

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



(19) ВУ (11) 3950
(13) С1
(51)⁷ С 04В 12/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПАТЕНТНЫЙ
КОМИТЕТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

(54) СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

(21) Номер заявки: а 19980604
(22) 1998.06.25
(46) 2001.06.30

(71) Заявитель: Белорусский государственный
технологический университет (ВУ)
(72) Авторы: Кузьменков М.И., Шишканова Л.Г., Бычек
И.В., Стародубенко Н.Г. (ВУ)
(73) Патентообладатель: Белорусский государ-
ственный технологический университет (ВУ)

(57)

Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего, содержащая ортофосфорную кислоту, формалин, отход кожевного производства в виде хромсодержащей золы и воду, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит глину, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

ортофосфорная кислота	62-64
формалин	1,0-1,5
отход кожевного производства	5-7
глина	5-15
вода	остальное.

(56)

Кузьменков М.И. и др. Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Труды второй н.-т. конф. Часть II. - Гродно, 1997. - С. 117-122.

SU 1499854 А1, 1996.

RU 94028236 А1, 1996.

Изобретение относится к производству фосфорсодержащих соединений, а именно к получению фосфатных связующих, используемых для изготовления термостойких и высокопрочных огнеупорных изделий.

Известно фосфатное связующее [1], включающее ортофосфорную кислоту и карбонитрид титана при следующем содержании компонентов, мас. %: ортофосфорная кислота 35-45; порошок твердого раствора оксидов цинка и магния 5-15, карбонитрид титана - остальное.

Недостатком данной композиции является низкая прочность на сжатие, равная 6,2-7,0 МПа, а также наличие в составе дорогостоящих дефицитных компонентов.

Известна сырьевая смесь для получения фосфатного связующего [2], включающая мас. %: гидроксид алюминия или магния 8-11, отходы гальванического производства 7-17, ортофосфорная кислота - остальное.

Недостатком композиции также является низкий предел прочности при сжатии, составляющий всего 20,7-29,4 МПа.

Наиболее близким к предлагаемой по технической сущности и достигаемому результату является сырьевая смесь для получения фосфатного связующего [3], содержащая, мас. %:

ортофосфорная кислота	70-75
формалин	1,5-2,5
хромсодержащая зола -	
отход кожевного производства	5-7
вода	остальное.

Недостатком этой сырьевой смеси является невысокий предел прочности при сжатии материалов, полученных на основе данного связующего (89-98 МПа).

Задачей изобретения является повышение предела прочности при сжатии композитов на основе предлагаемой сырьевой смеси.

BY 3950 C1

Поставленная задача достигается тем, что сырьевая смесь для получения фосфатного связующего, содержащая ортофосфорную кислоту, формалин, отход кожевенного производства в виде хромсодержащей золы и воду, дополнительно содержит глину, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

ортофосфорная кислота	62-64
формалин	1,0-1,5
отход кожевенного производства	5-7
глина	5-15
вода	остальное.

Ортофосфорная кислота соответствует требованиям ГОСТа 10678-76, формалин - ГОСТу 1625-75, отход кожевенного производства представляет собой тонкодисперсный порошок темно-зеленого цвета химического состава, мас. %:

Cr(III)	4,6-9,1
Cr(VI)	2,3-2,9
CaO	49,1-51,6
MgO	2,0-3,9
Al ₂ O ₃	2,4-6,8
SiO ₂	3,7-4,8
Fe ₂ O ₃	0,4-1,3
Cl	1,1-2,0
SO ₃	2,4-4,8
CO ₂	1,0-2,0
P ₂ O ₅	0,1-0,7
Na ₂ O	0,01-0,03
K ₂ O	0,01-0,02
n.n.n.	остальное.

Отход кожевенного производства представляет собой золу, которая образуется при сжигании технологического ила при 600 °С.

Используется глина белорусского месторождения "Даниловцы" следующего химического состава, мас. %:

SiO₂ - 58,1; Al₂O₃ - 9,57; Fe₂O₃ - 4,18; TiO₂ - 0,34; CaO - 9,15; MgO - 2,76; K₂O - 2,64; Na₂O - 1,67; SO₃ - 0,25; n.n.n. - 11,22.

В настоящее время в связи с трудностями по сжиганию отхода кожевенного производства он вывозится на специально выделенный заводу захоронитель, который занимает огромную территорию и загрязняет окружающую среду. Введение глины в состав шлама в процессе сжигания отходов значительно уменьшает пыление продуктов сжигания и позволяет организовать процесс получения хромсодержащей золы с меньшим вредом для экологии.

