

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 10438

(13) С1

(46) 2008.04.30

(51) МПК (2006)

С 04В 12/00

(54)

## СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

(21) Номер заявки: а 20050087

(22) 2005.01.28

(43) 2006.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования  
"Белорусский государственный техно-  
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Кузьменков Михаил Ивано-  
вич; Мажейко Вероника Владими-  
ровна; Плышевский Сергей Василь-  
евич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-  
зования "Белорусский государственный  
технологический университет" (ВУ)

(56) SU 1744075 A1, 1992.

SU 610822, 1978.

RU 2069201 C1, 1996.

SU 1682339 A1, 1991.

SU 1662976 A1, 1991.

(57)

Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего, включающая ортофосфорную кислоту, карбонат кальция и натрийсодержащее соединение, отличающаяся тем, что в качестве карбоната кальция содержит мел, а в качестве натрийсодержащего соединения - плав соды кальцинированной при следующем соотношении компонентов, мас. %:

ортофосфорная кислота	80,6-89,2
мел (в пересчете на оксид кальция)	6,5-11,8
плав соды кальцинированной (в пересчете на оксид натрия)	4,3-7,6.

Изобретение относится к области строительных материалов и предназначено для получения фосфатного связующего, используемого для получения жаростойких бетонов, растворов, обмазок, покрытий, клеев и других технических материалов, преимущественно холодного отверждения.

Известно фосфатное связующее (АФС), содержащее ортофосфорную кислоту и оксид алюминия [1] с мольным отношением  $P_2O_5/Al_2O_3$  от 2 до 7 и рН 1,5-2,2. Применение его в жаростойких вяжущих композициях и бетонах с различными огнеупорными заполнителями и цементами позволяет получать их с высокими техническими характеристиками.

Однако использование указанного связующего в холодноотверждающихся вяжущих композициях и бетонах связано с рядом недостатков. Одним из недостатков его является небольшое время начала и окончания схватывания холодноотверждающихся вяжущих композиций. Вторым недостатком АФС является сравнительно низкая прочность образцов вяжущих композиций через двое суток твердения. Третьим недостатком является большой спад прочности указанных вяжущих композиций в интервале 200-900 °С, вызванный переходом при нагревании коагуляционных структур в коагуляционно-конденсационные и кристаллизационные.

Известно фосфатное связующее (АХФС), содержащее ортофосфорную кислоту и оксиды  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  с мольным соотношением  $P_2O_5/\sum M_2O_3 = 1,13-3,0$  и рН 1-3 [1]. Указанное связующее позволяет получить жаростойкие материалы, обладающие высокой огнеупорностью, термостойкостью.

Недостатками его также являются небольшое время начала и окончания схватывания вяжущих композиций, наличие, хотя и в меньшей степени, спада прочности в указанном интервале температур. Меньший спад прочности вяжущих композиций на АХФС обусловлен затруднениями в переходе коагуляционно-конденсационных структур в кристаллизационные из-за присутствия двух катионов и образования гетерополикислоты. Существование аморфной фазы в вяжущих композициях на АХФС отмечается до 950 °С.

Наиболее близкой к заявляемой является сырьевая смесь для получения связующего [2] (прототип), содержащая, мас. %: соединения фосфора в пересчете на ортофосфорную кислоту 30-50; соединения цинка в пересчете на оксид цинка 6-14; соединения кальция в пересчете на оксид кальция 0,5-3,5; соединения бора в пересчете на борную кислоту 0,1-3; соединения азота в пересчете на азотную кислоту 7-18; неионогенные поверхностно-активные вещества 0,2-2; воду - остальное. Сырьевая смесь используется в составе защитных покрытий по металлу, бетону, цементно-стружечным плитам, а также в клеевых композициях и компаундах.

Недостатком данного изобретения является то, что оно не предназначено для получения связующего для жаростойких бетонов, сырьевая смесь по составу не позволяет получить продукты взаимодействия с высокой огнеупорностью. Сырьевая смесь по прототипу содержит оксиды, дающие при взаимодействии с ортофосфорной кислотой фосфорные соединения с относительно низкой температурой плавления. Кроме того, из-за присутствия борной и азотной кислот вяжущие композиции на связующем, полученном из данной сырьевой смеси, длительное время отверждаются в естественных условиях. Для их отверждения требуется термическая обработка. Для бетонов и изделий, изготовленных с использованием связующего из указанной сырьевой смеси, характерны также большой спад прочности при нагревании в интервале 200-900 °С, низкая прочность образцов вяжущей композиции после двухсуточного твердения, а также низкая огнеупорность продуктов термообработки самого связующего.

Задачей предлагаемого изобретения является снижение времени начала и окончания схватывания холодноотверждающихся вяжущих композиций, уменьшение спада прочности их в интервале температур 200-900 °С, повышение прочности образцов вяжущей композиции и огнеупорности продуктов термообработки связующего из сырьевой смеси.

Поставленная задача достигается тем, что сырьевая смесь для получения фосфатного связующего включает ортофосфорную кислоту, карбонат кальция и натрийсодержащее соединение и отличается тем, что в качестве карбоната кальция она содержит мел, а в качестве натрийсодержащего соединения - плав соды кальцинированной при следующем соотношении компонентов, мас. %: ортофосфорная кислота 80,6-89,2; мел (в пересчете на оксид кальция) 6,5-11,8; плав соды кальцинированной (в пересчете на оксид натрия) 4,3-7,6.

Отличительной особенностью заявляемого изобретения является сочетание в сырьевой смеси оксидов натрия и кальция, которое в технической литературе и патентных источниках не выявлено. Введение в состав сырьевой смеси совместно соединений, содержащих  $Na_2O$  и  $CaO$ , позволяет достичь поставленной задачи изобретения.

