

666  
Б.95

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.974.2:666.768

**Бычек Инга Владимировна**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО  
И ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ  
ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

+

Минск 2004

Работа выполнена в УО «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре химической технологии вяжущих материалов.

Научный руководитель

заслуженный деятель науки  
Республики Беларусь,  
доктор технических наук, профессор  
**Кузьменков Михаил Иванович**  
(заведующий кафедрой химической  
технологии вяжущих материалов  
УО «Белорусский государственный  
технологический университет»)

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент  
**Батяновский Эдуард Иванович**  
(заведующий кафедрой  
«Строительные материалы и изделия»  
УО «Белорусский национальный  
технический университет»);

кандидат технических наук, доцент  
**Жарская Тамара Александровна**  
(кафедра промышленной экологии  
УО «Белорусский государственный  
технологический университет»)

Оппонирующая организация

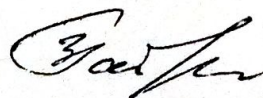
Государственное научное учреждение  
«Институт общей и неорганической  
химии Национальной академии наук  
Беларуси»

Защита состоится 25 июня 2004 г. в 14.00 часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при УО «Белорусский государственный технологический университет» (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а). Тел.: (017) 227 43 08.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УО «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «21» мая 2004 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
кандидат технических наук



С.А. Гайлевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** Наиболее крупными потребителями жаростойких материалов (штучных изделий и бетонов) являются промышленность строительных материалов, металлургия и машиностроение. Суммарная потребность Республики Беларусь в огнеупорных изделиях, которая в настоящее время удовлетворяется за счет импорта, составляет около десяти тысяч тонн в год. Вместе с тем на предприятиях - потребителях жаростойких материалов ежегодно образуется большое количество вторичных (отработанных) огнеупоров, объем которых составляет 30 - 35% от годовой потребности. В настоящее время образующиеся в республике вторичные огнеупоры, в том числе хромсодержащие, практически не используются, сбор их не организован, и они частично выбрасываются в отвал, загрязняя тем самым окружающую среду. Поэтому переработка вторичных огнеупоров на жаростойкие материалы является весьма актуальной задачей, однако отсутствие технологии данного процесса сдерживает ее решение.

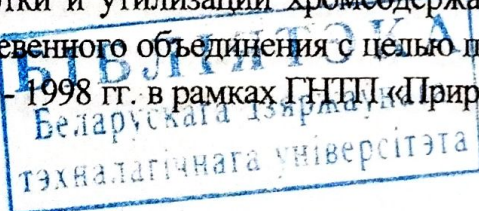
Важнейшим показателем эксплуатационных качеств жаростойких материалов наряду с огнеупорностью является их термостойкость, которая у большинства традиционных огнеупоров относительно невысокая, что является одной из причин их непродолжительного срока службы. В отличие от ныне применяемых алюмосиликатных, жидкостекольных и других связующих более высокую термостойкость жаростойким изделиям обеспечивают фосфатные. В подавляющем большинстве формирование их структуры осуществляется в процессе термообработки изделий при 300 - 600 °С, что обуславливает дополнительные затраты на их производство.

Более широкому применению фосфатных связующих в огнеупорной промышленности препятствует их относительно высокая стоимость. Решением этой проблемы может быть использование вместо технического сырья, применяемого в настоящее время для их производства, техногенных продуктов. Перспективными в этом отношении являются многотоннажные хромсодержащие отходы кожевенного производства, которые могут успешно выполнить роль нейтрализующего агента фосфорной кислоты при получении фосфатного связующего вместо технического сырья.

Таким образом, комплексная переработка токсичных хромсодержащих отходов кожевенных, цементных, известковых и других заводов обеспечивает тем самым решение многолетней проблемы их утилизации.

**Связь работы с крупными программами и темами.** Проведение научных исследований в данном направлении стимулировалось заданием 3.3.3.5 «Разработать технологию переработки и утилизации хромсодержащих отходов Минского производственного кожевенного объединения с целью получения связующих», выполнявшихся в 1997 - 1998 гг. в рамках ГНЦП «Природо-

579ар



2

пользование и охрана окружающей среды». Разработка научно – технических разделов диссертационной работы осуществлялась в соответствии с заданием 2213/1-54 «Разработать технологию получения огнеупорных материалов из техногенного сырья республики и освоить их промышленное производство», выполняемым по ГНПП «Ресурсосбережение» (№ гос. регистрации 2002176, сроки выполнения 2001 - 2004 гг.). Теоретические аспекты процесса, лежащего в основе предложенных технологий, разрабатывались в соответствии с заданием, выполнявшимся по гранту Министерства образования РБ «Получение огнеупорного бетона повышенной термостойкости для тепловых агрегатов промышленной строительной материалов» (№ гос. регистрации 2000933, 2000 г.).

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы являлась разработка технологии получения жаростойких бетонов холодного отверждения на фосфатном связующем из техногенных продуктов, предназначенных для использования в качестве футеровки тепловых агрегатов.

Для решения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать фосфатное связующее из хромсодержащих отходов;
- исследовать физико-химические свойства фосфатного связующего;
- изучить процесс холодного отверждения фосфатной вяжущей композиции в присутствии отвердителя;
- разработать состав жаростойкого бетона холодного отверждения на фосфатном связующем;
- исследовать влияние технологических параметров на физико-механические и термические свойства бетонов;
- разработать технологические схемы производства фосфатного связующего из хромсодержащих отходов и жаростойких бетонных изделий на его основе;
- провести промышленные испытания разработанных жаростойких материалов;
- разработать и утвердить комплект технической документации.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования является фосфатное связующее, полученное из хромсодержащих отходов кожевенного производства, и жаростойкие бетоны холодного отверждения на его основе. Предмет исследования – технология получения фосфатного связующего и жаростойких бетонов.

**Методология и методы проведения исследования.** Состав исходных компонентов, синтезированного фосфатного связующего и жаростойких бетонов на его основе определяли методами рентгенофазового и химического анализа. Температурные интервалы и интенсивность термических эффектов, обусловленных физическими и химическими превращениями в изучаемых объектах, изучались с помощью термогравиметрического метода анализа. Исследование природы химических связей фосфатного

связующего и состава новообразований на границе взаимодействия его с заполнителем исследовали с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием и микрорентгеноспектрального анализа. Определение физико-механических свойств жаростойких бетонов (предел прочности при сжатии, термостойкость, огнеупорность, кажущаяся плотность, открытая пористость) проводили по стандартным методикам. Набор вышеуказанных методов исследования позволил в полном объеме решить поставленные задачи.

