

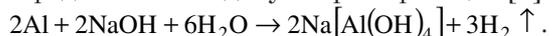
ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ШЛАМОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПРОИЗВОДСТВА ОБЖИГОВЫХ И БЕЗОБЖИГОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Исследовано влияние добавки нанотехногенного высокоглиноземистого шлама на формирование структуры и свойств безобжиговых огнеупоров (жаростойких бетонов) и обжиговых материалов.

Ключевые слова: клинкер, высокоглиноземистый шлам, жаростойкие бетоны, корректирующие добавки.

Основным резервом расширения сырьевой базы производства безобжиговых огнеупоров (жаростойких бетонов) и модифицированных керамических изделий являются высокоглиноземистые шламовые отходы, образующиеся на металлургических, авиационных и других производствах.

Данные шламы образуются в результате обработки сплавов алюминия концентрированными растворами, состоящими из едкого натра с небольшим количеством специальных веществ. При действии щелочи на сплав (на поверхности сплава всегда находится пленка глинозема) слой оксида растворяется, образуя алюминаты. Алюминий, лишенный защитной пленки, взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород. Образующийся гидроксид алюминия реагирует с избытком щелочи. В результате в растворе образуется соль – тетрагидроксоалюминат натрия, осаждающийся на дно ванны [1]. Данные процессы можно представить в виде суммарной реакции [2]:



После регенерации щелочей из смеси осажается осадок – шлам, концентрирующийся на дне ванны и постепенно кристаллизующийся. Среди этих шламов могут различаться осадки с большим содержанием щелочных оксидов

(шлам до регенерации щелочей) и с малым (после регенерации), но обычно имеют место их смеси. Кроме продуктов указанных реакций, шлам содержит примеси сплавов. Среднее значение химического состава представлено в таблице 1.

По способу образования, значениям удельной поверхности и размеру частиц данный шлам можно отнести к нанотехногенному сырью. Исследования по определению наноразмерности шлама щелочного травления алюминия были проведены в научно-исследовательском институте ядерных исследований в 2010 г. (г. Гатчина, Ленинградская область).

Исследования образцов шлама с целью определения размерности его частиц были проведены методом малоуглового рассеяния нейтронов на дифрактометре «Мембрана-2».

Исследования показали, что глиноземсодержащий шлам, как и другие шламовые отходы, отличается от высокодисперсных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью, которая находится в пределах от 20 до 80 нм и зависит от условий образования [3].

Положительным результатом высокой дисперсности шламов является их большая пластичность.

Таблица 1. Химический состав шлама щелочного травления алюминия

Наименование шлама	Содержание компонентов, %							
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	R ₂ O	SO ₃	ппп
Щелочного травления алюминия (в естественном состоянии)	43–59	0,3–1	1,5–2,5	0–1,3	0–4	2,5–10	0–4	30–35
Щелочного травления алюминия (в прокаленном состоянии)	84–94	1,5–2,5	1,4–4	1,5–2,5	0,9–1,5	0,7–1,3	–	–

Ориентируясь на высокую степень дисперсности шлама и на его средний химический состав, можно прогнозировать, что введение 5–15% наноразмерного продукта позволит провести модификацию структуры безобжиговых огнеупоров (жаростойких бетонов) и снизить содержание дорогостоящего, весьма дефицитного высокоглиноземистого сырья.

Как известно жаростойкие бетоны на гидравлических вяжущих дают сильное падение прочности в интервале температур 800–1000 °С. Поэтому использовался известный способ повышения прочности бетонов как снижение водоцементного фактора [4].

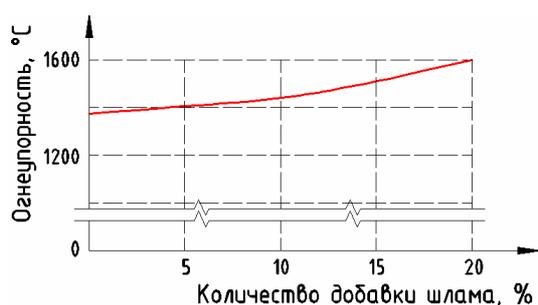


Рисунок 1. График зависимости изменения огнеупорности цементного камня на основе портландцемента с огнеупорной глиной

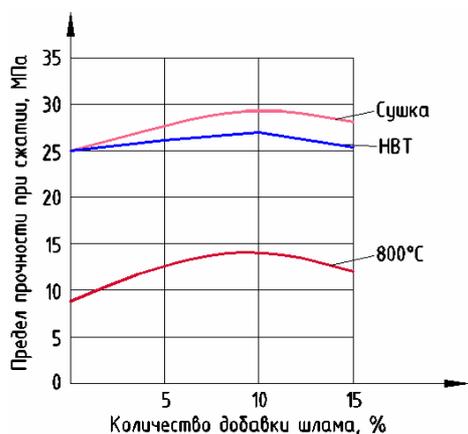


Рисунок 2. Зависимости изменения прочностных показателей жаростойкого цементного камня на основе портландцемента после нормально-влажностного твердения (НВТ); сушки (100 °С) и обжига (800 °С)

Поскольку добавка суперпластификатора С-3 приготовлена на органической основе, то заметного повышения прочности жаростойкого бетона на портландцементе не выявлено.

