

УДК 666.974.2:666.76

А.И. ХЛЫСТОВ

доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов
Самарский государственный архитектурно-строительный университет

М.В. КОННОВ

аспирант кафедры строительных материалов
Самарский государственный архитектурно-строительный университет

А.В. ВЛАСОВ

соискатель кафедры строительных материалов
Самарский государственный архитектурно-строительный университет

Е.А. ЧЕРНОВА

аспирант кафедры строительных материалов
Самарский государственный архитектурно-строительный университет

МИНЕРАЛЬНОЕ ТУГОПЛАВКОЕ ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ - НАДЕЖНАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

INORGANIC HIAT RESISTANT INDUSTRIALWORSSES AS RAW WABERTAL BASE FOR MANUFACTURE
OF FARE RESISTANT KILN MATERIALS

Рассматривается вопрос применения тугоплавких неорганических отходов промышленности в составах жаростойких вяжущих и бетонов. Установлено, что физико-термические свойства жаростойких композитов зависят от вида применяемого цемента для химического связывания техногенного сырья. Предлагаются способы рационального выбора сырьевых компонентов и жаростойких вяжущих для оптимизации составов огнеупорных футеровочных материалов.

Ключевые слова: жаростойкие цементы и бетоны, огнеупорные заполнители, отходы промышленности, алюминатные шламы.

Основной задачей подъема народного хозяйства в современных условиях является модернизация производства огнеупорных и жаростойких материалов, предназначенных для строительства и ремонта футеровок тепловых агрегатов. В последнее время в больших объемах для строительства промышленных печей стал применяться новый безобжиговый футеровочный материал - жаростойкий бетон. Применение жаростойких бетонов при строительстве тепловых агрегатов позволяет коренным образом решать вопрос комплексной механизации производства работ по их возведению благодаря переходу от мелкогазмерных штучных изделий к крупным блокам и панелям.

The question of usage of high-heat inorganic waste material of industry in the structure of heat-resistant binding agents, fillers and concretes is considered. It was established that physical and thermal properties of heat-resistant composites depend on the type of concrete used for chemical binding of anthropogenic raw material. The ways of an efficient choice of raw components and heat-resistant binding agents are suggested for optimization of the structures of refractory lining materials.

Key words: heat-resistant cements and concretes, waste material of industry, liquid glass, alcominate slimes.

В печах машиностроения и металлургии, нефтепереработки и нефтехимии и в тепловых агрегатах стройиндустрии, работающих при температуре до 1500-1600 °С, в качестве футеровки наиболее эффективны индустриальные теплоограждающие конструкции из тяжелого и легкого жаростойкого бетона. Такие футеровки позволяют уменьшить габариты и массу печей, снизить температуру их наружной поверхности до нормативной, механизировать монтажные и ремонтные работы.

Одним из главных направлений обеспечения высокого качества жаростойких бетонов является применение сухих бетонных смесей заводского изготовления, упакованных в полиэтиленовые или

крафт-мешки. Эти смеси состоят из жаростойкого вяжущего, добавки и заполнителей. Подбор их состава, проверку качества компонентов, дозирование, перемешивание и упаковку осуществляют на специализированных заводах. Приготовление жаростойкого бетона из таких смесей значительно упрощается: на месте производства строительных работ остается только добавить жидкость затворения (вода, натриевое жидкое стекло, фосфатные связующие), перемешать бетонную смесь и уложить ее [1].

Эффективность применения жаростойких бетонов во многом зависит от физико-химических свойств огнеупорных тонкомолотых добавок и заполнителей. Работами, проведенными ранее на кафедре строительных материалов Самарского государственного архитектурно-строительного университета, установлено, что для гидравлических

вяжущих, таких как портландцемент и глиноземистый цемент, химически активной и огнеупорной добавкой является высокоглиноземистый шлам щелочного травления алюминия (отход цветной металлургии); для жидкостекольных и фосфатных связующих - алюмохромистый отход нефтехимии (отработанный катализатор ИМ-2201), а также карбонатсодержащее тонкодисперсное техногенное сырье (карбонатный шлам ТЭЦ, доломитовые высевки дробильно-сортировочных заводов, пылевидные отходы асфальтобетонного производства и др.). Химические составы перечисленных отходов представлены в табл. 1-4.