**Научная новизна.** С помощью комплекса физико-химических методов исследования изучен процесс термохимических превращений, протекающих в полиметаллическом фосфатном связующем, впервые синтезированном с использованием золы, получаемой обжигом отхода кожевенного производства в смеси с природным алюмосиликатным компонентом. Установлена характерная особенность термохимии процесса, состоящая в расширении температурного интервала существования аморфных продуктов поликонденсации кислых фосфатов (до температуры 1100°C) вследствие снижения их кристаллизационной способности, обусловленной поликатионным составом связующего. Наличие продуктов термической поликонденсации в аморфном состоянии обеспечивает их более высокую реакционную способность по сравнению с кристаллическими продуктами, образующимися при термообработке известных одно- и двухкатионных фосфатных связующих, что подтверждается проведенным микрорентгеноспектральным исследованием толщины и состава слоя новообразований на границе фосфатного связующего с огнеупорным заполнителем. Это придает композиционным материалам на основе полиметаллического фосфатного связующего более высокие физико-механические свойства во всем температурном интервале.

Установлено, что введение в состав жаростойких материалов механически активированного отвердителя, в качестве которого использован магнезиальношпинелидный порошок, в совокупности с высокой реакционной способностью связующего обеспечивает их холодное отверждение и тем самым снижает энергозатраты на стадии их производства.

С целью регулирования скорости процесса химического взаимодействия тонкодисперсного отвердителя и фосфатного связующего разработан состав вяжущей композиции, дисперсная фаза которой включает смесь магнезиальношпинелидного и шамотного порошков. Разработаны новые составы жаростойких бетонов холодного отверждения и изучены их физико-механические свойства.

**Практическая и экономическая значимость полученных результатов.** Разработана технология производства фосфатного связующего из техногенного сырья. Оригинальность нового состава защищена патентом РФ на изобретение № 3950 с приоритетом от 25.06.1998 г. Разработана и в на-

стоящее время осваивается на предприятии «Волковыскстроймаркет» технология получения жаростойких бетонных изделий из техногенных продуктов. На «Изделия шамотнопериклазошпинелидные холодного отверждения на фосфатной связке» разработан и утвержден комплект технической документации (технологический регламент и технические условия ТУ РБ 100354659.045-2003).

Проведены технические испытания полученных жаростойких материалов в испытательном центре Научно-исследовательского республиканского унитарного предприятия «НИИСМ» с положительными результатами.

Экономические расчеты показали, что реальный народно-хозяйственный эффект от внедрения технологии фосфатного связующего мощностью 300 т в год и жаростойких бетонных изделий при производительности 1000 т составит около 95 000 и 18 500 у.е. в год соответственно. Кроме того, наряду с экономическим, достигается экологический эффект за счет утилизации токсичных хромсодержащих отходов.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту.**

1. Параметры синтеза полиметаллического фосфатного связующего с использованием золы, полученной обжигом отхода кожевенного производства в смеси с природным алюмосиликатным компонентом.

2. Установление более широкого температурного интервала существования аморфных продуктов поликонденсации кислых фосфатов при термообработке полиметаллического фосфатного связующего.

3. Результаты изучения химии холодного отверждения фосфатных жаростойких бетонов с использованием механоактивированного магнийсодержащего отвердителя.

4. Состав и физико-механические свойства фосфатного связующего и жаростойких бетонов.

5. Технология производства фосфатного связующего и жаростойких материалов на его основе.

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании эксперимента и его проведении, анализе полученных результатов, подготовке публикаций и научных докладов, разработке и утверждении нормативно-технической документации, испытании технологии и получении опытно-промышленных партий жаростойких бетонных изделий.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на Международной научно-технической конференции «Силикатные технологии» (Каунас, 1999 г.), Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (Минск, 1999 г.), четвертой Международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия

энергии, сырья и материалов» (Гродно, 2000 г.), Международной научно-технической конференции «Ресурсо - и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2000 г.), II Международной научно-технической конференции «Композиционные материалы» (Киев, 2001 г.), Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 2002 г.), пятой Международной научно-технической конференции «Новые технологии в химической промышленности» (Минск, 2002 г.), Международной научно-практической конференции «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее» (Москва, 2003 г.), Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2003 г.).

**Опубликованность результатов.** По результатам исследований опубликовано 12 научных работ, в том числе 9 статей и материалов конференций, 2 тезисов докладов. Получен патент РБ № 3950 «Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего» с приоритетом от 25.06.1998 г. Поданы 4 заявки на получение патента РБ (№ а 20020479 от 31.05.2002 г., № а 20020956 от 27.11.2002 г., № а 20030636 от 20.06.2003 г., № а 20030927 от 08.10.2003 г.).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, основных результатов и выводов, списка использованных источников и приложений. Объем диссертации 240 листов машинописного текста. Диссертация содержит 30 рисунков, 20 таблиц, 202 литературных источника, 11 приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена аналитическому обзору литературы.

В обзоре приведены данные по составам и свойствам различных видов фосфатных связующих и жаростойких материалов на их основе, твердеющих в процессе термообработки. Рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о механизме твердения фосфатных связующих и композитов на их основе. Показана перспективность использования фосфатных композиционных материалов холодного отверждения. Анализ литературных источников показал, что жаростойкие материалы на основе фосфатных связующих обладают комплексом ценных эксплуатационных свойств, прежде всего высокой термостойкостью, что обеспечивает им успешную работу в тепловых агрегатах, работающих в режиме жесткого термоциклирования. Однако более широкому применению фосфатных связующих препятствует их относительно высокая стоимость. Решением этой проблемы может быть

использование вместо технического сырья, применяемого в настоящее время для их производства, техногенных продуктов.

Как показал анализ литературы, показатели свойств фосфатных жаростойких бетонов из техногенных продуктов (вторичных огнеупоров) практически находятся на уровне свойств бетонов, полученных из технических материалов. Однако известные жаростойкие материалы на фосфатных связующих приобретают заданные свойства только после тепловой обработки, стоимость энергозатрат на осуществление которой составляет значительную долю их себестоимости. Поэтому с целью ее снижения актуальным является изыскание возможностей отверждения фосфатных жаростойких бетонов в естественных условиях.