В связи с этим было выбрано новое нанотехнологическое сырьё в виде высокоглиноземистого 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%. Это обстоятельство, на наш взгляд, будет способствовать повышению физико-термических свойств различных жаростойких вяжущих.

С добавкой шлама щелочного травления алюминия были изготовлены составы жаростойкого вяжущего на портландцементе с огнеупорной глиной (рис. 1), с тонкомолотым шамотом, с отработанным алюмохромистым катализатором нефтехимии ИМ-2201 и проведены испытания в различных режимах.

Химический состав некоторых огнеупорных компонентов жаростойкого бетона приведен в таблице 2.

Удельная поверхность отработанного катализатора составляет 5500–7500 cm^2/g , его огнеупорность превышает 2000 °С.

Как показали исследования зависимости изменения прочностных показателей жаростойкого цементного камня (портландцементы ПЦ400-Д0, ПЦ500-Д0 + отработанный алюмохромистый отход) от введенного шлама носят параболический характер с оптимумом в количестве 10% (рис. 2).

В результате исследования также было замечено полифункциональное действие шлама на физико-технические показатели бетонных смесей и жаростойких бетонов:

- снижение водоцементного отношения растворных и бетонных масс;
- повышение реологических характеристик – увеличение подвижности растворных и бетонных смесей при меньшем расходе воды;

Таблица 2. Химический состав некоторых огнеупорных компонентов жаростойкого бетона

Добавка	Химический состав, масс %							
	Al_2O_3	Cr_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	SO_3
Шамот ША тонкомолотый	35–40	–	45–50	2–3	2–3	0–1	0–1	0–0,5
Отработанный катализатор ИМ-2201	73–75	13–15	7–9	0–1,5	–	0,3–0,6	0–0,9	0–1,1

– повышение физико-термических характеристик вяжущего – при взаимодействии отдельных оксидов шлама, цемента и огнеупорных компонентов образуются тугоплавкие минералы, то есть вещества с большей температурой плавления.

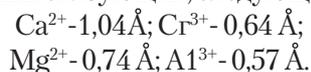
Как известно, глинозёмистый цемент не требует применения тонкомолотой огнеупорной добавки в составе жаростойкого бетона, поэтому испытания по применению шламов щелочного травления алюминия были проведены на образцах мелкозернистого бетона на глинозёмистом цементе в композиции с шамотным песком.

При введении в состав мелкозернистого бетона на глинозёмистом цементе шлама в количестве 5–10% от массы цемента, также было замечено снижение водоцементного отношения и соответственно повышение прочностных показателей.

Таким образом, добавка шлама щелочного травления алюминия в количестве 5–10% от массы глинозёмистого или портландского цемента в составах жаростойких бетонов позволяет повысить их первоначальные прочностные характеристики (рис. 3).

Аналогичные исследования по изучению положительного влияния структурно-химической модификации фосфатными связками, полученными на основе различных шламов, на структуру и свойства обжиговых композитов были проведены с алюмосиликатным и высокоглинозёмистым огнеупорами.

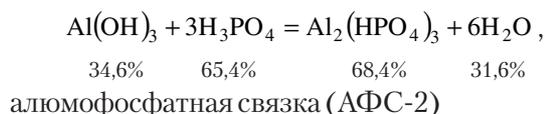
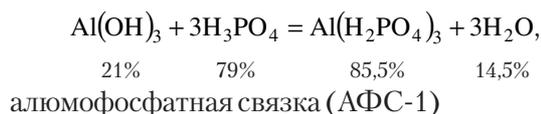
Наилучшие результаты (предел прочности при сжатии, термостойкость) были получены с применением связок на основе алюминатных шламов. Это связано, по всей вероятности, с размером ионного радиуса основного катиона металла, образующего фосфатную связку. Радиусы катионов в ангстремах, используемых в применяемых связующих, следующие:



Как видно, значение радиуса иона Al^{3+} имеет минимальную величину. Это обстоятельство положительно сказывается на динамике структурно-химической модификации шамотного огнеупора с применением алюмофосфатной связки. Поэтому в дальнейших исследованиях в качестве раствора-модификатора использовалась алюмофосфатная связка. Алюмофосфатные связки готовились взаимодействием орто-

фосфорной кислоты определенной концентрации и активного глинозёмсодержащего шлама щелочного травления алюминия Самарского металлургического завода, состоящего в основном из гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

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



Кислые алюмофосфатные связки (АФС) типов $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ оказались реакционно-активными жидкостями-модификаторами не только для штучных керамических шамотных огнеупоров типа ША и ШБ, но и высокоглинозёмистых муллитовых огнеупоров типа МЛС-62, МКП-72 и МКС-72.

