

На правах рукописи

КЛИНОВ ОЛЕГ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ЖАРОСТОЙКИЙ ГАЗОБЕТОН НА ОСНОВЕ  
АЛЮМОСИЛИКОФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО  
С ДОБАВКОЙ ОГНЕУПОРНОГО ВОЛОКОНА**

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Челябинск – 2008**

Работа выполнена в ООО «УралНИИСтром»

Научный руководитель – кандидат технических наук  
Абызов Виктор Александрович

Официальные оппоненты: Почетный строитель России, профессор,  
доктор технических наук  
Капустин Федор Леонидович

Кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
Алферов Герман Дмитриевич

Ведущая организация – ЗАО «Баштепломонтаж» (г. Уфа)

Защита состоится «4» декабря 2008 г., в 13 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.238.08 в Южно-Уральском Государственном техническом университете по адресу:

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.  
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, главный корпус, ауд. 1001.

Автореферат разослан «31» октября 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДМ 212.238.08  
д.т.н., проф.

Б.Я. Трофимов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Основными тенденциями в производстве жаростойких и огнеупорных материалов являются повышение требований к их качеству и внедрение энергосберегающих технологий. В связи с этим особую актуальность приобретают вопросы разработки новых эффективных материалов для высокотемпературной теплоизоляции.

Это подтверждается решением 1-й Всероссийской конференции по бетону и железобетону (Москва, 2001 г.), согласно которому одним из основных направлений научной деятельности в области бетоноведения до 2010 г. должны стать разработка, исследование и совершенствование свойств специальных бетонов, в том числе и жаростойких.

Жаростойкий бетон, в отличие от штучных огнеупоров, не требует обжига и позволяет изготавливать изделия любой формы и размера. Применение ячеистых бетонов для теплоизоляции позволяет уменьшить толщину ограждающих конструкций тепловых агрегатов и сокращает теплотери, что особенно актуально в связи с ростом мировых цен на все виды энергоресурсов.

Наибольшую температуру применения имеют фосфатные ячеистые бетоны. Фосфатный газобетон твердеет за счет самораспространяющейся экзотермической реакции, без термообработки. Применение фосфатного газобетона ограничено узкой сырьевой базой, в особенности отсутствием доступных высококачественных связующих. Обычно используемые алюмофосфатное и алюмохромфосфатное связующие имеют высокую стоимость.

Возможные пути снижения себестоимости фосфатного газобетона – использование дисперсных промышленных отходов (корундовых, хромглиноземистого состава и т.д.) взамен дорогих огнеупорных заполнителей и разработка новых связующих. В этой связи целесообразно рассмотреть алюмосиликофосфатное связующее (АСФС), вопросы применения которого в жаростойком газобетоне не изучены.

Для получения АСФС необходимо сырье с высоким содержанием  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$

в активной форме, в виде алюмосиликатного стекла. Данному требованию удовлетворяет муллитокремнеземистое волокно.

**Целью настоящей работы** является разработка жаростойкого газобетона, твердеющего без применения термообработки, на основе алюмосиликофосфатного связующего с использованием огнеупорного волокна.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– разработать новые способы получения фосфатных связующих – алюмосиликофосфатного и алюмосиликохромфосфатного путем нейтрализации ортофосфорной кислоты муллитокремнеземистым волокном;

– исследовать основные показатели реакций взаимодействия дисперсного металлического алюминия с разработанными связующими;

– разработать составы поризованных фосфатных композиций на основе предлагаемых связующих и дисперсного металлического алюминия;

– исследовать фазовые превращения и физико-химические процессы, протекающие при нагревании поризованных фосфатных композиций;

– разработать составы газобетона на основе алюмосиликофосфатного связующего, шамота, корундовых отходов и шлака металлического хрома с добавкой высокоглиноземистых отходов производства синтетического каучука;

– разработать составы газобетона на основе алюмосиликофосфатного связующего и корундовых отходов с наполнителем из отходов производства муллитокремнеземистого волокна;

– исследовать жаростойкие и физико-механические свойства газобетона;

– испытать разработанный газобетон в промышленных условиях и определить технико-экономические показатели.

