

УДК 666.762.1

С. В. Гусаров, аспирант, **Н. А. Хорт**, **К. Б. Подболотов**, канд. техн. наук,
Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
Тел./Факс: +375(017)36998762; E-mail: husarau@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВИБРОЛИТЫХ ОГНЕУПОРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ

В работе показана возможность получения огнеупорных керамических материалов методом вибролитья с использованием фосфатного связующего с низкими затратами на производство и высокими физико-химическими и термомеханическими характеристиками за счет использования вторичных ресурсов. Установлены зависимости прочности и плотности огнеупоров от соотношения исходных компонентов и их гранулометрического состава, а также температуры обжига. Показано, что наиболее эффективно использовать состав с содержанием 60-70 % алюмосиликатного шамота (70 % от 0,5 до 1 мм и 30 % <0,2 мм), 30-40 % муллитсодержащих отходов (<0,315 мм), 10 % ортофосфорной кислоты от массы сухой смеси.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, муллитсодержащие отходы, алюмосиликатный шамот, прочность, термостойкость.

S. V. Husarau, N. A. Khort, K. B. Podbolotov

APPLICATION OF PHOSPHATE BINDERS FOR PRODUCTION OF VIBROLITE REFRACTORY CERAMIC MATERIALS WHEN USING PRODUCTION WASTE AND SECONDARY RESOURCES

The paper shows the possibility of obtaining refractory ceramic materials by vibrocasting using a phosphate binder with low production costs and high physico-chemical and thermomechanical characteristics due to the use of secondary resources. The dependences of the strength and density of refractories on the ratio of the starting components and their particle size distribution, as well as firing temperature, are established. It was shown that it is most effective to use a composition with a content of 60-70% aluminosilicate chamotte (70% from 0.5 to 1 mm and 30% <0.2 mm), 30-40% of mullite-containing waste (<0.315 mm), 10% orthophosphoric acid by weight of the dry mixture.

Keywords: refractory materials, mullite-containing wastes, aluminum silicate fireclay, strength, heat resistance.

1. Введение

В настоящее время почти все отрасли промышленности, связанные с высокотемпературными процессами, применяют огнеупорные материалы. В машиностроении огнеупорные изделия в основном используют в различных тепловых агрегатах (горелочные камни, подовые блоки нагревательных печей, блоки свода электропечей, «бойные» места сталеразливочных ковшей, донные брусья, футеровка) [1]. Применяемые в машиностроении огнеупоры должны обладать высокой механической прочностью, способностью противостоять резким изменениям температуры, сопротивляемостью к воздействию шлаков и газов, невысокой теплопроводностью и теплоемкостью, а также стабильностью размеров в период эксплуатации. Наиболее доступными и распространенными является огнеупорные изделия на основе алюмосиликатного наполнителя (шамот, андалузит) [2].

Формование огнеупорных изделий преимущественно производится способами полусухого прессования и вибролитья. Изделия, полученные методом прессования, имеют наибольшую механическую прочность, однако данный метод применим только при формовании изделий простой формы. Для изготовления крупногабаритных изделий и изделий сложной конфигурации целесообразно применять метод вибролитья.

Преимуществом этого метода является то, что для получения огнеупорных изделий не требуется наличия сложного и дорогостоящего оборудования. Суть данного метода заключается во ведении в состав смеси ограниченного количества связующего, которое при механическом воздействии способствует приобретению ей тиксотропных свойств [3]. Невысокое содержание связующего в составе смеси позволяет без ухудшения высокотемпературных свойств использовать различные огнеупорные заполнители [4]. При получении вибролитых огнеупоров на основе фосфатных связующих необходимо учитывать физико-химические процессы, проходящие в изделии: твердение (до 300 С), упрочнение (300-1000 С) и спекание (свыше 1000 С). При разработке состава огнеупорного изделия наибольшая трудность возникает при выборе оптимального соотношения крупных и мелких фракций заполнителей. При использовании только крупной фракции структура огнеупорного изделия будет пористой и со слабой связью между отдельными частицами. Однако снижение количества крупной фракции заполнителя приводит к увеличению расхода вяжущего и водотвердого отношения, повышает огнеупорную усадку. Для выбора оптимального соотношения фракционного состава компонентов известно несколько способов позволяющих рассчитать гранулометрический состав заполнителя [5]. Так, для получения наиболее плотной структуры шамотных огнеупоров часто используется соотношение: крупной и мелкой фракции 7:3 в двух фракционной смеси; крупной, средней и мелкой фракции 6:3:1 в трех фракционной смеси. Однако, ввиду того что частицы заполнителя и введенных добавок имеют различную форму (округлая и игольчатая) целесообразно в каждом отдельном случае находить это соотношение экспериментально.