Заявляемая сырьевая смесь позволяет получить фосфатное связующее в виде суспензии, в которой фосфаты кальция, а также смешанные фосфаты натрия и кальция находятся как в растворе, так и в твердой фазе, что приводит к снижению сроков схватывания вяжущей композиции и повышению прочности ее отвержденных образцов.

За счет непрерывного образования в фосфатном связующем при термообработке различных одно- и двойных метафосфатов натрия и кальция и их эвтектик и прохо-

# ВУ 10438 С1 2008.04.30

дящих последовательно процессов аморфизации, кристаллизации и плавления при температурах 615 °С [эвтектика  $\text{NaPO}_3 + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ], 628 °С ( $\text{NaPO}_3$ ), 722 °С [эвтектика  $4\text{NaPO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{NaPO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ], 738 °С [ $4\text{NaPO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ], 748 °С [ $\text{NaPO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ], 978 °С [ $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ], взаимодействия их с цементом уменьшается спад прочности вяжущей композиции в интервале 200-900 °С.

Конечной кристаллической фазой продуктов термообработки фосфатного связующего из заявляемой сырьевой смеси является высокоогнеупорное фосфорное соединение натрия и кальция - ренанит [ $\text{NaCaPO}_4$ ], плавящееся при температуре 1830 °С.

Для получения заявляемой сырьевой смеси используют экстракционную фосфорную кислоту 70 %-ной концентрации (51 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Оксид натрия в сырьевую смесь вводят через плав соды кальцинированной (ТУ 113-03-479-82), оксид кальция вводят техническим мелом (ТУ 12086-88).

Свойства фосфатного связующего из заявляемой сырьевой смеси оценивают по показателям физико-механических свойств холодноотверждающейся вяжущей композиции, в которой взаимодействие связующего с цементом происходит по кислотно-основному принципу без нагревания.

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

## **Пример.**

Приготавливают холодноотверждающуюся вяжущую композицию, содержащую 60 мас. % смеси периклазошпинелидного и шамотного цементов фракции менее 0,09 мм, взятых в соотношении 1 : 0,33, и 40 % фосфатного связующего, полученного из заявляемой сырьевой смеси.

Сроки схватывания вяжущей композиции определяют с помощью прибора Вика. За начало схватывания принимают время от окончания перемешивания полученной массы до момента, когда игла прибора не доходит основания кольца с тестом на 1 мм, за окончание схватывания - когда игла входит в затвердевающее тесто на 1 мм.

Прочность вяжущей композиции на фосфатном связующем из заявляемой смеси определяют испытанием на гидравлическом прессе ИП-100 образцов-кубиков размером 10×10×10 мм после двухсуточного твердения на воздухе.

Огнеупорность определяют по температуре плавления кристаллической фазы, образующейся в продуктах термообработки фосфатного связующего.

Сравнительные физико-механические свойства вяжущих композиций на связующем из заявляемой и известной сырьевых смесей приведены в таблице.

Как видно из таблицы, фосфатное связующее из заявляемой сырьевой смеси позволяет снизить время начала схватывания вяжущей композиции с 45-90 до 24-30 мин и окончания схватывания с 90-120 до 80-89 мин и исключить процесс сушки.

Предел прочности при сжатии образцов вяжущей композиции, являющийся относительным показателем вяжущей способности связующего, полученного из заявляемой сырьевой смеси, увеличивается с 4,5-5,3 до 5,3-6,2 МПа. Спад прочности вяжущей композиции на фосфатном связующем из заявляемой сырьевой смеси уменьшается, как следует из результатов приведенных в таблице, в 3-4 раза.

Продукты термообработки фосфатного связующего, полученного из заявляемой сырьевой смеси, имеют более высокую по сравнению с прототипом огнеупорность за счет образования в них кристаллической фазы с высокой температурой плавления 1830 °С.

Таким образом, заявляемая в качестве изобретения сырьевая смесь для получения фосфатного связующего по сравнению с прототипом позволяет получить вяжущее, которое обеспечивает более высокие технические характеристики вяжущих композиций и может быть использовано для изготовления жаростойких бетонов и других изделий по энергосберегающей технологии.

# ВУ 10438 С1 2008.04.30

## Сравнительные физико-механические свойства

Фосфатное связующее из сырьевой смеси	Физико-механические свойства вяжущей композиции				Температура плавления продуктов термообработки фосфатного связующего
	Сроки схватывания		предел прочности при сжатии, МПа	спад прочности в интервале 200-900 °С, %	
	начало	окончание			
1. Заявляемый состав, мас. %: Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> <sub>4</sub> - 80,6 плав соды кальцинированной (в пересчете на Na <sub>2</sub> O) - 7,6 карбонат кальция (в пересчете на СаО) - 11,8	30	89	6,2	7,4	1830
2. Заявляемый состав, мас. %: Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> <sub>4</sub> - 83,4 плав соды кальцинированной (в пересчете на Na <sub>2</sub> O) - 5,9 карбонат кальция (в пересчете на СаО) - 9,2	29	85	5,8	6,8	1830
3. Заявляемый состав, мас. %: Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> <sub>4</sub> - 89,2 плав соды кальцинированной (в пересчете на Na <sub>2</sub> O) - 4,3 карбонат кальция (в пересчете на СаО) - 6,5	24	80	5,3	5,6	1830
4. Известная сырьевая смесь (прототип)	45-90	90-120	4,5-5,3 (после сушки)	20-30	1230

Источники информации:

1. Сычев М.М. Неорганические клеи. - Л.: Химия, 1986.
2. А.с. СССР 1744075, МПК<sup>1</sup> С 04В 12/02, 1986 (прототип).