**Научная новизна работы:**

– теоретически обосновано и экспериментально подтверждена возможность получения алюмосиликофосфатного и алюмосиликохромфосфатного связующего путем нейтрализации ортофосфорной кислоты муллитокремнеземистым волокном;

– изучен фазовый состав и превращения, протекающие при нагревании поризованных композиций на основе алюмосиликофосфатного связующего и дисперсного алюминия;

– исследовано влияние заполнителя из отходов муллитокремнеземистого волокна на свойства жаростойкого фосфатного газобетона;

– установлены основные закономерности изменения физико-механических свойств фосфатного газобетона в зависимости от степени замещения связующего, содержания дисперсного алюминия и соотношения заполнителей.

**Практическое значение работы** состоит в том, что разработан жаростойкий фосфатный газобетон на основе модифицированного ионами хрома и кремния алюмофосфатного связующего с шамотным и корундовым наполнителями, а также с заполнителем из муллитокремнеземистого волокна, со средней плотностью 400...800 кг/м<sup>3</sup> и температурой применения 1400...1600 °С. Полученный материал отличается пониженной стоимостью и улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с газобетоном на основе АФС благодаря использованию промышленных отходов.

**Реализация работы в промышленности.** Разработанные составы газобетона и связок переданы ООО «ПАККО» (г. Пенза), ООО «Уралбоксит» (г. Челябинск), где осуществляется производство изделий из жаростойкого фосфатного газобетона для изоляции стекловаренных печей. Экономический эффект составил в среднем 1683 руб на 1 м<sup>3</sup> газобетона (в ценах 2007 г.). Изделия из жаростойкого газобетона на АСФС и АСХФС использованы для изоляции стекловаренных печей Рославльского стекольного завода (ОАО «СИТАЛЛ»), Саратовского института стекла, тепловых агрегатов предприятий Челябинской области.

В ОАО «УралНИИСтромпроект» на опытном участке с использованием разработанных составов были изготовлены изделия для теплоизоляции нагревательной печи завода ООО «ПаульПлюс» (г. Томск) и стекловаренных печей Солнечногорского стекольного завода.

Разработаны рекомендации по составам, технологии приготовления и приме-

нения АСФС и АСХФС, фосфатного газобетона на основе данного связующего, шамота, отходов производства электрокорунда и высокоглиноземистых отходов нефтехимии. Результаты настоящей работы использованы при разработке ТУ 5746-046-00290038-2003 «Изделия из жаростойкого фосфатного газобетона» (взамен ТУ 21-РСФСР-116-88).

**Автор защищает:**

- способы получения алюмосиликофосфатного и алюмосиликохромфосфатного связующих путем нейтрализации ОФК отходами огнеупорного волокна;
- составы и результаты исследования свойств поризованных жаростойких фосфатных композиций на основе АСФС и АСХФС и дисперсного металлического алюминия, твердеющих без термообработки;
- закономерности формирования требуемых свойств и полученные на их основе составы жаростойкого газобетона с использованием в качестве заполнителей шамота, корундовых отходов, отходов производства синтетического каучука;
- результаты исследования физико-механических и жаростойких свойств газобетона на основе разработанного связующего, шамота, отходов производства синтетического каучука и корунда, отходов муллито-кремнеземистого волокна;
- результаты испытания бетонов в промышленных условиях и технико-экономические показатели их применения.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации докладывались на:

- II международном конгрессе «Пече-трубостроение: тепловые режимы, конструкции, автоматизация и экология», РосТеплостроймонтаж, Москва, 2006;
- ежегодной международной конференции огнеупорщиков и металлургов «Современные огнеупоры. Технологии, сырье, оборудование. Модернизация и техническое перевооружение огнеупорных предприятий. Служба огнеупоров в агрегатах черной и цветной металлургии», Москва, 2007;
- международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», Харьков, 2007;