На данный момент в Республике Беларусь нет специализированных производств огнеупорных изделий, ввиду этого предприятия в основном используют импортную продукцию. В этой связи одним из важных направлений в производстве огнеупорных материалов является разработка технологии получения огнеупорных материалов с использованием отходов производства и вторичных ресурсов.

2. Материалы и методы

Для получения огнеупорных материалов в данной работе применяли следующие компоненты: шамот марки ША, ортофосфорную кислоту (ГОСТ 6552), муллитсодержащие отходы в виде измельченного боя (<0,315 мм) форм предназначенных для литья жаропрочных сплавов. По данным рентгенофазового анализа муллитсодержащие отходы состоят из муллита ($Al_6Si_2O_{13}$), примеси оксида кремния (SiO_2), а также отмечается присутствие аморфной фазы. Структура представлена игольчатыми образованиями фазы муллита и зернами оксида кремния, сцементированными аморфной составляющей. Введение муллитсодержащих отходов должно способствовать увеличению механической прочности, поскольку возможно армирование структуры материала игольчатыми образованиями муллита, входящего в состав отходов.

Кажущуюся плотность, водопоглощение и открытую пористость испытуемых образцов определяли в соответствии с ГОСТ 2409. Прочность образцов на сжатие определяли согласно ГОСТ 4071.1. Усадку образцов при сушке и обжиге определяли в соответствии с ГОСТ 5402.

Термостойкость огнеупорного материала определяли в лабораторных условиях. Сущность метода заключалась в определении количества теплосмен (нагревов и резких охлаждений), которые могут выдержать образцы до определенной степени его разрушения (до потери 20 % массы образца). Образцы помещались в лабораторную печь типа СНОЛ предварительно разогретую до 850 °С, и выдерживались при этой температу-

ре 10-15 мин. Время отсчитывалось с момента, когда в печи устанавливалась необходимая температура. По истечении времени образцы вынимались из печи и погружались в ванну с проточной водой (5-20 °С) на глубину более 50 мм. Охлаждение образцов осуществлялось 5 мин, затем их вынимали из воды и выдерживали на воздухе при комнатной температуре 5-10 мин. Далее циклы нагрева и охлаждения повторяли до потери 20 % от массы образца. Если термостойкость образцов превышала 100 теплосмен испытания прекращались и определялась их остаточная прочность при сжатии.

Сырьевую смесь готовили смешиванием исходных компонентов в сухом виде с последующим добавлением 85 %-го раствора ортофосфорной кислоты в количестве 10 % от массы сухой смеси. Полученную массу выдерживали 20 мин после чего увлажняли массу смеси до придания ей тиксотропных свойств. Образцы формовали в виде цилиндров высотой и диаметром 36 мм в пластмассовых формах методом вибролитья. Образцы спекали на воздухе при температурах 1100, 1200 и 1300 °С, со скоростью подъема температуры 5 °С/мин и выдержкой при максимальной температуре 1 ч после предварительной сушки при температуре 110 °С. Схема изготовления огнеупорных материалов представлен на рисунке 1.