Основной причиной, препятствующей успешному решению указанной задачи, является недостаточное знание химии твердения фосфатных связующих, особенно поликатионных. Имеющиеся литературные сведения свидетельствуют об отсутствии единства взглядов, что диктует необходимость проведения дальнейших исследований в этом направлении. Выяснение химии твердения и изыскание путей управления этим процессом позволит получать фосфатные связующие, обладающие повышенной реакционной способностью, и на их основе жаростойкие материалы холодного отверждения с заданными свойствами.

По литературным данным системных исследований по получению жаростойких бетонов холодного отверждения из вторичных огнеупоров на основе фосфатных связующих не проводилось.

На основании изложенного в первой главе материала поставлена цель и определены основные задачи исследования.

**Во второй главе** описаны характеристика исходных материалов и методы исследования.

Для синтеза фосфатного связующего использовались зола, полученная обжигом технологического ила АО «Минское производственное кожевенное объединение», экстракционная фосфорная кислота производства ОАО «Гомельский химический завод» с массовой долей  $\text{H}_3\text{PO}_4$  не менее 73% и формалин по ГОСТ 1625-89 с массовой долей формальдегида  $37 \pm 0,5\%$ . Отход представляет собой осадок, образующийся при нейтрализации сточных вод, и состоит из отработанных растворов химических реагентов со всех технологических стадий кожевенного производства. Алюмосиликатными компонентами служили распространенные виды глины РБ (легкоплавкие и тугоплавкие).

Для разработки составов жаростойких материалов и исследования свойств использовались вторичные магнезиальношпинелидные (периклазохромитовые и периклазошпинелидные) и шамотные огнеупоры, отслужившие срок службы в качестве футеровок во вращающихся печах для получения портландцементного клинкера ОАО «Красносельскстройматериала».



лы», синтезированное фосфатное связующее, алюмофосфатное производства ОАО «Гомельский химический завод» и алюмохромфосфатное ЗАО «Фосфорогенные концентраты» (Россия).

Состав исходных компонентов, синтезированного фосфатного связующего и жаростойких бетонов на его основе определяли методами рентгенофазового (ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$ ) и химического анализа по стандартным методикам. Температурные интервалы и интенсивность термических эффектов, обусловленных физическими и химическими превращениями в изучаемых объектах, изучали с помощью термогравиметрического метода анализа (Q-1500D, 10 град/мин,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Исследование природы химических связей фосфатного связующего и состава новообразований на границе взаимодействия его с заполнителем исследовали с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием (NEXUS, 300 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) и микрорентгеноспектрального анализа (электронный микроскоп Cam Scan, микрорентгеноспектральный анализатор AN 10000).

Физико-механические свойства вяжущей композиции и жаростойких бетонов (предел прочности при сжатии, термостойкость, огнеупорность, кажущаяся плотность, открытая пористость) проводили в соответствии с ГОСТ 4071.1-94, 20910-90, 4069-69, 2409-95, 310.3-76.

**В третьей главе** проведен синтез и исследование фосфатного связующего из хромсодержащего отхода кожевенного производства.

С целью оценки реакционной способности отхода по отношению к фосфорной кислоте и установления его вещественного состава был проведен постадийный анализ технологического процесса кожевенного производства, который показал присутствие в нем карбонатов, сульфатов, хлоридов различных металлов, которые находятся как в виде твердых солей, так и в растворенном состоянии.

При обжиге отхода образуется зола, представляющая собой мелкодисперсный порошок насыпной плотностью 550  $\text{kg/m}^3$ , элементный состав которой приведен в табл. 1.

Элементный состав золы

Таблица 1

Элемент	Ca	Cr	Al	Fe	Si	Na	Mg	C	S	Cl	ост.
Массовая доля, %	37,8	10,7	1,9	1,5	1,3	0,7	0,3	9,0	2,9	0,9	32,9

Установлено, что в процессе нагревания ила выше 850 °С идет интенсивное окисление трехвалентного хрома до шестивалентного с образованием основного компонента золы – хромата кальция, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Кроме него, в составе золы в меньших количествах присутствуют оксиды

CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO. На основании данных химического анализа в золе соединения хрома в трех- и шестивалентном состоянии находятся в соотношении приблизительно 1 : 3.

Низкая насыпная плотность образующейся золы вызывала большой пылеунос при обжиге ила, поэтому с целью ее увеличения предложено было вводить в состав ила глину. Обжиг ила в присутствии глины позволил повысить насыпную плотность золы до 900 кг/м<sup>3</sup>.

С целью оптимизации параметров синтеза фосфатного связующего были проведены исследования по изучению влияния температуры обжига ила, количества глины в иле, состава глины, концентрации фосфорной кислоты и соотношения исходных компонентов на свойства связующего. Вяжущая способность связующих оценивалась по пределу прочности при сжатии образцов фосфатных композиционных материалов на основе шамотного заполнителя, обожженных при температуре 1000 °С.

На основании системного исследования параметров синтеза выявлены их оптимальные значения, обеспечивающие получение фосфатного связующего с высокими вяжущими свойствами: температура обжига ила 800 - 900 °С, количество глины в иле 10 - 15 мас. %, плотность фосфорной кислоты 1335 кг/м<sup>3</sup>, концентрация золы 5 - 7,5 мас. %.

С целью установления наиболее значимых параметров синтеза фосфатного связующего на основании результатов эксперимента был проведен регрессионный анализ, который показал, что наибольшее влияние на прочность композитов оказывает температура обжига ила, менее значимое – количество глины. Состав глины существенного влияния на свойства не оказывает, позволяя тем самым использовать более доступные легкоплавкие глины.

Фосфатное связующее оптимального состава сравнивали с контрольными: связующим на основе золы без добавления глины, глинофосфатным и алюмохромфосфатным связующим. Добавление глины в состав ила на 15 - 25 % увеличивает прочность при сжатии жаростойких материалов на полученном связующем по сравнению с контрольными, что обусловлено более сложным его составом.

Синтезированное связующее является новой разновидностью фосфатных связующих и названо полиметаллическим (ПМФС), отличительной особенностью которого является то, что оно представляет собой тонкодисперсную суспензию плотностью 1370 - 1400 кг/м<sup>3</sup>. Жидкая часть его состоит из свободной фосфорной кислоты и растворов кислых фосфатов металлов, в основном кальция, хрома и алюминия. Массовая доля тонкодисперсного рентгеноаморфного осадка в связующем составляет 10 - 12 %. По данным метода ИК – спектроскопии в нем присутствует дигидрофосфат и сульфат кальция.