- V Международной конференции огнеупорщиков и металлургов Украины и России, Ялта, 2007;
- областной научно-практической конференции «Проблемы повышения надежности и качества строительства», Челябинск, 2003;
- областной научно-практической конференции «Использование отходов горнодобывающей и перерабатывающей промышленности», Челябинск, 2004;
- областной научно-практической конференции «Новые методы геологического изучения, добычи и переработки руд цветных и благородных металлов», Челябинск, 2006;
- научно-практической конференции преподавателей и сотрудников ЮУрГУ, Челябинск, 2008;
- областной научно-практической конференции «Состояние, перспективы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса», Челябинск, 2008

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 16 статьях, в том числе в 3 изданиях, рекомендованных ВАК.

**Объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов и приложений, содержит 139 страниц машинописного текста, 23 рисунка, 16 таблиц и список литературы из 203 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Состояние вопроса.** В производстве огнеупорных и жаростойких материалов с конца 1970-х гг. сохраняется тенденция к увеличению доли бетонов и снижению объемов выпуска мелкоштучных огнеупорных изделий.

В нашей стране в развитие теории и практики применения жаростойких бетонов большой вклад внесли К.Д. Некрасов и его школа в НИИЖБе, а также исследователи в ЦНИИСКе, ВостИО, ЛТИ, МХТИ, ИОНХе, УралНИИСтромпроекте, ВНИПИтеплопроекте, МГСУ, СГАСУ и ряде других организаций.

Промышленностью выпускаются жаростойкие бетоны на различных вяжущих: портландцементе с тонкомолотыми добавками, глиноземистом и высокоглиноземистом цементах, жидком стекле и фосфатных связующих. Проведенный анализ состояния вопроса показывает, что жаростойкие бетоны на фосфатных связующих отличаются улучшенными свойствами (высокой прочностью, термостойкостью и температурой применения).

Перспективным направлением развития жаростойкого бетона является разработка легких теплоизоляционных бетонов. Их применение позволяет снизить материалоемкость, массу и толщину ограждающих конструкций, сократить расход топлива в тепловых агрегатах и потери тепла в окружающую среду. Последнее особенно актуально в связи с ростом мировых цен на энергоносители. Эффективной разновидностью легких жаростойких бетонов являются ячеистые. Для них не требуются фракционированные огнеупорные пористые заполнители, в этом случае отсутствуют температурные напряжения, возникающие на границе цементного камня и заполнителя, они имеют меньшую плотность и теплопроводность.

На основе ортофосфорной кислоты (ОФК), золы-уноса и алюминиевой пудры в ЦНИИСК был разработан газозолобетон с плотностью  $500 \text{ кг/м}^3$  и температурой применения  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . В дальнейшем там же с использованием ОФК, алюмохромфосфатного связующего и технического глинозема получен ячеистый бетон со средней плотностью  $800\text{...}1200 \text{ кг/м}^3$  и температурой применения до  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Бетон имел существенные недостатки, ограничившие его применение – двухстадийная термообработка, невозможность изготовления крупноразмерных изделий.

В УралНИИСтромпроекте был разработан корундовый и шамотный жаростойкий фосфатный газобетон со средней плотностью  $400\text{...}1000 \text{ кг/м}^3$  и температурой применения  $1400\text{...}1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , твердеющий без применения термообработки, за счет самораспространяющегося экзотермического синтеза. Были разработаны бетоны на алюмофосфатном, алюмохромфосфатном, магнийфосфатном, алюмомагнийфосфатном и алюмоборфосфатном связующих.

Производство и применение жаростойкого фосфатного газобетона сдерживается отсутствием доступных связующих – используемая обычно алюмохромфосфатная связка отличается высокой стоимостью, выпускается в незначительных количествах, а более дешевые алюмофосфатная (АФС), магнийфосфатная связка склонны к старению (кристаллизации) при хранении. Газобетон на алюмоборфосфатной связке имеет не высокие жаростойкие и прочностные свойства.

