

А. И. ХЛЫСТОВ  
Д. И. ИСАЕВ  
Д. А. ПОДГОРНАЯ

## ЖАРОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

HEAT-RESISTANT COMPOSITIONS BASED ON WASTE OF ENTERPRISES OF CERAMIC INDUSTRY

*В статье приводятся различные способы синтеза жаростойких вяжущих на основе многотоннажных отходов предприятий керамической промышленности. Применение керамзитовой пыли в составах жаростойких бетонов на портландцементе позволило повысить их остаточную прочность в зоне критических температур (800–1000 °С). Выявлено и обосновано, что использование фосфатных связующих для синтеза вяжущего позволило повысить огнеупорность жаростойкой композиции на основе керамзитовой пыли до 1300–1350 °С. Как показывают опыты, керамзитовая пыль в своем составе содержит глинистую составляющую, что обеспечивает пластичность набивной массы. Установлено, что образцы набивной массы на ортофосфорной кислоте не требовали термообработки и их немедленно можно распалубить.*

**Ключевые слова:** жаростойкий бетон, промышленные отходы, керамзитовая пыль, жаростойкие заполнители, фосфатное связующее, жидкое стекло

На предприятиях по производству керамзитового гравия эксплуатируются в основном одно- и двухбарабанные печи. В результате абразивного действия шамотной футеровки вращающейся печи на производимый керамзитовый гравий в горячем конце теплового агрегата, в частности в пылеосадительной камере, накапливается довольно значительное количество пылевидных отходов. Также на стыке двухбарабанных керамзитообжигательных печей в виде просыпи образуется в большом количестве ( $\approx 28 \text{ м}^3/\text{сут}$ ) керамзитовая пыль, прошедшая обжиг при температурах 700–800 °С. Такая температура обжига глинистого сырья способствует образованию аморфных оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Их присутствие в промышленном отходе способствует повышению гидравлической активности материала по отношению к  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Так, большинство предприятий по производству керамзитового гравия в г. Самаре работают на глинистом сырье Смышляевского месторождения. Образующиеся тонкодисперсные отходы керамзитового производства одного из заводов Самарской области были исследованы в данной работе с целью использования их в составах жаростойких бетонов.

Также предметом исследования являются отходы предприятий по производству керамического кирпича. В технологии кирпичного производства очень часто

*The article presents various methods of synthesizing heat-resistant binders based on large-tonnage wastes of the ceramic industry. The use of expanded clay dust in the compositions of heat-resistant concrete on portlandcement allowed to increase their residual strength in the zone of critical temperatures (800–1000 °C). It was revealed and justified that the use of phosphate binders for synthesizing a binder made it possible to increase the refractoriness of the heat-resistant composition based on expanded clay dust to 1300–1350 °C. As the experiments show, claydite dust in its composition contains a clay component, which ensures the plasticity of the ramming mass. It was established that samples of ramming mass on orthophosphoric acid did not require heat treatment and can be immediately removed.*

**Keywords:** heat-resistant concrete, industrial waste, expanded clay dust, heat-resistant aggregates, phosphate binder, liquid glass

наряду с легкоплавким глинистым сырьем применяются и тугоплавкие глины. Последние позволяют получить в готовой продукции приятный бело-розовый цвет. Однако температура обжига глинистого полуфабриката на основе тугоплавкого сырья составляет 1100–1150 °С. Получаемый кирпичный бой из такого материала обладает более повышенной огнеупорностью по сравнению с обжиговой продукцией, образующейся с применением легкоплавкого глинистого сырья.

В Самарской области один из заводов по производству керамического кирпича использует в качестве сырья тугоплавкую глину Чапаевского месторождения. Образующийся в небольшом количестве кирпичный бой с помощью дробильного и помольного оборудования превращается в шамотную отощающую добавку. Однако повышенная огнеупорность получаемого кирпича позволяет его бой использовать не только в качестве заполнителя жаростойких бетонов, но и в качестве их тонкомолотых добавок в контакте с любыми вяжущими. Получаемые жаростойкие бетоны возможно применять непосредственно на месте образования отходов, т. е. на кирпичном заводе для футеровки вагонеток туннельных печей и других тепловых агрегатов.

Жаростойкий бетон, как сравнительно современный материал, получил в последнее время

широкое распространение, так как его применение способствует решению важнейшей народнохозяйственной проблемы: индустриализации и механизации огнеупорных футеровочных работ [1].

Жаростойкими бетонами называются особые виды бетонов, обладающих способностью сохранять прочность в условиях воздействия высоких температур в течение продолжительного времени. Жаростойкие бетоны являются безобжиговым искусственным каменным материалом [2]. Они находят все более широкое применение в футеровке тепловых агрегатов различных отраслей промышленности.