Шлам щелочного травления алюминия по тонкости помола относится к нанотехногенному сырью (диаметр частиц колеблется от 20 до 40 нм), а тонкость помола отработанного катализатора ИМ-2201

Таблица 1

Химические составы огнеупорных тонкомолотых добавок

Добавка	Химический состав, масс %							
	Al_2O_3	Cr_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	SO_3
Шлам щелочного травления алюминия	84-94	-	-	1,4-4,0	1,5-2,52	0,9-1,52	0,7-1,36	-
Отработанный катализатор ИМ-2201	73-75	13-15	7-9	0-1,5	-	0,3-0,6	0-0,9	0-1,1

Таблица 2

Химический состав карбонатного шлама (отход водоочистки Новокуйбышевской ТЭЦ-1, Самарская область)

Содержание оксидов, массовая доля, %							
п.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Сумма
33,78	1,97	5,03	7,12	41,03	8,09	3,20	100,22

Таблица 3

Химический состав доломитовых высевок Сокского карьера Самарской области (фракция частиц менее 0,315 мм)

Содержание оксидов, массовая доля, %						
п.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Сумма
49,19	1,50	0,50	-	36,08	16,21	100,48

Таблица 4

Химический состав отхода асфальтобетонного производства (г. Самара)

Содержание оксидов, массовая доля, %						
п.п.п.	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Сумма
49,19	11,64	2,40	33,53	11,92	0,55	100,48

характеризуется тем, что его удельная поверхность изменяется в пределах от 5500-7800 см²/г. Показатель огнеупорности данных отходов превышает 2000 °С.

Как известно, жаростойкие бетоны на гидравлических вяжущих дают сильное падение прочности в интервале температур 800-1000 °С. Поэтому в работе использовался известный способ повышения прочности бетонов - снижение водоцементного фактора. Поскольку добавка суперпластификатора С-3 приготовлена на органической основе, то заметного повышения прочности не выявлено. В связи с этим было выбрано новое нанотехногенное сырьё в виде высокоглинозёмистого отхода, в частности шлама щелочного травления алюминия. Химический состав шлама представлен в основном тугоплавким оксидом, таким как Al_2O_3 . В прокалённом состоянии (800 °С) содержание оксида Al_2O_3 в шламе достигает 84-94 %, что должно способствовать повышению физико-термических свойств вяжущих. С добавкой шлама были изготовлены составы жаростойкого вяжущего на портландцементе с огнеупорной глиной, тонкомолотым шамотом, с отработанным алюмохромистым отходом нефтехимии ИМ-2201. В результате исследования было замечено полифункциональное действие шлама, а именно:

- снижение водоцементного отношения растворных и бетонных масс;
- повышение реологических характеристик - увеличение подвижности растворных и бетонных смесей при меньшем расходе воды;
- повышение физико-термических характеристик вяжущего - при взаимодействии отдельных компонентов шлама, цемента и огнеупорной глины образуются более тугоплавкие минералы.

Как известно, глинозёмистый цемент не требует применения тонкомолотой огнеупорной добавки в составе жаростойкого бетона, поэтому испытания по применению шламов щелочного травления алюминия были проведены на образцах мелкозернистого бетона на глинозёмистом цементе в композиции с шамотным песком. При введении в состав мелкозернистого бетона на глинозёмистом цементе шлама в количестве 5-10 % от массы цемента было замечено снижение водоцементного отношения. Отдельные составы легких и тяжелых жаростойких бетонов приведены в табл. 5.

Таким образом, добавка шлама щелочного травления алюминия в количестве 5-10 % от массы глинозёмистого или портландского цемента в составе жаростойких бетонов позволяет повысить их первоначальные прочностные характеристики.

Исследования по изучению положительного влияния добавки высокоглинозёмистого шлама на структуру и свойства обжиговых композитов были проведены с образцами алюмосиликатного и высокоглинозёмистого огнеупоров способом структурно-химической модификации. Способ заключается в нагнетании (пропитке при атмосферном давлении или вакуумировании) химически активных растворов в поры огнеупора с образованием в них при последующей термообработке новых тугоплавких соединений. В качестве таких растворов были избраны фосфатные связки, которые имеют повышенную адгезию к огнеупорам и металлам. Кроме того, фосфаты некоторых металлов, таких как Al, Si, Mg, Ca, являются высокотемпературными соединениями.