Известно, что наилучшими эксплуатационными свойствами и стабильностью отличаются связующие на основе двойных и сложных фосфатов (алюмохромфосфатное, алюмоборфосфатное, алюмомагнийфосфатное, глинофосфатное и другие). Повышает их стабильность и максимально возможную степень замещения, а также огнеупорность, введение катионов  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ . Примеси поливалентных катионов, присутствующие в огнеупорных промышленных отходах, также увеличивают стабильность связующих за счет комплексообразования.

Анализ литературных данных показывает, что глинофосфатная связка, состоящая преимущественно из алюмофосфатов и силикофосфатов, позволяет получать жаростойкие фосфатные бетоны с высокими жаростойкими свойствами. Известно также, что АФС хорошо сочетается с муллитом-кремнеземистым волокном. В технологии жаростойкого фосфатного газобетона АФС ранее не использовалась.

Использование добавок огнеупорных волокон улучшает физико-механические свойства жаростойких материалов – повышается предел прочности при изгибе и термостойкость, снижается средняя плотность и усадка. Наилучшими свойствами среди волокон, выпускающихся отечественной промышленностью, отличаются муллитом-кремнеземистое и муллитом-кремнеземистое хромсодержащее волокно. Они хорошо сочетаются с фосфатными связующими, особенно с силикофосфатным и АФС. Волокно может взаимодействовать с ортофосфорной кислотой.

Таким образом, анализ литературных данных и результаты поисковых исследований позволили выдвинуть гипотезу о возможности получения алюмосиликофосфатного связующего с использованием отходов муллитом-кремнеземистого во-

локна, а также о возможности улучшения свойств жаростойкого фосфатного газобетона за счет введения добавки отходов огнеупорного волокна.

**Материалы и методы исследования.** При разработке связующих использовались 60%-ную термическую ортофосфорную кислоту по ГОСТ 10678, муллитокремнеземистое и муллитокремнеземистое хромсодержащее волокно – ТИАС по ТУ 1529-010-05802307-2003 и бой плит МКРП-340 производства ООО «Морган Термал Керамикс Сухой Лог» (г. Сухой Лог Свердловской обл.).

При разработке поризованной композиции и газобетона применяли алюминиевую пудру марки ПАП-2 по ГОСТ 5494, шамотный порошок и шамот тонкомолотый производства Челябинского металлургического комбината, шламы нормального электрокорунда ОАО «Абразивные заводы Урала» (г. Челябинск), удовлетворяющие требованиям ГОСТ 20910, шлак металлического хрома ООО «Ключевская обогатительная фабрика» (п. Двуреченск Свердловской обл.) по ТУ 14-141-41-99 и отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201 ОАО «Каучук» (г. Стерлитамак) по ТУ 2123-093-16810126-2004. Химический состав и свойства заполнителей приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Химический состав заполнителей

Тонкомолотая добавка	Содержание, мас. %									
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	п.п.п
Шамот	39,12	54,82	—	0,98	0,70	0,38	4,00	—	—	—
Шлам нормального электрокорунда	89,16	1,96	0,60	3,29	1,68	0,80	2,51	—	—	—
Отработанный катализатор ИМ-2201	71,60	12,03	12,10	—	0,70	—	1,3	0,76	0,32	1,19
Шлак металлического хрома	75...80	до 2	6...8	—	6...1 2	до 3	до 1,5	0,5...1,5	—	—

Для изучения времени начала интенсивного взаимодействия связующего с алюминиевой пудрой и максимальной температуры взаимодействия использовали

разработанную в ОАО «УралНИИСтромпроект» установку, обеспечивающую автоматическую фиксацию изменения температуры смеси во времени и постоянное расположение датчика температуры в зоне активного протекания реакции.

При проведении физико-химических исследований применяли дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию. Плотность, предел прочности при сжатии, усадку, остаточную прочность и термостойкость определяли стандартными методами по ГОСТ 10180, ГОСТ 12730.0, ГОСТ 12730.1, ГОСТ 20910.