Изучение длительности хранения фосфатного связующего показало, что оно легко взмучивается и обладает вяжущей способностью в течение года. Свойства материалов на его основе даже после такого срока хранения не менялись, что вполне достаточно для практического использования.

Поскольку ПМФС представляет собой суспензию, а в промышленности наибольшее распространение получили гомогенные фосфатные связующие, было изучено влияние дисперсной фазы на его свойства и наиболее распространенные алюмофосфатное (АФС) и алюмохромфосфатное (АХФС) связующие. С этой целью из ПМФС выделяли осадок и образцы композитов на основе гомогенного связующего (жидкой части) испытывали на прочность при сжатии. Кроме того, были синтезированы АФС и АХФС, в состав которых дополнительно вводили глину. Результаты показали, что гетерогенные фосфатные связующие придают композиционным материалам на их основе прочность в 1,5 раза выше по сравнению с гомогенными.

Исследование температурных интервалов превращений, протекающих в ПМФС при нагревании, показало наличие на кривой ДТА только одного глубокого эндоэффекта в интервале температур 120 – 540 °С с минимумом при 180 °С. Именно в этом температурном интервале происходит дегидратация и поликонденсация образующихся кислых фосфатов кальция, хрома и алюминия. По литературным данным дегидратация индивидуальных кристаллогидратов дигидрофосфатов протекает в несколько стадий, что регистрируется на дериватограммах отчетливыми эндоэффектами. Причем, при их дегидратации и поликонденсации в определенном температурном интервале образуется аморфная фаза, из которой при дальнейшем нагревании выкристаллизовываются новообразования. В исследуемом ПМФС по сравнению с известными АФС и АХФС аморфная фаза сохраняется вплоть до 1100 °С, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Из приведенного следует, что отличительной особенностью ПМФС является то, что при его нагревании продукты поликонденсации кислых фосфатов находятся в аморфном состоянии в более широком температурном интервале вследствие снижения их кристаллизационной способности, обусловленной поликатионным составом связующего. Это служит предпосылкой его высокой реакционной способности, что и обеспечивает композиционным материалам на его основе повышенные эксплуатационные свойства.

***В четвертой главе*** выполнено исследование процесса холодного отверждения жаростойких бетонов.

Из литературных источников известно, что химическое взаимодействие фосфорной кислоты с некоторыми заполнителями происходит при комнатной температуре с образованием кислых фосфатов, которые явля-

ются основной причиной низкой водостойкости нетермообработанных фосфатных композиционных материалов. Для устранения указанного недостатка обычно проводят термообработку материалов, которая обеспечивает завершение процессов нейтрализации и последующую поликонденсацию с образованием труднорастворимых фосфатных соединений, что делает материалы водостойкими.

В связи с этим при разработке составов жаростойких бетонов холодного отверждения на фосфатных связующих возникла необходимость во введении специального отвердителя, который за счет своей высокой реакционной способности обеспечит завершение вышеуказанных процессов при комнатной температуре.

Наиболее перспективными для осуществления холодного отверждения фосфатных композиционных материалов являются вещества, содержащие оксиды металлов, которые взаимодействуют с фосфатным связующим при нормальной температуре. Кроме химического аспекта при разработке составов бетонов принимали во внимание доступность и стоимость сырьевых материалов для их производства. Поэтому при выборе отвердителя предпочтение было отдано магнийсодержащим соединениям, а именно, отработанным магнезиальношпинелидным огнеупорам.

Дополнительным фактором, способным оказывать влияние на процесс отверждения, явилась механоактивация порошка. Именно совокупность химической природы отвердителя и степени механоактивации определяет высокую эффективность тонкодисперсного магнийсодержащего порошка при взаимодействии с фосфатным связующим в естественных условиях.

Для получения жаростойких бетонов с высокими техническими характеристиками важным является согласование скорости процесса химического взаимодействия тонкодисперсного отвердителя и связующего с интенсивностью процесса структурообразования. Поэтому управлять процессом взаимодействия компонентов можно как варьированием дисперсности отвердителя, так и использованием соединений, которые будут снижать скорость отверждения системы. В данной работе для снижения чрезмерной активности взаимодействия компонентов и увеличения сроков схватывания и длительности твердения бетонов использовали тонкодисперсный шамотный порошок.

С учетом выше приведенного был разработан состав вяжущей композиции, включающей смесь порошков, получаемых помолом вторичных магнезиальношпинелидного и шамотного огнеупоров, и полиметаллическое фосфатное связующее. Результаты исследования сроков схватывания и длительности твердения вяжущей композиции на основе ПМФС, приведенные в табл. 2, подтвердили вывод о том, что процессом холодного отверждения в выбранных системах можно управлять.

Таблица 2

Сроки схватывания и длительность твердения вяжущей композиции

Дисперсная фаза	Содержание связующего, мас. %	Сроки схватывания, мин		Время затвердевания, мин
		начало	окончание	
Отвердитель фракции				
-0,08 мм	-	-	-	мгновенно
-0,16 мм	28,1	14	20	31
-0,315 мм	24,8	19	32	38
-0,63 мм	22,5	28	54	72
Смесь отвердителя фракции менее 0,08 мм и шамотного порошка при содержании отвердителя, 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

Термогравиметрическим, рентгенофазовым методами анализа и инфракрасной спектроскопией исследованы физико-химические процессы, происходящие при твердении вяжущей композиции в естественных условиях. Установлено, что основными продуктами твердения являются аморфные гидрофосфат, средний ортофосфат и дифосфат магния. Подавление процесса кристаллизации новообразований обусловлено поликатионным составом фосфатного связующего и вяжущей системы.

Состав новообразований на границе взаимодействия полиметаллического фосфатного связующего с периклазошпинелидным наполнителем исследовали с помощью микрорентгеноспектрального метода анализа. В литературе сведений относительно полноты их взаимодействия, о составе и толщине слоя новообразований не найдено.

Исследование проводили на модельном образце, в котором между двумя поверхностями периклазошпинелидных пластинок находилась прослойка вяжущей композиции из смеси периклазошпинелидного и шамотного порошков фракции менее 0,08 мм и ПМФС.

Характер изменения содержания химических элементов, присутствующих в образовавшихся соединениях в контактной зоне зерна и вяжущей композиции, определяли по направлению, перпендикулярному границе склеивания. Оценку взаимодействия связующего с наполнителем проводили по основным компонентам, присутствующим в наполнителе и вяжущей композиции ( $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ).