Алюмофосфатные связки готовились взаимодействием ортофосфорной кислоты определенной концентрации и активного глиноземсодержащего

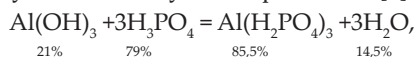
Таблица 5

Составы и свойства жаростойких бетонов на глинозёмистом цементе

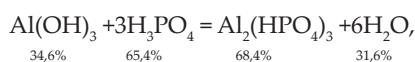
Расход глинозёмистого цемента, кг/м ³	Расход шлама, кг/м ³	Мелкий + крупный заполнители, кг/м ³	Класс бетона по прочности	Средняя плотность в сухом состоянии, кг/м ³	Остаточная прочность после обжига при t=800 °С, %	Температура применения, °С
400	-	Муллит (МАС-62) 850 + 750	В 25	2350	30	1400
360	40		В 25	2305	42	1400
400	-	Шамот (ША) 750 + 650	В 20	1980	30	1300
360	40		В 20	1950	38	1300
370	-	Керамзит М 400 - 430	В 3,5	850	40	1000
330	40		В 3,5	800	45	1000

шлама щелочного травления алюминия Самарского металлургического завода, состоящего в основном из гидроксида $Al(OH)_3$.

На основе ортофосфорной кислоты и шлама щелочного травления алюминия возможно получение ряда алюмофосфатных связей (АФС), которые образуются по следующим реакциям [2]:



алюмофосфатная связка (АФС-1)



алюмофосфатная связка (АФС-2)

Кислые алюмофосфатные связки (АФС) типов $Al(H_2PO_4)_3$ и $Al_2(HPO_4)_3$ оказались реакционно-активными жидкостями-модификаторами не только для штучных керамических шамотных огнеупоров типа ША и ШБ, но и высокоглиноземистых муллитовых огнеупоров типа МЛС-62, МКП-72 и МКС-72. Результаты экспериментов по структурно-химической модификации шамотного и высокоглиноземистого керамических огнеупоров с помощью АФС-1 представлены в табл. 6.

Как видно из таблицы, прочность и плотность шамотного и высокоглиноземистого огнеупоров при высоких температурах обжига повышаются. Это связано с химической активностью жидкостимодификатора АФС-1, способствующей при высоких температурах образованию в пористой структуре огнеупорной керамики стабильных алюмофосфатов, обладающих повышенной тугоплавкостью.

Известны жаростойкие бетоны, содержащие вяжущее (жидкое стекло), заполнитель (муллитовый, шамотный, карборундовый и т.д.), тонкомолотую добавку (шамотную, магнезитовую) и отвердитель (кремнефтористый натрий, феррохромовый шлак, нефелиновый шлак). Как правило, у таких бетонов весьма повышенные физико-термические показатели. Однако сырьевые компоненты, входящие в состав таких бетонов, являются дефицитными и дорогостоящими. С целью их замены были проведены исследования по применению высокоглиноземистого шлама щелочного травления алюминия и алюмохромистого отработанного катализатора ИМ-2201 в качестве тонкомолотой составляющей как легких, так и тяжелых жаростойких безобжиговых композиций. В химических составах данных отходов преобладает Al_2O_3 , содержание которого достигает 73-94 %. Это обстоятельство переводит данное сырье в разряд огнеупорных материалов.

В лабораторных экспериментах по применению высокоглиноземистого шлама и отработанного катализатора ИМ-2201 в жидкостекольных композициях использовался как традиционный отвердитель - кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6), так и материалы, содержащие алюминаты кальция, в частности глиноземистый цемент.