Таблица 2

Физико-механические свойства исходных материалов

Материал	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Огнеупорность, °С
Шамот тонкомолотый	1320	2500...3000	1670
Шлам нормального электрокорунда	1580	1100	2000
Отработанный катализатор ИМ-2201	1150	2145	1900
Шлак металлического хрома	1850	4000	св. 1700

Количество образцов в одной серии устанавливалось исходя из условия, чтобы внутрисерийный коэффициент вариации не превышал 5 %. Эксперименты проводились с использованием методов математического планирования эксперимента. Для выбора оптимальных составов на основе полученных данных были рассчитаны регрессионные зависимости, описывающие влияние значимых факторов на предел прочности при сжатии и среднюю плотность фосфатного газобетона. Адекватность полученных на ПЭВМ моделей оценивали по критерию Фишера.

**Основные результаты исследований.** АСФС и АСХФС готовились введением расчетных количеств муллитокремнеземистого и муллитокремнеземистого хромсодержащего волокна в ОФК. Установлено, что можно использовать без подготовки отходы волокна, образующиеся при замене теплоизоляции печей, например керамической промышленности. В случае использования отходов волокна,

образующихся при его производстве, необходима его термообработка, обеспечивающая удаление замасливателя, но не вызывающая впоследствии кристаллизации волокна. Установлено, что наилучшей реакционной способностью обладает муллитокремнеземистое и муллитокремнеземистое хромсодержащее волокно, предварительно термообработанное при 400...600 °С.

Было разработано три способа получения связки:

– по первому способу волокно выдерживали в ОФК в течение 2...3 сут без нагрева;

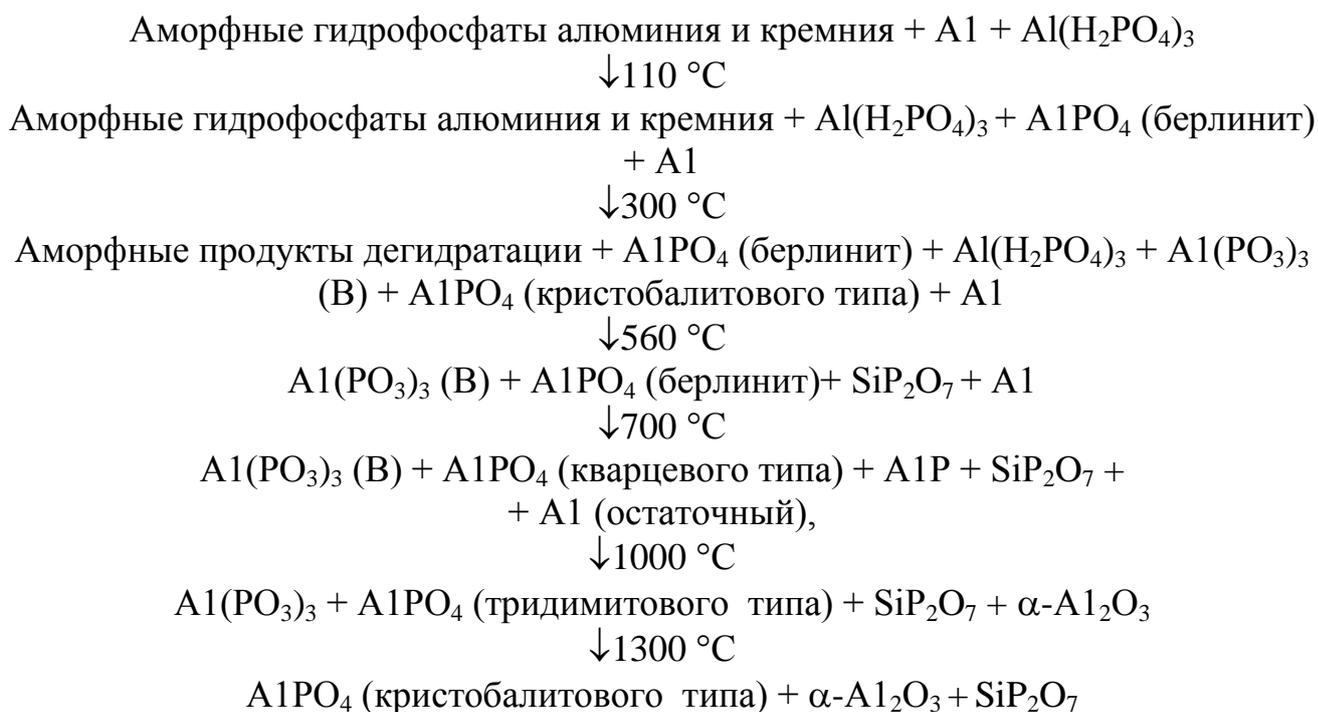
– по второму способу термообработку смеси волокна с ОФК проводили при 60...80 °С в течение 3...4 ч;