Рассмотрение контактной зоны поверхности зерна с вяжущей композицией показало, что резкое количественное изменение концентрации оксидов происходит на границе зерна в слое толщиной около 3 - 4 мкм.

Поскольку, как указывалось выше, ПМФС обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с наиболее распространенными фосфатными связующими, оно должно активнее взаимодействовать с заполнителем. Поэтому сделано предположение, что толщина слоя новообразований при взаимодействии этих связующих с заполнителем будет меньшей. Результаты исследований толщины слоя новообразований на границе взаимодействия периклазошпинелидного заполнителя и АФС показали, что здесь изменение концентрации оксидов происходит в более тонком переходном слое (менее 3 мкм) по сравнению с ПМФС. Это подтвердило, что более активное взаимодействие ПМФС с заполнителем приводит к большей толщине слоя новообразований по сравнению с известными связующими, вследствие чего жаростойкие изделия на его основе имеют высокие прочностные показатели.

На основании результатов анализа продуктов взаимодействия фосфатного связующего с заполнителем предложен новый способ получения бетонной массы, отличительная особенность которого состоит в стадийности ее приготовления. При таком способе получения бетонной массы прочность жаростойких изделий увеличивается на 20%.

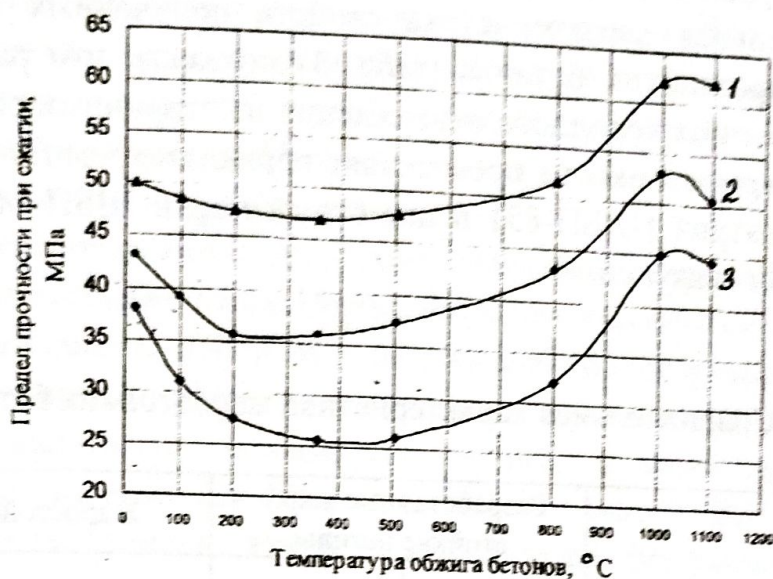
**Пятая глава** посвящена разработке составов жаростойких бетонов холодного отверждения.

Разработаны составы и технологические параметры получения периклазошпинелидного и шамотного жаростойких бетонных изделий холодного отверждения, при этом варьировали гранулометрией заполнителей, количеством отвердителя и шамотного порошка, содержанием фосфатного связующего, усилием прессования, временем выдержки массы перед формованием и длительностью твердения бетонных масс.

Оптимальные составы периклазошпинелидного и шамотного бетона включают соответственно, мас. %: заполнитель 74 - 78, шамотный порошок фракции менее 0,08 мм 15 - 17, связующее 7 - 9; заполнитель 79 - 83, отвердитель фракции менее 0,08 мм 10 - 12, связующее 7 - 9. Максимальную прочность изделиям из жаростойких бетонов обеспечивают оптимальные значения технологических параметров: удельное давление прессования - 20 - 30 МПа, длительность твердения периклазошпинелидных бетонов - не менее двух часов, шамотных - двух суток.

Как было указано выше, длительное пребывание ПМФС в аморфном состоянии обеспечивает ему высокую реакционную способность. Поскольку температурные интервалы существования аморфной фазы у наиболее распространенных одно- и двухкатионных фосфатных связующих ниже, то можно предположить, что вследствие этого они будут обладать меньшей реакционной способностью. Для подтверждения этого были изучены прочностные свойства бетонов на основе ПМФС, АХФС и АФС при холодном твердении и при нагревании. Влияние вида фосфатного связую-

щего на прочностные свойства жаростойких бетонов изучали на оптимальном составе шамотной бетонной массы.



Зависимость прочности бетонов от температуры термообработки

- Жаростойкий бетон на:
- 1 – полиметаллическом фосфатном связующем
  - 2 – алюмохромфосфатном связующем
  - 3 – алюмофосфатном связующем

Результаты показали, что наибольшая прочность бетона достигается при использовании ПМФС. Причем из рисунка видно, что бетоны при нагреве дают спад прочности до температуры 300 - 400 °C, характерный для жаростойких материалов на основе фосфатных связующих. Однако уменьшение предела прочности при сжатии образцов бетонов на основе данных связующих в указанном интервале происходит не одинаково. Наибольший спад прочности наблюдается у образцов бетонов на основе АФС (30%), обусловленный превращениями аморфных продуктов в процессе дегидратации фосфатов в кристаллические. После дегидратации происходит некоторое упорядочение структуры продуктов, что и вызывает при более высоких температурах рост прочности образцов композитов. Меньший спад прочности имеют образцы бетонов на АХФС вследствие увеличения температурного интервала существования аморфных продуктов поликонденсации кислых фосфатов данного связующего (15%). Прочность бетона на основе ПМФС падает незначительно (5%), что обусловлено пребыванием его в аморфном состоянии в более широком температурном интервале и взаимодействием аморфизированных продуктов поликонденсации связующего с зернами огнеупорного заполнителя.

Таким образом, аморфная структура продуктов поликонденсации ПМФС обеспечивает ему повышенную реакционную способность, что приводит к более активному его взаимодействию с заполнителем, вследст-

вие чего жаростойкие бетоны на его основе имеют более высокие физико-механические свойства во всем температурном интервале по сравнению с одно- и двухкатионными фосфатными связующими.

Сравнительная характеристика свойств полученных и известных фосфатных жаростойких бетонов (табл. 3) показала, что разработанные жаростойкие бетоны холодного отверждения из вторичных огнеупоров по прочности и термостойкости превосходят периклазохромитовый бетон на полифосфате натрия ПХБП-851 и шамотный марки ШБП-442 на алюмохромфосфатном связующем.