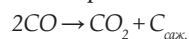
Установлено, что присутствие нанотехногенного сырья в виде алюминатного шлама способствует созданию пластифицирующего эффекта растворных и бетонных масс, снижению Ж/Т (жидкостно-твердого отношения) и повышению физико-термических показателей безобжиговых композитов (температуры

Таблица 6
Влияние пропитки алюмофосфатной связкой и последующего нагрева шамотного и высокоглиноземистого огнеупоров на их физико-механические свойства

Тип огнеупора	Средняя плотность ρ_p , г/см ³ , в числителе и предел прочности при сжатии R, МПа, в знаменателе образцов огнеупоров после термообработки при 200 °С и последующего нагрева до температуры, °С				
	200	500	800	1000	1200
Шамот, не подвергнутый пропитке	<u>1.93</u> 20,60	<u>2.01</u> 19,70	<u>2.08</u> 23,70	<u>2.05</u> 20,80	<u>2.03</u> 19,60
Шамот, пропитанный АФС-1	<u>2.15</u> 47,60	<u>2.18</u> 41,00	<u>2.10</u> 36,80	<u>2.12</u> 34,00	<u>2.10</u> 39,50
Муллитовый огнеупор МЛС-62, не подвергнутый пропитке	<u>2.25</u> 25,6	<u>2.27</u> 24,9	<u>2.24</u> 26,1	<u>2.26</u> 25,4	<u>2.28</u> 24,1
Муллитовый огнеупор МЛС-62, пропитанный АФС-1	<u>2.28</u> 51,9	<u>2.34</u> 53,5	<u>2.33</u> 50,8	<u>2.32</u> 50,6	<u>2.38</u> 50,3

применения, термостойкости) по сравнению с традиционными шамотными бетонами. С помощью данных технологических приемов удалось повысить: класс бетона по предельно допустимой температуре применения до И14-И15, класс прочности бетона на сжатие до В20-В25; марку по термостойкости до Т₁30.

В машиностроении также эксплуатируется большое количество печных агрегатов с газовой агрессивной средой. В частности, в печах цементации агрессивная среда представлена газами - восстановителями (СО, Н₂ и др.), которые во время эксплуатации печей приводят к образованию сажистого углерода по реакции Белла при высоких температурах:

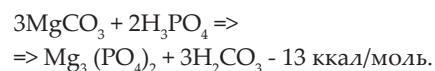
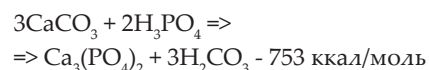


Образующаяся сажа заполняет поры штучных огнеупоров, и при кристаллизации происходит ее расширение, что, в свою очередь, приводит к разрушению шамотной футеровки за первые два месяца. В состав шамотных легковесов входит оксид Fe₂O₃, который является катализатором реакции Белла. Поэтому на ряде предприятий данную футеровку изготавливают на основе муллито-корундовых и корундовых легковесов, что приводит к значительным материальным затратам [3]. Предлагается теплоизоляционную (пористую) часть футеровки изготавливать из легкого жаростойкого пенобетона на жидком стекле, которое также положительно себя зарекомендовало в составах и кислотоупорных композициях. Применяя для жаростойких пенобетонов обезжелезненные тонкомолотые огнеупорные добавки, пенообразователи, отвердители и жидкостекольное связующее, возможно получить высокотемпературный теплоизоляционный безобжиговый материал, аналогичный по структуре корундовым легковесам и обладающий повышенной химической стойкостью.

Рассмотрев все способы поризации, был избран вариант пенообразования, способствующего в широких пределах регулировать коэффициент теплопроводности теплоизоляционного слоя [4]. Применяя отработанный катализатор ИМ-2201, пенообразователь ПБ-2000, натриевое жидкое стекло, отвердители в виде кремнефтористого натрия Na₂SiF₆ и глиноземистого цемента, была получена широкая гамма жаростойких пенобетонов по плотности от D400 до D800, классом по температуре применения И14, коэффициентом теплопроводности от 0,11 до 0,17 Вт/м·°С. Полученные физико-термические параметры жаростойких жидкостекольных бетонов сопоставимы с аналогичными показателями муллитокорундовых и корундовых легковесов.