– по третьему способу – смесь волокна и ОФК кипятили в течение 50...60 мин.

Получено АСФС и АСХФС со степенями замещения 0,25 и 0,5 при средней плотности 1,47...1,54 г/см<sup>3</sup>. Хромсодержащее волокно более активно, скорость взаимодействия с ОФК увеличивается.

Изучена реакция взаимодействия АСФС при различных степенях замещения с алюминиевой пудрой. Показано, что управлять временем начала интенсивного взаимодействия и его температурой можно путем изменения степени замещения и расхода металла. Установлено, что твердая поризованная композиция образуется при взаимодействии АСФС с алюминиевой пудрой в течение нескольких минут. Поризация происходит в результате газовыделения, а твердение обеспечивается выделением тепла за счет экзотермической реакции взаимодействия алюминиевой пудры и фосфатного связующего (температура смеси до 230 °С).

В дальнейшем методами физико-химического анализа (дериватография, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ) были исследованы процессы, протекающие при твердении и нагревании поризованных композиций, полученных на основе АСФС и дисперсного алюминия. Состав композиций представлен аморфными гидрофосфатами алюминия, однозамещенным фосфатом алюминия и непрореагировавшей пудрой. Силикофосфаты содержатся в небольших количествах. Фазовые превращения описываются следующей схемой:



При использовании АСХФС в поризованной композиции, наряду с указанными выше соединениями, образуется небольшое количество  $\text{GrPO}_4$ .

Проведенные исследования показали, что при нагревании затвердевших поризованных алюмофосфатных композиций, полученных на основе АСФС и дисперсного металлического алюминия, образуются высокотемпературные соединения, аналогичные известным композициям алюмофосфатного состава.

При подборе составов жаростойкого фосфатного газобетона исследовали влияние степени замещения связующего и количества дисперсного алюминия, а также влияние добавки муллито-кремнеземистого волокна. Огнеупорные заполнители – шамот и шламы нормального электрокорунда – широко используются в технологии жаростойкого фосфатного газобетона, имеется большой положительный опыт их применения, они хорошо сочетаются с фосфатными связующими. Вводимая добавка алюмохромовых отходов нефтехимического производства (отработанного катализатора ИМ 2201) призвана обеспечить формирование фосфатов алюминия и хрома. Они повышают прочность газобетона при низких температурах (после вспучивания и после сушки), а также позволяют улучшить жаростойкие свойства.

На основании полученных данных были рассчитаны регрессионные зависимости (1)-(4), описывающие влияние количества алюминиевой пудры и отработанного катализатора на предел прочности при сжатии и среднюю плотность. Графическое отображение в виде линий равного уровня показано на рис. 1-4. Подбор составов производился на смесях с предельным напряжением сдвига 0,03...0,04 МПа. Установлено, что массы с таким показателем реологических свойств имеют оптимальную температуру саморазогрева, необходимую для последующего вспучивания и затвердевания газобетона без нарушения структуры.