Преимущества бетона по сравнению с обжиговыми керамическими огнеупорами заключаются в том, что отпадает необходимость в дорогостоящем и трудоемком процессе – обжиге керамики.

Жаростойкие бетоны состоят из связки и заполнителя. Связка – это смесь вяжущего с минеральной тонкомолотой добавкой, реже – без нее. Мелкий и крупный заполнители изготавливают дроблением огнеупорных и тугоплавких горных пород, боя обжиговых керамических изделий и некоторых других материалов, в частности отходов промышленности. Вяжущее для жаростойких бетонов – это дисперсная система, состоящая из огнеупорного цемента и химической связки и обеспечивающая твердение бетонов и сохранение их прочности при низких температурах, сохранение прочности при средних температурах и формирование износоустойчивой структуры вплоть до высоких температур с минимальным снижением огнеупорности. К таким вяжущим предъявляются следующие требования: они должны обладать адгезионными свойствами, обеспечивать достаточную прочность бетона при твердении; не разупрочняться при нагревании; способствовать формированию износоустойчивой структуры бетона; не снижать огневых свойств бетона – усадочные деформации, термостойкость. Вяжущие для жаростойких бетонов подразделяются на четыре вида: гидравлические (гидратационные), воздушные (силикатные) и сульфатно-хлоридные (периклазовый цемент), химические (силикат-глыба, фосфатные и подобные им соединения) и органические [3].

В последнее время большое внимание в технологии жаростойких бетонов уделяется композициям на

основе фосфатных связующих, отличающихся высокими техническими свойствами. Однако недостаточная изученность технологических параметров получения бетонов на фосфатных связующих и ограниченная сырьевая база сдерживают широкое внедрение этих технически прогрессивных материалов в промышленность. В настоящее время для изготовления фосфатных жаростойких бетонов в качестве связующего применяются остродефицитные материалы: смеси ортофосфорной кислоты и технического глинозема, корунда, электрокорунда, циркона, хромита и других материалов, что тормозит их широкое применение. Поэтому разработка технологии получения жаростойкого фосфатного бетона с использованием недефицитных материалов является в настоящее время важной научной и практической задачей.

До настоящего времени основным видом фосфатных связующих являлись алюмофосфатные, цирконофосфатные и хромофосфатные связующие, которые приобретают прочность только при термообработке. Это обстоятельство создает значительные трудности в производстве и использовании различных изделий и монолитной футеровки.

В районах Российской Федерации с развитой химической промышленностью дефицит в сырье для фосфатных связующих и для жаростойких бетонов в целом может быть ликвидирован за счет использования различных минеральных отходов, в частности пиритных огарков, отработанных алюмохромистых катализаторов, отходов предприятий керамических материалов и других, количество которых непрерывно увеличивается [4].

В табл. 1 и 2 представлены физико-химические свойства отдельных пылевидных отходов одного из керамзитовых заводов Самары.

Анализ физико-механических показателей показывает, что на основе отходов керамзитового производства возможно синтезирование жаростойких вяжущих с температурой применения до 1100 °С. Такие жаростойкие вяжущие возможно получить за счет применения гидравлических цементов, натриевого жидкого стекла и силикат-глыбы [5].

В составах жаростойких бетонов на портландцементе керамзитовая составляющая в виде тонкодисперсной пыли и выполняющая роль огнеупорной

Таблица 1

Химический состав керамзитовой пыли

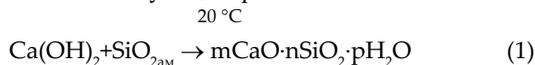
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Na <sub>2</sub> O	MgO
64,3	16,3	2,95	5,1	4,9	5,6	0,85

Таблица 2

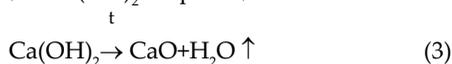
Физико-механические свойства керамзитовой пыли

Показатель	Значение
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	750÷770
Тонкость помола (проход через сито 0,14 %)	65÷70
Огнеупорность, °С	1230÷1250

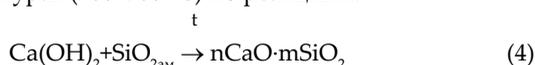
тонкомолотой добавки активно взаимодействует с продуктами гидролиза клинкерных минералов. Так, гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образовавшаяся в результате гидролиза алита  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , взаимодействует с аморфными компонентами керамзитовой пыли –  $\text{SiO}_{2\text{ам}}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ам}}$  еще на этапе нормально-влажностного твердения по следующим реакциям:



В отличие от традиционных составов жаростойких вяжущих на портландцементе с тонкомолотым шамотом, в композициях с керамзитовой пылью химическое связывание CaO в виде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  начинается уже при нормальных температурах. А в композициях с тонкомолотым шамотом его кристаллические составляющие в виде  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  взаимодействуют уже со свободным CaO, образовавшимся при температурах 500–600 °С в результате разложения гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по реакции



Свободный CaO связывается такими оксидами, как  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и другими присутствующими в огнеупорных тонкомолотых добавках при высоких температурах (700–900 °С) по реакциям:



Таким образом, эффективность применения керамзитовой пыли, выступающей в качестве огнеупорной тонкомолотой добавки в композиции с портландцементом, весьма значительна по сравнению с традиционным тонкомолотым шамотом.

Применение керамзитовой пыли в составах жаростойких бетонов на портландцементе позволило повысить их остаточную прочность в зоне критических температур (800–1000 °С). Если остаточная прочность жаростойких бетонов как легких, так и тяжелых с применением тонкомолотого шамота составляет 30–35 %, то у бетонов с использованием керамзитовой пыли данный показатель находится в пределах 45–50 %.

Также положительные результаты дает применение натриевого жидкого стекла в составах жаростойких бетонов, в которых в качестве тонкомолотой добавки используется керамзитовая пыль. Замена традиционного отвердителя жидкого стекла, т. е. кремнефтористого натрия на глиноземистый цемент, позволила повысить температуру применения жаростойкого бетона на шамотном заполнителе до 1300 °С, а термическую стойкость – до 25 водных теплосмен.

Однако использование фосфатных связующих для синтезирования вяжущего позволило повысить огнеупорность жаростойкой композиции на основе керамзитовой пыли до 1300–1350 °С.

Разработана технология изготовления жаростойкого бетона на алюмохромофосфатной связке (АХФС), керамзитовой пыли, керамического щебня и песка, полученного путем дробления боя с Чапаевского кирпичного завода. В качестве связующих были взяты следующие жидкости затворения: ортофосфорная кислота, алюмохромофосфатная связка и жидкое стекло. Как известно, фосфаты металлов имеют высокие температуры плавления. Поэтому протекание реакций типа «оксид-фосфатное связующее» позволило ряд легкоплавких веществ в керамзитовой пыли перевести в тутоплавкие.

Условно заполнители в зависимости от размера частиц можно разделить на три группы – крупный (щебень), мелкий (песок) и тонкомолотую добавку (порошок). Свойства заполнителей из боя чапаевского керамического кирпича (щебень, песок) представлены в табл. 3 и 4.

На базе алюмохромофосфатного связующего (АХФС), жидкого стекла и заполнителя, полученного из боя чапаевского керамического кирпича с применением керамзитовой пыли, были подобраны составы жаростойкого бетона и набивной массы. Составы бетона и результаты испытаний представлены в табл. 5.

В связи с тем, что бетонные смеси на основе керамзитовой пыли с использованием  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на воздухе не твердели, а требовали термообработки, нами были разработаны составы набивной массы. Керамзитовая пыль, как показывают опыты, в своем составе содержит глинистую составляющую, что обеспечивает пластичность набивной массы. На ортофосфорной кислоте были изготовлены образцы набивной массы, которые немедленно можно распалубить. Состав огнеупорной набивной массы и результаты испытаний представлены в табл. 7.

Таблица 3

Характеристики щебня, полученного из чапаевского керамического кирпича

Показатель	Ед. изм.	Результаты испытаний
Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	1012
Пустотность	%	45,6
Истинная плотность	г/см <sup>3</sup>	2,51
Водопоглощение	%	9,8
Огнеупорность	°С	Более 1420

Таблица 4

## Характеристики песка, полученного из чапаевского керамического кирпича

Показатель	Ед. изм.	Результаты испытаний
Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	1211
Пустотность	%	49,6
Истинная плотность	г/см <sup>3</sup>	2,51
Огнеупорность	°С	1420

Таблица 5

Расход материалов на изготовление 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси

Класс бетона по температуре применения	Состав бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения и нагрева до температуры, °С				Термостойкость (водные теплосмены)
		20	400	800	1300	
И13	Керамзитовая пыль с циклонов – 345 Щебень из боя чапаевского кирпича, фр. 5–10 – 645 Песок из боя чапаевского кирпича – 755 АХФС ( $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$ ) – 450	15,9	32,4	31,7	33,4	28

Таблица 6

Расход материалов на изготовление 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси

Класс бетона по температуре применения	Состав бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения и нагрева до температуры, °С				Термостойкость (водные теплосмены)
		20	400	800	1300	
И12	Глиноземистый цемент – 150 Керамзитовая пыль с циклонов – 300 Щебень фр. 5–10 из боя чапаевского кирпича – 650 Песок из боя чапаевского кирпича – 750 Жидкое стекло натриевое ( $\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$ ) – 360	17,9	30,6	28,4	27,9	25

Таблица 7

Расход материалов на изготовление 1 м<sup>3</sup> огнеупорной набивной массы

Класс бетона по температуре применения	Состав бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения и нагрева до температуры, °С				Термостойкость (водные теплосмены)
		20	400	800	1300	
И13	Керамзитовая пыль с циклонов – 445 Песок из боя чапаевского кирпича – 1320 Ортофосфорная кислота ( $\rho = 1,52 \text{ г/см}^3$ ) – 310	4,8	37,1	40,9	44,8	28

**Выводы.** 1. Доказано, что использование керамзитовой пыли в составах жаростойких бетонов на портландцементе позволило повысить их остаточную прочность в зоне критических температур (800–1000 °С).

2. Выявлено и обосновано, что использование фосфатных связующих для синтезирования вяжущего позволило повысить огнеупорность жаростойкой композиции на основе керамзитовой пыли до 1300–1350 °С.

3. Как показывают опыты, керамзитовая пыль в своем составе содержит глинистую составляющую, что обеспечивает пластичность набивной массы. Представлены составы образцов набивной массы на ортофосфорной кислоте, которые немедленно можно распалубить.

4. Применение боя керамического кирпича, полученного из тугоплавкой глины Чапаевского месторождения, позволило получить широкую гамму эффективных жаростойких бетонов на различных вяжущих и заменить традиционный, весьма еще дефицитный шамотный наполнитель.

5. Полученные, таким образом, жаростойкие вяжущие на основе керамзитовой пыли, портландцемента, жидкого стекла и фосфатного затворителя явились основой для получения эффективных жаростойких бетонов и набивных масс, используемых непосредственно для продления срока службы футеровок тепловых агрегатов на заводах, где образуются данные отходы.

Об авторах:

**ХЛЫСТОВ Алексей Иванович**

доктор технических наук, профессор кафедры производства строительных материалов, изделий и конструкций Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194 E-mail: alex-x1950@yandex.ru

**ИСАЕВ Дмитрий Игоревич**

аспирант кафедры производства строительных материалов, изделий и конструкций Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194 E-mail: d.i.isaev@bk.ru

**ПОДГОРНАЯ Дарья Алексеевна**

магистрант кафедры производства строительных материалов, изделий и конструкций Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194 E-mail: Dasha\_Podgornay@mail.ru

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Щедрин М.П., Щербакова Н.Н. Перспективы потребности, развития производства и разработки новых видов огнеупорных материалов для стекольной промышленности // Новые материалы и технологии. 2007. № 12. С. 58–62.

2. Судакас А. Г. Фосфатные вяжущие системы: монография. СПб.: РИА «Квинтет», 2008. 260 с.

3. Овчинников А.А. Разработка составов жаростойкого бетона на жидком стекле с суперпластификатором: автореф. ... канд. техн. наук. Иваново, 2003. 19 с.

4. Баженов Ю.М. Новому веку – новые эффективные бетоны и технологии // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2001. № 1. С. 12–13.

5. Хлыстов А. И. Повышение эффективности и улучшение качества огнеупорных футеровочных материалов / СамГАСА. Самара, 2004. 134 с.

**KHLYSTOV A. I.**

Doctor of Engineering Science, Professor of the Production of Building Materials, Units and Structures Chair Samara State Technical University, Academy of Architecture and Civil Engineering 443001, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194 E-mail: alex-x1950@yandex.ru

**ISAEV D. I.**

Postgraduate Student of the Production of Building Materials, Units and Structures Chair Samara State Technical University, Academy of Architecture and Civil Engineering 443001, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194 E-mail: d.i.isaev@bk.ru

**PODGORNAYA D. A.**

Master's Degree Student of the Production of Building Materials, Units and Structures Chair Samara State Technical University, Academy of Architecture and Civil Engineering 443001, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194 E-mail: Dasha\_Podgornay@mail.ru

Для цитирования: Хлыстов А.И., Исаев Д.И., Подгорная Д.А. Жаростойкие композиции на основе отходов предприятий керамической промышленности // Градостроительство и архитектура. 2018. Т. 8, № 4. С. 56–60. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.04.10. For citation: Khlystov A.I., Isaev D.I., Podgornaya D.A. Heat-Resistant Compositions Based on Waste of Enterprises of Ceramic Industry // Urban Construction and Architecture. 2018. V. 8, 4. Pp. 56–60. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.04.10.