Таблица 3

## Сравнительная характеристика жаростойких бетонов

Наименование показателей	Разработанные жаростойкие бетоны		Жаростойкие бетоны	
	периклазошпинелидный	шамотный	периклазохромитовый ПХБП-851	шамотный ШБП-442
1. Условия твердения	на воздухе	на воздухе	термообработка при 150°C	термообработка при 300°C
2. Предел прочности при сжатии, МПа:				
- после отверждения	91,8	50,1	53,0	32,5
- после обжига при 1000 °С	92,3	62,8	34,5	43,6
3. Термостойкость, циклов теплосмен (1300 °С – вода)	8	50	1	24
4. Огнеупорность, °С	1250	1300	1770	1680
5. Открытая пористость, %	17,8	18,6	22,0	20,4
6. Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	2530	2044	2790	2040
7. ТКЛР, град <sup>-1</sup> , $\alpha \cdot 10^6$	11,4	6,7	14,2	4,3

Разработанные жаростойкие бетоны могут быть использованы в качестве футеровки в печах; испытывающих частые и резкие перепады температур, с максимальной температурой применения 1100 °С.

**В шестой главе** разработана технология производства фосфатного связующего и жаростойких бетонов и представлены результаты его испытаний.

На основании результатов физико-химических исследований разработаны технологические схемы производства полиметаллического фосфатного связующего и жаростойких материалов и проведена их успешная опытно-промышленная апробация.



Организация участка по производству жаростойких изделий по указанной технологии мощностью около 1000 тонн изделий в год в настоящее время осваивается на предприятии «Волковыскстроймаркет».

Разработан и утвержден комплект технической документации (исходные данные на проектирование участка по производству жаростойких материалов, технологический регламент и технические условия ТУ РБ 100354659.045-2003 «Изделия шамотнопериклазошпинелидные холодного отверждения на фосфатной связке»).

Проведены технические испытания полученных жаростойких бетонных изделий в испытательном центре Научно-исследовательского республиканского унитарного предприятия «НИИСМ» с положительными результатами.

Экономический эффект от внедрения технологии производства фосфатного связующего при годовом выпуске 300 т и жаростойких материалов при производительности 1000 т изделий составит 95 000 и 18 500 долларов в год соответственно. Кроме того, получение фосфатного связующего и жаростойких материалов из хромсодержащих отходов целесообразно не только с экономической, но и экологической точки зрения, обеспечив тем самым решение многолетней проблемы их утилизации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны параметры синтеза полиметаллического фосфатного связующего с использованием золы, получаемой обжигом при температуре 800 - 900 °С отхода кожевенного производства в смеси с природным алюмосиликатным компонентом. Синтезированное фосфатное связующее представляет собой суспензию с содержанием твердой фазы 10 - 12 %, жидкая часть которого включает растворы дигидрофосфатов преимущественно кальция, хрома, алюминия, а твердая фаза - дигидрофосфат и сульфат кальция /1, 2, 5, 10, 12/.

2. Изучены термохимические превращения полиметаллического фосфатного связующего и установлена характерная особенность химии его отверждения, заключающаяся в расширении температурного интервала существования аморфных продуктов поликонденсации кислых фосфатов (до температуры 1100 °С) вследствие снижения их кристаллизационной способности, обусловленной поликатионным составом связующего, что придает ему более высокую реакционную способность по сравнению с одно- и двухкатионными фосфатными связующими /1/.

3. Показано, что введение в состав жаростойких материалов механоактивированного отвердителя, в качестве которого использован магниальношпинелидный порошок, получаемый помолом вторичных огнеупоров, в совокупности с высокой реакционной способностью связующего обеспечивает их холодное отверждение и тем самым снижает энергозатра-

ты на стадии их производства. С целью регулирования скорости процесса химического взаимодействия исходных компонентов разработан состав вяжущей композиции, включающей смесь магнезиальношпинелидного и шамотного порошков и фосфатное связующее. Установлена взаимосвязь между режимом механоактивации отвердителя и временем отверждения фосфатной вяжущей композиции, значение которого лежит в пределах 25 – 90 мин /6 - 9/.

4. Термогравиметрическим, рентгенофазовым, микрорентгеноспектральными методами анализа и инфракрасной спектроскопией исследованы физико-химические процессы, происходящие при холодном отверждении вяжущей композиции. Установлено, что основными продуктами твердения являются аморфные фосфаты магния. Подавление процесса кристаллизации новообразований обусловлено поликатионным составом вяжущей системы /6, 8/.

5. Разработаны составы и технологические параметры получения периклазошпинелидного и шамотного жаростойких бетонов холодного отверждения. Состав периклазошпинелидного и шамотного бетона соответственно следующий, масс. %: заполнитель 74 - 78, шамотный порошок фракции менее 0,08 мм 15 - 17, связующее 7 - 9; заполнитель 79 - 83, отвердитель фракции менее 0,08 мм 10 - 12, связующее 7 - 9. Оптимальными значениями технологических параметров, обеспечивающими максимальную прочность изделиям из жаростойких бетонов, являются: удельное давление прессования – 20 - 30 МПа, длительность твердения периклазошпинелидных бетонов – не менее двух часов, шамотных – двух суток /7 - 9, 11, 13 - 16/.

6. Более высокая реакционная способность полиметаллического фосфатного связующего по сравнению с одно- и двухкатионными связующими подтверждается большей толщиной слоя новообразований при его взаимодействии с огнеупорным заполнителем, установленной микрорентгеноспектральным исследованием, вследствие чего жаростойкие изделия на его основе имеют на 15 – 25 % более высокие физико-механические свойства во всем температурном интервале /3, 4, 8/.

По физико – механическим свойствам жаростойкие бетоны превосходят известные периклазохромитовый бетон на полифосфате натрия ПХБП-851 и шамотный марки ШБП-442 на алюмохромфосфатном связующем /7, 8, 9/.

7. Разработаны технологические схемы производства фосфатного связующего и жаростойких бетонов и проведена их успешная опытно-промышленная апробация. Проведены физико-механические испытания жаростойких бетонных изделий в испытательном центре Научно-исследовательского республиканского унитарного предприятия «НИИСМ» с положительными результатами. Разработан и утвержден комплект техниче-

ской документации на «Изделия шамотнопериклазошпинелидные холодного отверждения на фосфатной связке» (исходные данные на проектирование участка по производству жаростойких материалов, технологический регламент и технические условия ТУ РБ 100354659.045-2003) /5, 8/.