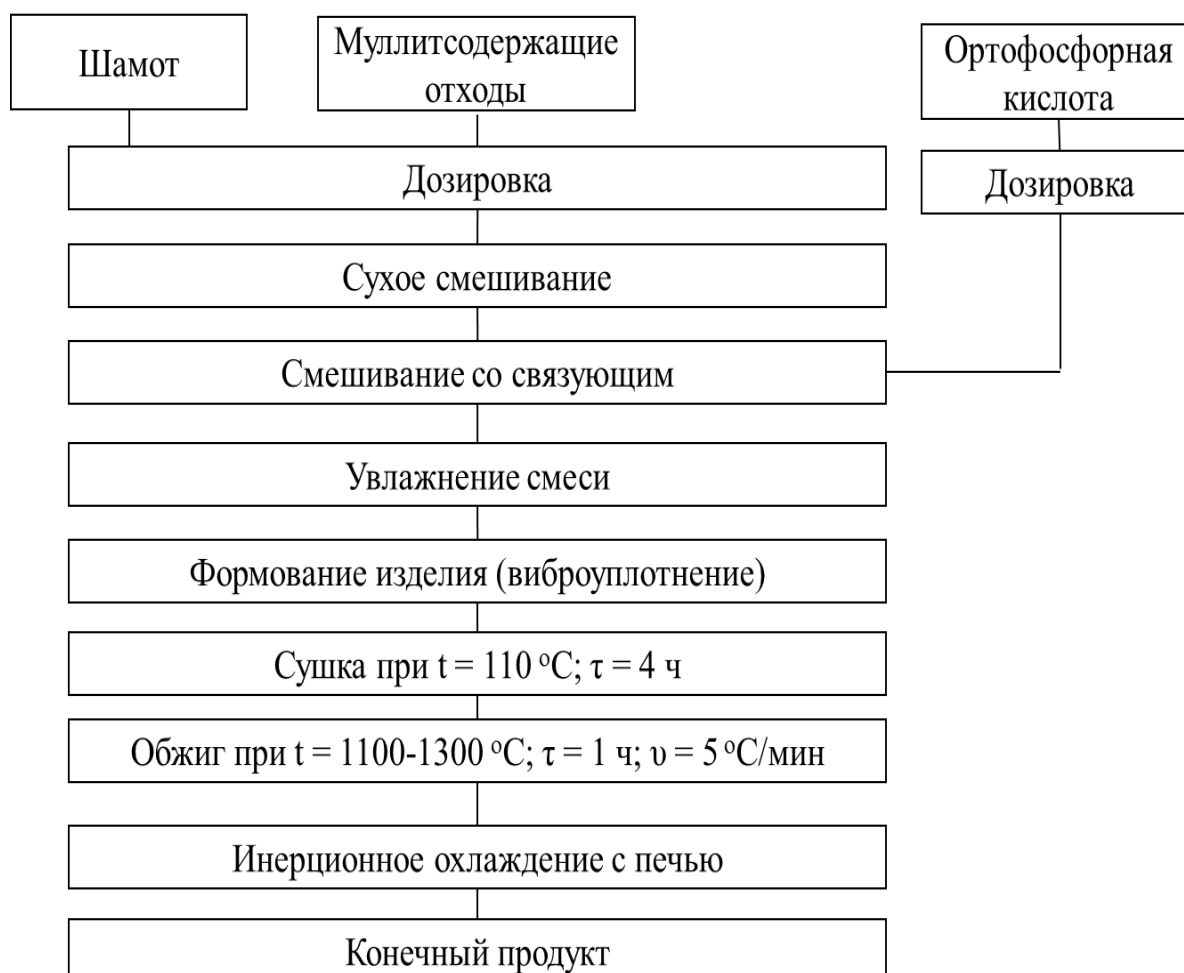


Рисунок 1. Схема получения огнеупорных материалов

3. Результаты и выводы

Применение фосфатных вяжущих позволяет получать материалы, обладающие улучшенными прочностными и термомеханическими характеристиками, так как при взаимодействии муллитсодержащих отходов с ортофосфорной кислотой происходит образование фосфатов алюминия, которые играют роль высокотемпературного связующего. Образование фосфатных соединений $Al(H_2PO_4)_3$ подтверждено данными рентгенофазового анализа материала, полученного при обработке муллитсодержащих отходов ортофосфорной кислотой в сушильном шкафу при температуре 120 °С. Данные РФА высушенных при температуре 200 °С продуктов взаимодействия представлены на рисунке 2.

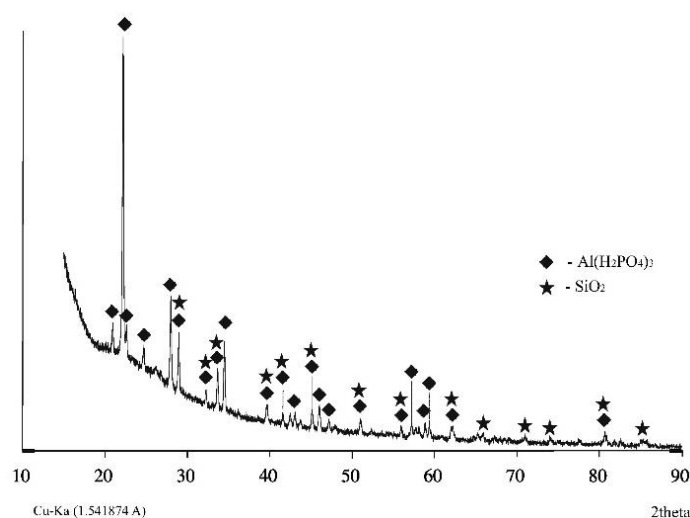


Рисунок 2. Дифрактограмма продуктов взаимодействия между муллит содержащими отходами и ортофосфорной кислотой

Для исследований были выбраны составы, содержащие 50–90 % алюмосиликатного шамота, 10–50 % муллитсодержащих отходов и 10 % ортофосфорной кислоты от массы сухой смеси.