Процесс структурно-химической модификации заключался в нагнетании водорастворимых фосфатных связок в поры огнеупорных композитов. При этом возможно использовать практически все технологические приемы при изготовлении так называемых бетонополимеров (простое погружение образцов в емкость с раствором-модификатором; погружение в ем-

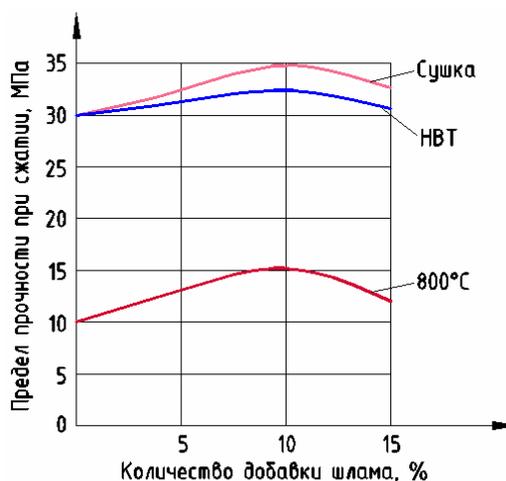


Рисунок 3. Зависимости изменения прочностных показателей жаростойкого цементного камня на основе глинозёмистого цемента после нормально-влажностного твердения (НВТ); сушки (100 °С) и обжига (800 °С)

Таблица 3. Влияние пропитки алюмофосфатной связкой и последующего нагрева шамотного и высокоглиноземистого огнеупоров на их физико-механические свойства

Тип огнеупора	Средняя плотность ρ_0 , 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, неподвергнутый 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

кость с раствором с одновременным вакуумированием). В процессе исследований фиксировалась глубина пропитки образцов 5х5х5 см штучных огнеупоров, выпиленных из целых керамических изделий (кирпичей). Глубина пропитки фиксировалась на обожженных образцах после испытаний их на прочность при сжатии. Испытанные на сжатие образцы имели коническую форму, а появление темно-серой окраски внутренней структуры говорит об образовании фосфатов соответствующих металлов. Наличие фосфатов устанавливалось качественным анализом проб, взятых из зон внутренней структуры обожженных образцов темно-серой окраски. Результаты экспериментов по химической модификации шамотного и высокоглиноземистого

керамических огнеупоров с помощью АФС-1 представлены в таблице 3.

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

Технология использования шлама в качестве корректирующих добавок доступна для внедрения на предприятиях любой мощности, в том числе малых, и не требует капитальных финансовых затрат.

20.01.2013

Список литературы:

1. Стройматериалы из промышленных отходов / Т. Б. Арбузова [и др.]. – Самара : Изд-во «Самарский Дом печати», 1993. – 93 с.
2. Арбузова, Т. Б. Строительные материалы на основе шламовых отходов : учебное пособие / Т. Б. Арбузова. – Самара : Изд-во Самарск. гос. арх.-строит. академии, 1996. – 38 с. – ISBN 5-230-07394-3.
3. Хлыстов, А. И. Направленная структурно-химическая модификация – один из путей повышения физико-термических характеристик алюмосиликатных и высокоглиноземистых огнеупоров / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова, М. В. Коннов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 11. – С. 35–39.
4. Хлыстов, А. И. Повышение эффективности и улучшение качества огнеупорных футеровочных материалов : монография / А. И. Хлыстов. – Самара : Изд-во Самарск. гос. арх.-строит. ун-та, 2004. – 134 с. – ISBN 5-9585-0051-1.

Сведения об авторах:

Хлыстов Алексей Иванович, профессор кафедры строительных материалов Самарского государственного архитектурно-строительного университета, доктор технических наук, профессор
443001, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194, тел. (846) 2423702, e-mail: alex-x1950@yandex.ru

Власов Алексей Васильевич, старший преподаватель кафедры промышленного и гражданского строительства Бузулукского гуманитарно-технологического института (филиала) Оренбургского государственного университета
461040, г. Бузулук, ул. Комсомольская, 112, корпус №2, ауд. 406, тел. (35342) 51785, e-mail: pgs@bgti.ru

Коннов Михаил Владимирович, аспирант кафедры строительных материалов Самарского государственного архитектурно-строительного университета