Экономический эффект от внедрения технологии производства фосфатного связующего мощностью 300 т и жаростойких бетонных изделий при годовом выпуске 1000 т составит 95 000 и 18 500 у.е. в год соответственно. Кроме того, наряду с экономическим, достигается экологический эффект за счет переработки токсичных хромсодержащих отходов.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Бычек И.В., Кузьменков М.И., Капитанова О.А. Фосфатное связующее из отходов кожевенного производства // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хіміч. навук. – 2000. – № 4. – С. 122 - 125.

2. Кузьменков М.И., Бычек И.В. Синтез фосфатного связующего из хромсодержащих отходов кожевенного производства // Lietuvos mokslas ir pramone: Tarptautines konferencijos pranesimu medžiaga, Kaunas, 1999 m. balandžio 21 - 23 d. / Kauno technologijos universitetas. – Kaunas, 1999. – P. 34 - 37.

3. Бычек И.В. Огнеупорный бетон на фосфатном связующем из техногенного сырья // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Материалы межд. науч.-технич. конф., Минск, 20 - 22 окт. 1999 г. / Белорус. госуд. технол. ун-т. – Минск, 1999. – С. 61 - 62.

4. Бычек И.В., Кузьменков М.И., Капитанова О.А. Получение огнеупорного бетона на фосфатном связующем из техногенных продуктов // Ресурсо - и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы межд. науч.-технич. конф., Минск, 9 - 10 нояб. 2000 г. / Белорус. госуд. технол. ун-т. – Минск, 2000. – С. 196 - 197.

5. Бычек И.В., Капитанова О.А. Комплексное использование хромсодержащих отходов кожевенного производства // Ресурсо - и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы межд. науч.-технич. конф., Минск, 9 - 10 нояб. 2000 г. / Белорус. госуд. технол. ун-т. – Минск, 2000. – С. 198 - 201.

6. Композиции на фосфатных связующих холодного отверждения / С.В. Плышевский, М.И. Кузьменков, Н.Г. Стародубенко, И.В. Бычек // Труды Белорус. госуд. технологич. ун-та. Сер. 3, Химия и технология неорганич. веществ. – 2002. – Вып. 10. – С. 194 - 196.

7. Переработка отработанных огнеупорных изделий на жаростойкие бетоны / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, И.В. Бычек, Н.Г. Стародубенко

бенко // Новые технологии в химической промышленности: Материалы межд. науч.-технич. конф., Минск, 20 - 22 нояб. 2002 г. / Белорус. госуд. технол. ун-т. – Минск, 2002. – С. 172 - 175.

8. Кузьменков М.И., Плышевский С.В., Бычек И.В., Стародубенко Н.Г. Малоэнергоемкая технология производства жаростойких бетонов из вторичных огнеупоров // Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: Труды межд. науч.-практич. конф., Москва, 14 - 17 окт. 2003 г. / Российский химико-технологич. ун-т им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2003. – Т. 5. – С. 53 - 58.

9. Кузьменков М.И., Плышевский С.В., Бычек И.В. Жаростойкие бетоны из вторичных огнеупоров на фосфатных связках // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы межд. науч.-технич. конф., Минск, 26 - 28 нояб. 2003 г. / Белорус. госуд. технол. ун-т. – Минск, 2003. – С. 26 - 28.

10. Бычек И.В., Капитанова О.А., Богданович И.А. Переработка хромсодержащих отходов кожевенного производства на фосфатное связующее // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: Тез. докл. четвертой Межд. науч.-технич. конф., Гродно, 11 - 13 окт. 2000 г. / Нац. акад. наук Беларуси. Гродненское отделение Бел. инж.-технол. академии. – Гродно, 2000. – С. 170 - 171.

11. Периклазошпинелидные огнеупорные бетонные массы холодного отверждения из вторичных огнеупоров на фосфатном связующем / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, Н.Г. Стародубенко, И.В. Бычек // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докл. Межд. науч.-технич. конф., Гродно, 25 - 26 июня 2002 г. / Нац. акад. наук Беларуси. – Гродно, 2002. – С. 85 - 86.

12. Патент 3950 С1 ВУ, МПК<sup>7</sup> С 04В 12/02. Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего / М.И. Кузьменков, Л.Г. Шишканова, И.В. Бычек, Н.Г. Стародубенко. – № а 19980604; Заявл. 25.06.1998; Опубл. 30.06.2001. – Бюл. из. № 2, 2001.

13. Заявка № а 20020479 от 31.05.2002 г. Масса для изготовления огнеупорного бетона / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, И.В. Бычек и др.

14. Заявка № а 20020956 от 27.11.2002 г. Масса для изготовления жаростойкого бетона / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, И.В. Бычек и др.

15. Заявка № а 20030636 от 20.06.2003 г. Способ получения жаростойкого бетона / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, И.В. Бычек.

16. Заявка № а 20030927 от 08.10.2003 г. Сырьевая смесь для изготовления жаростойкого бетона / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, И.В. Бычек и др.

## РЕЗЮМЕ

Бычек Инга Владимировна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО  
И ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ  
ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

ФОСФАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ, ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ, ХОЛОДНОЕ  
ОТВЕРЖДЕНИЕ, ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ КОЖЕВЕННОГО  
ПРОИЗВОДСТВА, ВТОРИЧНЫЕ ОГНЕУПОРЫ, ТЕХНОЛОГИЯ

Объект исследования – фосфатное связующее, полученное из хромсодержащих отходов кожевенного производства, и жаростойкие бетоны холодного отверждения на его основе. Предмет исследования – технология производства фосфатного связующего и жаростойких бетонов.

Цель работы – разработка технологии получения жаростойких бетонов холодного отверждения на фосфатном связующем из техногенных продуктов, предназначенных для использования в качестве футеровки тепловых агрегатов.

Разработаны параметры синтеза полиметаллического фосфатного связующего с использованием золы, получаемой обжигом отхода кожевенного производства, и изучен процесс протекающих в нем термохимических превращений. Установлено расширение температурного интервала существования аморфных продуктов поликонденсации кислых фосфатов связующего, что обеспечивает их повышенную реакционную способность. Показано, что введение в состав жаростойких материалов механоактивированного магнийсодержащего отвердителя в совокупности с высокой реакционной способностью связующего обеспечивает их холодное отверждение. Разработан состав вяжущей композиции и жаростойких бетонов на ее основе из вторичных огнеупоров и исследована химия их холодного отверждения. По физико-механическим свойствам полученные жаростойкие материалы превосходят бетоны на известных фосфатных связующих.