При проведении экспериментальной работы установлена зависимость прочности и плотности материала от соотношения исходных компонентов и гранулометрического состава заполнителя (рисунок 3).

Показано, что при увеличении содержания в составе смеси отходов до 40 %, за счет армирования структуры игольчатой составляющей муллитсодержащих отходов и более плотной упаковки частиц, происходит повышение плотности и прочности материала. Дальнейшее увеличение содержания муллитсодержащих отходов (более 40 %) ведет к снижению прочности и плотности материала, а также повышению усадки после обжига. Это объясняется увеличением в составе смеси мелкой фракции, что при одинаковом увлажнении смеси приводит к торможению процессов уплотнения при вибролитье из-за образования высоковязкой малотекучей массы.

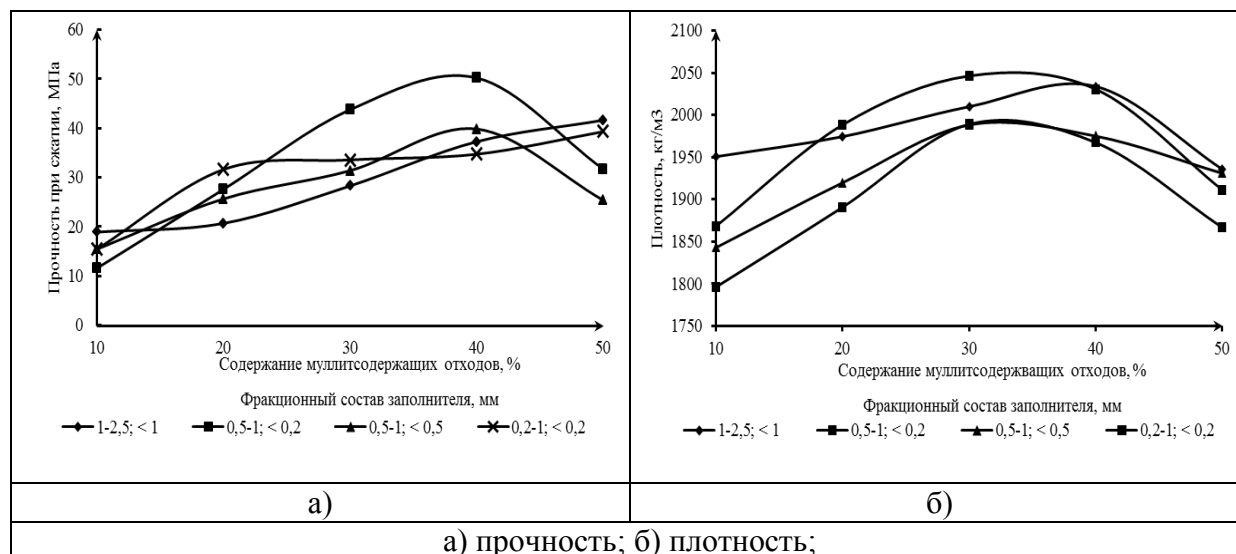


Рисунок 3. Зависимость физико-химических свойств огнеупорных изделий от фракционного состава заполнителя и различного содержания муллитсодержащих отходов, обожжённых при температуре 1300 °С

При исследовании влияния фракционного состава компонентов шихты на физико-химические и термомеханические характеристики были исследованы образцы, в которых заполнитель (шамот) имел следующее соотношение крупной и мелкой фракции:

- 1) 70 % крупной (от 1 мм до 2,5 мм) и 30 % мелкой (<1 мм) фракции;
- 2) 70 % крупной (от 0,5 мм до 1 мм) и 30 % мелкой (<0,2 мм) фракции;
- 3) 70 % крупной (от 0,5 мм до 1 мм) и 30 % мелкой (<0,5 мм) фракции;
- 4) 70 % крупной (от 0,2 мм до 1 мм) и 30 % мелкой (<0,2 мм) фракцией.

