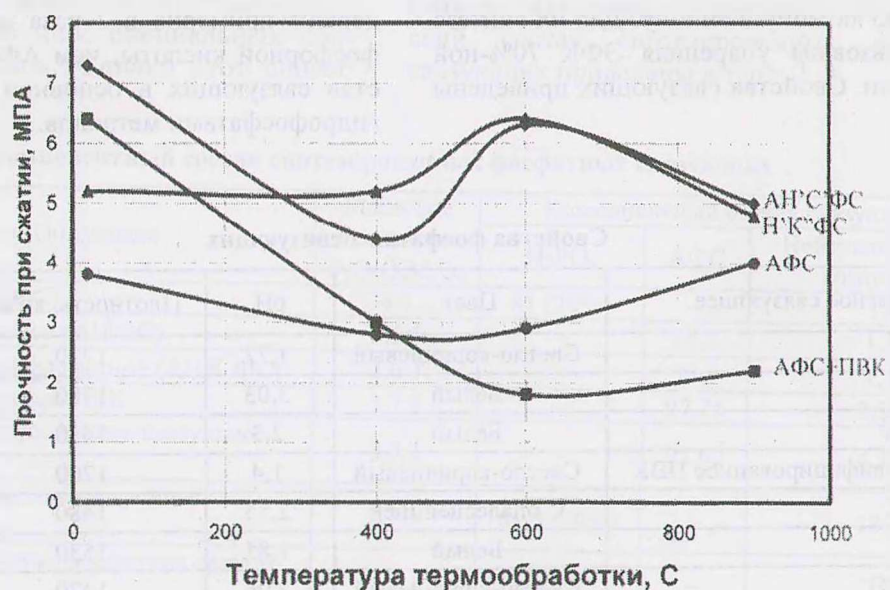


Рис. 2. Влияние температуры термообработки на прочность вяжущих композиций на различных фосфатных связующих

Сроки схватывания и прочность вяжущих композиций на основе модифицированных АФС и поликатионных фосфатных связующих

Фосфатное связующее	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, МПа
	начало	конец	
1. АФС, модифицированное катионом Na (АНФС)	11	29	4,4
2. АФС, модифицированное катионами Na и Ca (АНКФС)	14	32	2,8
3. АФС, модифицированное ПВК	49	72	6,4
4. АФС, модифицированное раствором силиката Na (АНСФС)	40	94	7,4
5. НКФС	20	74	5,5
6. КХФС	25	36	5,5
7. ЖХЦНФС	25	42	6,5
8. АФС	11	24	2,8

Как видно, спад прочности наблюдается у всех композиций, причем наименьший у композиции, содержащей НКФС. Данное связующее синтезировано впервые, поэтому его поведение в композициях требует дальнейших исследований. Резюмируя результаты проведенных исследований, следует констатировать, что в фосфатных связующих для холодноотверждаемых жаростойких материалов необходимо минимизировать содержание свободной фосфорной кислоты, использовать смешанные поликатионные или поликатионоанионные связующие с целенаправленным сочетанием катионов и анионов, исходя из свойств образующихся в композициях новых соединений.

Литература

1. Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. – М.: Химия, 1976. – 200 с.
2. Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения. М.: Иностран. лит., 1962. – Т. 1. – 687 с.
3. Сычев М. М. Неорганические клеи. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.

4. Кузьменков М. И., Плышевский С. В. Получение фосфатной связки из хромсодержащих отходов кожевенного производства // Тр. II науч.-техн. конф. «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии». – Ч. II. – Гродно, 1997. – С. 117–122.

5. А. с. СССР № 1004306, МКИ³ С 04 В 29/02. Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего.

6. Стрелов К. К., Замятин С. Р. О подборе вяжущих для огнеупорных бетонов // Огнеупоры. – 1977. – № 9. – С. 25–28.

7. Будников П. П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. – М.: Металлургия, 1971. – 191 с.

8. Прочностные свойства шамотных бетонов на фосфатных связках / В. Г. Комлев, Н. А. Баунов, В. В. Баунова и др. // Огнеупоры. – 1979. – № 6. – С. 32–36.

9. Бычек И. В. Технология получения фосфатного связующего и жаростойких бетонов холодного отверждения из хромсодержащих отходов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / БГТУ. – Мн., 2004. – 21 с.