Разработан и утвержден комплект технической документации на «Изделия шамотнопериклазошпинелидные холодного отверждения на фосфатной связке». Разработана технология получения фосфатного связующего и жаростойких материалов и проведена их успешная опытно-промышленная апробация. Показано, что внедрение технологии производства жаростойких материалов позволяет решить важную народнохозяйственную задачу по импортозамещению и достигнуть годового экономического эффекта в размере 18 500 у.е. в расчете на 1000 т изделий.

## РЭЗЮМЭ

Бычак Інга Уладзіміраўна

**ТЕХНАЛОГІЯ АТРЫМАННЯ ФАСФАТНАГА СУВЯЗНАГА  
І ГАРАЧАЎСТОЙЛІВЫХ БЕТОНАЎ ХАЛОДНАГА  
АЦВЯРДЖЭННЯ З ХРОМЗМЯШЧАЛЬНЫХ АДЫХОДАЎ**

ФАСФАТНАЕ СУВЯЗНАЕ, ГАРАЧАЎСТОЙЛІВЫЯ БЕТОНЫ,  
ХАЛОДНАЕ АЦВЯРДЖЭННЕ, ХРОМЗМЯШЧАЛЬНЫЯ АДЫХОДЫ  
ГАРБАРНАЙ ВЫТВОРЧАСЦІ, ДРУГАСНЫЯ ВОГНЕТРЫВАЛЫЯ  
МАТЭРЫЯЛЫ, ТЭХНАЛОГІЯ

Аб'ект даследавання – фасфатнае сувязнае, атрыманае з хромзмяшчальных адыходаў гарбарнай вытворчасці, і гарачаўстойлівыя бетоны халоднага ацвярджэння на яго аснове. Прадмет даследавання – тэхналогія вытворчасці фасфатнага сувязнага і гарачаўстойлівых бетонаў.

Мэта даследавання – распрацоўка тэхналогіі атрымання гарачаўстойлівых бетонаў халоднага ацвярджэння на фасфатным сувязным з тэхнагенных прадуктаў, прызначаных для выкарыстання ў якасці футроўкі цеплавых агрэгатаў.

Распрацаваны параметры сінтэзу поліметалічнага фасфатнага сувязнага з выкарыстаннем попелу, атрыманага абпалам адыходу гарбарнай вытворчасці, і вывучаны працэс тэрмахімічных ператварэнняў, якія адбываюцца ў ім. Устаноўлена расшырэнне тэмпературнага інтэрвалу існавання аморфных прадуктаў полікандэнсацыі кіслых фасфатаў сувязнага, што забяспечвае іх павышаную рэакцыйную здольнасць. Паказана, што ўвядзенне ў састаў гарачаўстойлівых матэрыялаў механаактываванага магнійзмяшчальнага ацвярджальніка ў сукупнасці з высокай рэакцыйнай здольнасцю сувязнага забяспечвае іх халоднае ацвярджэнне. Распрацаваны састаў сувязнай кампазіцыі і гарачаўстойлівых бетонаў на яе аснове з другасных вогнетрывалых матэрыялаў і даследавана хімія іх халоднага ацвярджэння. Па фізіка-механічных уласцівасцях атрыманыя гарачаўстойлівыя матэрыялы перавышаюць бетоны на вядомых фасфатных сувязных.

Распрацаваны і зацверджаны камплект тэхнічнай дакументацыі на “Вырабы шамотнаперыклазашпінэлідных халоднага ацвярджэння на фасфатнай звязцы”. Распрацавана тэхналогія атрымання фасфатнага сувязнага і гарачаўстойлівых матэрыялаў і праведзена іх паспяховае доследна-прамысловая апрацацыя. Паказана, што ўкараненне тэхналогіі вытворчасці гарачаўстойлівых матэрыялаў дазваляе рашыць важную народна-гаспадарчую задачу па імпартазамышчэнню і дасягнуць гадавога эканамічнага эфекту ў памеры 18 500 у.а. у разліку на 1000 т вырабаў.

## SUMMARY

Bychek Inga Vladimirovna

### **TECHNOLOGY OF OBTAINING PHOSPHATE BINDER AND HEAT-RESISTANT CONCRETES OF COLD HARDENING FROM CHROMIUM-CONTAINING WASTES**

PHOSPHATE BINDER, HEAT-RESISTANT CONCRETES, COLD HARDENING, CHROMIUM-CONTAINING WASTES OF TANNING MANUFACTURE, SECONDARY REFRACTORY MATERIALS, TECHNOLOGY

The object of the research is a phosphate binder, obtained from chromium-containing wastes of tanning manufacture, and heat-resistant cold hardened concretes on its base. The subject of the research is technology of production of the phosphate binder and heat-resistant concretes.

The purpose of the work is to work out a technology of obtaining heat-resistant cold hardened concretes on the basis of the phosphate binder from wastes. Heat-resistant concretes are intended for lining the thermal units.

There have been developed the parameters of synthesis of polymetal phosphate binder with the use of ashes obtained by burning wastes of tanning manufacture. The process of thermochemical transformations proceeding in it has been studied. There has been established the expansion of a temperature interval of existence of amorphous products of sour phosphate binder polycondensation, that ensures their increased reactionary ability. There has been shown that the introduction of mechano-activated magnesium-maintaining hardener in to the structure of heat-resistant materials together with the high reactionary ability of binder ensures their cold hardening. There has been worked out the structure of a knitting composition and heat-resistant concretes on its base from secondary refractory materials. The chemistry of their cold hardening has been investigated. The obtained heat-resistant materials are superior to the concretes on the basis of the known phosphate binders by physico-mechanical properties

There has been developed and positively maintained the specifications set for « Alumosilicate-magnesiachromite products of cold hardening on the basis of phosphate binder». The technology of obtaining the phosphate binder and heat-resistant materials has been developed. The successful experimental-industrial approbation of the mentioned above products has been carried out. It was shown that the introduction of the technology of manufacture of heat-resistant materials allows to solve important economic problem of import-substitution and to reach annual economic profit at a rate of 18 500 c.u. in account on 1000 t of products.



**Бычек Инга Владимировна**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО  
И ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ  
ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

Подписано в печать 19.05.2004. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,3.  
Тираж 80 экз. Заказ 264.

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».  
220050, Минск, Свердлова, 13а. Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.2003.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».

220050, Минск, Свердлова, 13.

**БІБЛІЯТЭК**  
Беларускага дзяржаўнага  
таэхналагічнага ўніверсітэта

5790р