Из выше приведенных на рисунке 3 данных видно, что при применении состава смеси, имеющей 70 % фракции 0,5–1 мм и 30 % фракции <0,2 мм происходит повышение прочности и плотности материала вследствие более плотной упаковки частиц при виброуплотнении. Получаемые огнеупорные материалы имеют после сушки предел прочности при сжатии 35 МПа. Проведенные испытания на термостойкость показали, что изготовленный на основе данного состава материал, обожженный при температуре 1300 °С способен выдержать более 100 теплосмен (850 °С – вода). Потеря прочности материала после 100 теплосмен составляет 50 %.

Проведенные исследования показали, что для производства огнеупорных керамических материалов методом вибролитья на фосфатном вяжущем рекомендованное соотношение компонентов составляет: 60-70 % алюмосиликатного шамота (70 % от 0,5 до 1 мм и 30 % <0,2 мм), 30–40 % муллитсодержащих отходов (<0,315 мм), 10 % ортофосфорной кислоты от массы сухой смеси. Получаемые огнеупорные материалы, обожженные при температуре 1300 °С обладают следующими свойствами: плотность 2030–2050 кг/м³; открытая пористость 20,5 %; предел прочности при сжатии 44–51 МПа; водопоглощение 10 %, усадка 0,8 %, термостойкость более 100 теплосмен (850 °С – вода).

4. Заключение

В работе показана возможность изготовления огнеупорных керамических материалов методом вибролитья на основе алюмосиликатного наполнителя (шамота) и муллитсодержащих отходов. Использование недорогого и общедоступного заполнителя на

основе вторичных ресурсов и отходов производствам позволяет получать огнеупорные материалы с низкими затратами на производство и высокими физико-химическими и термомеханическими характеристиками.

При проведении экспериментальной работы установлены зависимости прочности и плотности материала от соотношения исходных компонентов и их гранулометрического состава. Показано, что наиболее эффективно использовать состав с содержанием 60-70 % алюмосиликатного шамота (70 % от 0,5 до 1 мм и 30 % <0,2 мм), 30-40 % муллитсодержащих отходов (<0,315 мм) и 10 % ортофосфорной кислоты от массы сухой смеси.

Получаемые огнеупорные материалы имеют после сушки предел прочности при сжатии 35 МПа, обожженные при температуре 1300 °С обладают следующими свойствами: плотность 2030–2050 кг/м³; открытая пористость 20,5 %; предел прочности при сжатии 44–51 МПа; водопоглощение 10 %, усадка после обжига 0,8 %, термостойкость более 100 теплосмен (850 °С – вода).

Разработанные составы огнеупорных материалов могут быть использованы для изготовления различных элементов тепловых агрегатов (горелочные камни, подовые блоки нагревательных печей, блоки свода электропечей, «бойные» места сталеразливочных ковшей, донные брусья, футеровка), а также при формовании крупногабаритных огнеупорных изделий сложной конфигурации. Применение ортофосфорной кислоты в качестве связующего позволяет получать материалы, обладающие улучшенными прочностными и термомеханическими эксплуатационными характеристиками, так как образуются фосфатные соединения, которые играют роль высокотемпературного связующего.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Щербакова, Н. Н. Производство крупноразмерных изделий из огнеупорных бетонов на ОАО «Семилукский огнеупорный завод» / Н. Н. Щербакова, Г. С. Росихина, И. В. Мурзин. – Огнеупоры и техническая керамика, 2007. – №12. – С. 39-40.
2. Кашеев, И. Д. Разработка огнеупорных бетонов алюмосиликатного и глиноземистого составов для тепловых агрегатов черной металлургии / И. Д. Кашеев, С. А. Поморцев, А. А. Ряплова. – Новые огнеупоры, 2014. – №17. – С. 15-17.
3. Соков, В.Н. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 3. Выбор рациональных компонентов для получения корундового бетона / В. Н. Соков, С. Д. Сокова. – Новые огнеупоры, 2014. – № 7. – С. 49-51.
4. Косенко, Н. Ф. Спекание алюмооксидных материалов / Н. Ф. Косенко. – Известия вузов. Химия и химическая технология, 2011. – Т. 54. – № 8. – С. 3-16.
5. Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Виброреология. Вибрационные методы уплотнения и формования / Ю. В. Пивницкий. – Огнеупоры, 1994. – № 7. – С. 2-11.

Поступила в редколлегию 15.04.2020 г.