Введение глины в качестве нейтрализующего агента в хромсодержащий отход в составе шлама для получения фосфатного связующего предлагается впервые с целью повышения предела прочности при сжатии композитов на основе полученного фосфатного связующего при улучшении экологии окружающей среды. За счет снижения пылеуноса на стадии сжигания технологического шлама.

Изобретение поясняется примером.

В колбу с мешалкой заливают фосфорную кислоту 64 г ($\rho = 1,579 \text{ г/см}^3$) и разбавляют ее водой до плотности $1,335 \text{ г/см}^3$, затем медленно, небольшими порциями при постоянном охлаждении добавляют нейтрализующий компонент, состоящий из обожженных 5 г отходов кожевенного производства, содержащих 5 % глины. Температура реакционной смеси не должна превышать 40-45 °С. В результате реакции смесь приобретает красно-бурый цвет, что свидетельствует о наличии Cr(III).

Для восстановления Cr(VI) до Cr(III) в реакционную смесь вводится 1,0 г 30 %-ного раствора формалина. О полном восстановлении Cr(III) свидетельствует изменение окраски реакционной смеси от красно-бурого до насыщенного зеленого цвета.

После подачи формалина смесь разогревают до 100 °С и выдерживают при этой температуре не менее 1 ч.

Остальные примеры выполнены аналогично первому с варьированием ингредиентов в соответствии с табл. 1.

ВУ 3950 С1

Таблица 1

Составы сырьевых смесей для получения фосфатного связующего

Компоненты связующего	Состав связующего, мас. %					
	Прототип	1	2	3	Запредельные значения	
					4	5
Ортофосфорная кислота	73	64,0	63,0	62,0	65,0	61,0
Формалин	2	1,0	1,3	1,5	0,6	1,9
Хромсодержащий отход кожевенного производства (зола)	6	5	6	7	3	9
Глина	-	5	10	15	1	20
Вода	19	30,0	29,7	29,5	31,4	28,1
Плотность связующего, г/см ³	1,73	1,42	1,39	1,43	1,33	1,86

Образцы огнеупорных изделий готовят следующим образом. В емкость с мешалкой загружают огнеупорный наполнитель (корунд) в количестве 85 %, затем при постоянном перемешивании дозируют связующее в количестве 15 %, перемешивают 3-5 мин.

Формовку изделий осуществляют на пресс-автомате с удельным прессовым давлением 16 МПа. Габаритные размеры образцов 120 × 250 × 88 мм.

Режим сушки и отверждения следующий:

скорость подъема температуры 100 °С/ч;

продолжительность обработки при максимальной температуре 450-500 °С - 1 час.

После термообработки готовые огнеупорные изделия испытывают на физико-механические показатели по ГОСТ 2409-80, 7875-83, 4071-80.

Исследованы пять составов связующего с варьированием ингредиентов в соответствии с табл. 1.

Из табл. 1 и 2 видно, что введение в состав связующего глины менее 5 % по массе приводит к незначительному уменьшению прочности и термостойкости композитов, повышение же количества глины более 20 % ведет к увеличению плотности связующего, что затрудняет равномерное распределение связующего по поверхности частиц наполнителя, а также ведет к резкому снижению прочности и термостойкости композитов.

Таблица 2

Физико-механические показатели композитов, изготовленных на основе синтезированного фосфатного связующего

Свойства композитов	Прототип	Состав связующего				
		1	2	3	Запредельные значения	
					4	5
Предел прочности при сжатии, МПа	96,0	130,0	112,0	100,0	86,0	78,0
Термостойкость, количество теплосмен, 1000 °С - вода	50	52	50	51	40	31
Водопоглощение, %	6,43	7,26	6,98	6,64	8,21	7,84
Пористость, %	16,41	18,15	17,21	17,03	19,37	18,89
Объемная масса, г/см ³	2,73	2,93	2,87	2,81	2,69	2,74

Это препятствует образованию однородной структуры композитов и ведет к ухудшению физико-механических характеристик материала.

Оптимальное количество глины, введенной в состав нейтрализующего компонента лежит в пределах 5-15 %, плотность полученного связующего 1,39-1,43 г/см³.

Из табл. 2 видно, что композиционные материалы, изготовленные на основе предлагаемой сырьевой смеси для фосфатного связующего, имеют предел прочности в 1,3 раза выше, чем у прототипа, отличаются пониженным расходом ортофосфорной кислоты.

Источники информации:

1. А.с. СССР 1321711, МПК С 04В 12/02, 1987.

2. А.с. СССР 1535859, МПК С 04В 12/02, 1990.

3. Кузьменков М.И., Плышевский С.В.. Получение фосфатной связки из хромсодержащих отходов кожевенного производства // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Труды второй н.-т. конф. Часть II. - Гродно, 1997. - С.117-122.