Плотность корундового газобетона на 0,25-замещенной связке (в кодовых значениях):

$$\rho_{0,25}(x_1, x_2) = 720.8 + 131.0 \cdot x_1 - 42.9 \cdot x_2 + 15.3 \cdot x_1 \cdot x_2 + 25.6 \cdot x_1^2 - 2.1 \cdot x_2^2 \quad (1)$$

где  $x_1$  – количество отработанного катализатора, в кодовых значениях (пределы изменения от -1 до +1, соответственно физические значения – от 10 до 40%);

$x_2$  – количество дисперсного алюминия, в кодовых значениях (пределы изменения от -1 до +1, соответствующие физические значения от 3 до 5%);

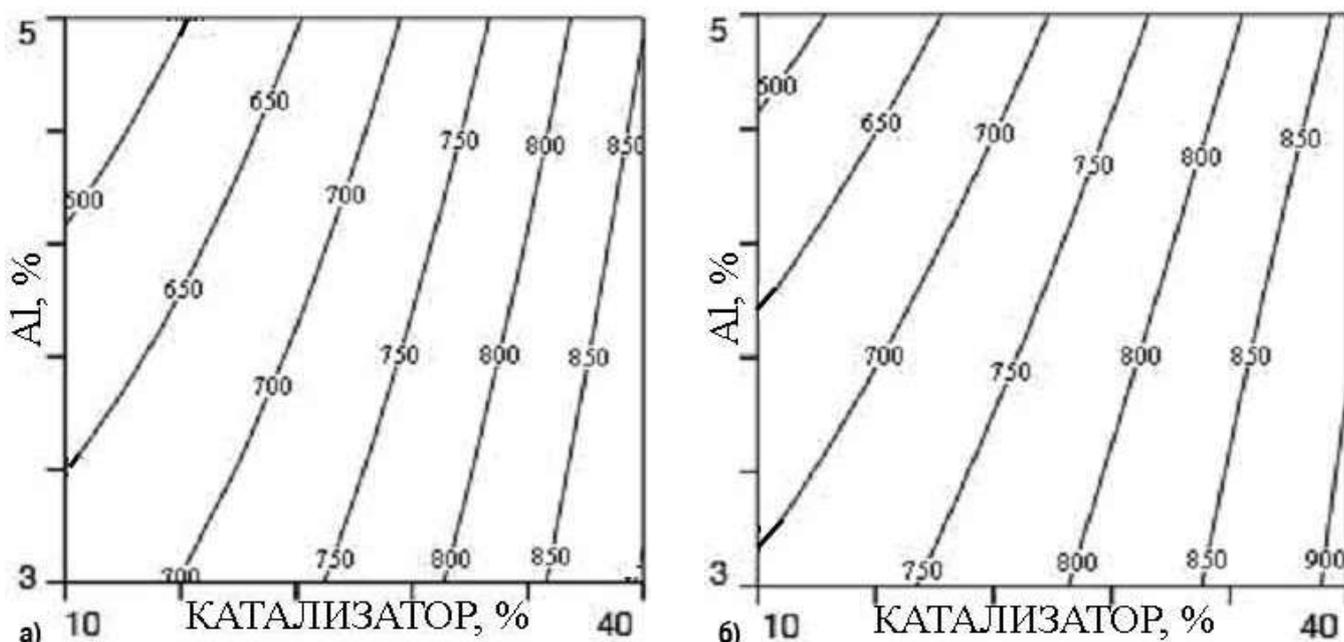


Рис. 1. Влияние количества отработанного катализатора и алюминиевой пудры на среднюю плотность корундового газобетона:

а) 0,25-замещенное связующее; б) 0,5-замещенное связующее.