Бетоны на фосфатных связующих имеют высокие значения пределов прочности на сжатие и изгиб при температуре до 1900 °С, химической стойкостью и сопротивлением на истирание. В структуре бетона фосфатное вяжущее - это дисперсная система, состоящая из огнеупорных наполнителей и раствора ортофосфорной кислоты или кислых фосфатов. В качестве фосфатных связующих используются: ортофосфорная кислота в чистом виде Н₃РO₄, однозамещенный или двухзамещенный фосфорнокислый алюминий Al(H₂PO₄)₃, Al₂(HPO₄)₃, алюмохромфосфатное связующее (АХФС) Cr_nAl_{4-n}(H₂PO₄)₂, однозамещенные фосфорнокислые хром Cr(H₂PO₄)₃ и магний Mg(H₂PO₄)₂, полифосфат натрия (NaPO₃)_n. Водорастворимые алюмофосфатные связки типа Al(H₂PO₄)₃ и Al₂(HPO₄)₃ получали путем взаимодействия шлама щелочного травления алюминия (источник Al(OH)₃) с ортофосфорной кислотой [2].

В качестве тонкомолотых добавок были выбраны доломитовые высевки Сокского карьера и кремнеземистокarbonатные отходы асфальтобетонного завода. Наполнители смешивались с ортофосфорной кислотой различной степени концентрации: 85, 60 и 40 % и АХФС различной плотности. В ходе реакции наблюдалось бурное вспучивание массы за счет выделения паров воды и углекислого газа, нагрев массы, образование твердеющей структуры через 40-60 мин. Проведен термодинамический анализ вероятных реакций и подсчитан их тепловой эффект по закону Гесса, который подтвердил выделение тепла, необходимого для воздушного твердения:



Фосфаты имеют также достаточно высокую температуру плавления: Ca₃(PO₄)₂ около 1700 °С, Mg₃(PO₄)₂ около 1400 °С. Полученное сырье можно использовать для изготовления жаростойких материалов пористой и плотной структуры [5].

Изучено влияние концентрации (для ортофосфорной кислоты) и влияние плотности (для АХФС) на процесс твердения фосфатных композиций. Исследованиями установлено, что формирование высокопористой структуры жаростойкого газобетона складывается из таких процессов, как: получение жидкой фосфатной связки с определенной степенью замещения ионов водорода, введение тонкодисперсных карбонатсодержащих наполнителей в жидкость,

предназначенную для затворения, совместное перемешивание вышеперечисленных компонентов.

Установлено, что наблюдаемый при перемешивании разогрев газобетонной смеси способствует полноте взаимодействия тонкодисперсных карбонатов с фосфатными связками. Изучено влияние технологических факторов на вяжущие свойства кальций-магний-фосфатных композиций: концентрация ортофосфорной кислоты, кислотность и плотность фосфатных связок, вид тонкодисперсного твердого компонента, его соотношение с фосфатными связующими. Получены жаростойкие газобетоны марок по плотности D400-D800, класс по допустимой температуре применения - И15.

Таким образом, наличие высокотемпературного техногенного сырья в виде отходов промышленности позволит решить проблему по замене дефицитных и дорогостоящих материалов, ранее импортируемых из-за рубежа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хлыстов, А.И. Сухие жаростойкие смеси для футеровки тепловых агрегатов [Текст] / А.И. Хлыстов, О.К. Ланеев, О.С. Трубникова // Строительный вестник Российской инженерной академии: Труды секции «Строительство» Российской инженерной академии.

Вып. 10. Изд-во Российской инженерной академии. - М., 2009. - С. 63-65.

2. Будников, П.П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках [Текст] / П.П. Будников, Л.Б. Хорошавин. - М.: Металлургия, 1971. - 192 с.

3. Хлыстов, А.И. Повышение эффективности и улучшение качества огнеупорных футеровочных материалов [Текст] / А.И. Хлыстов. - Самара: Самарск. гос. арх.-строит. ун-т, 2004. - 134 с.

4. Хлыстов, А.И. Жаростойкие теплоизоляционные пенобетоны на гидравлических цементах и жидкостекольных связующих [Текст] / А.И. Хлыстов, В.В. Баскаков, И.Г. Пашков // Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов: сборник статей Международной научно-технической конференции. - Пенза: Приволжский Дом Знаний, 2008. - С. 220-222.

5. Хлыстов, А.И. Фосфатное связывание карбонатсодержащих отходов промышленности [Текст] / А.И. Хлыстов, Е.А. Чернова // Материалы 29-й межвузовской студенческой научно-технической конференции по итогам научно-исследовательской работы студентов: сборник трудов. - Самара: СГАСУ, 2010. - С. 78.

© Хлыстов А.И., Коннов М.В., Власов А.В.,
Чернова Е.А., 2011