Сходный характер имеет зависимость при использовании 0,5-замещенной связки:

$$\rho_{0,5}(x_1, x_2) = 755.4 + 123.0 \cdot x_1 - 46.3 \cdot x_2 + 20.3 \cdot x_1 \cdot x_2 + 14.3 \cdot x_1^2 - 7.1 \cdot x_2^2 \quad (2)$$

Регрессионные зависимости для предела прочности при сжатии корундового газобетона на 0,25 и 0,5-замещенных связках имеют вид (3, 4):

$$R_{0,25}(x_1, x_2) = 2.96 + 1.08 \cdot x_1 - 0.19 \cdot x_2 + 0.11 \cdot x_1^2 \quad (3)$$

$$R_{0,5}(x_1, x_2) = 3.06 + 0.95 \cdot x_1 - 0.31 \cdot x_2 + 0.05 \cdot x_1^2 \quad (4)$$

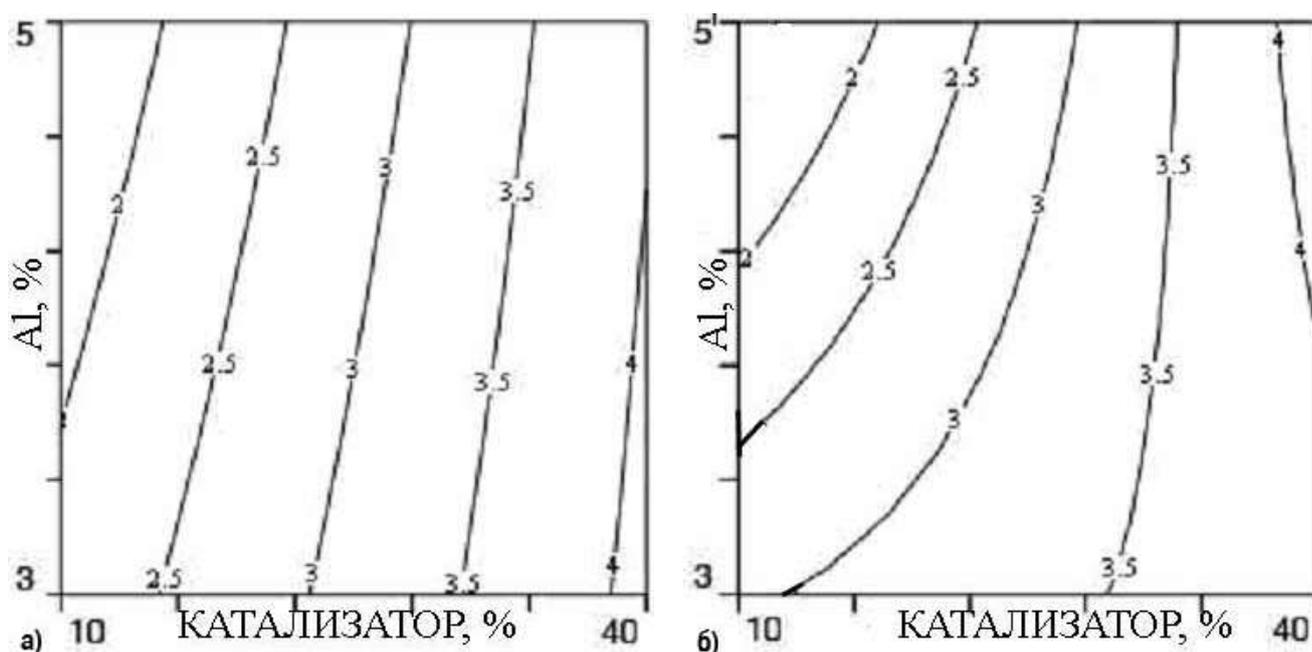


Рис. 2. Влияние количества отработанного катализатора и алюминиевой пудры на предел прочности при сжатии корундового газобетона:  
а) 0,25-замещенное связующее; б) 0,5-замещенное связующее.

Для снижения плотности газобетона вводили наполнитель из боя отработанных муллитокремнеземистых плит МКРП-340, влияние которого на среднюю плотность и прочность газобетона показано на рис. 3. Установлено, что добавка волокнистого наполнителя в количестве до 20 % приводит к заметному снижению средней плотности.

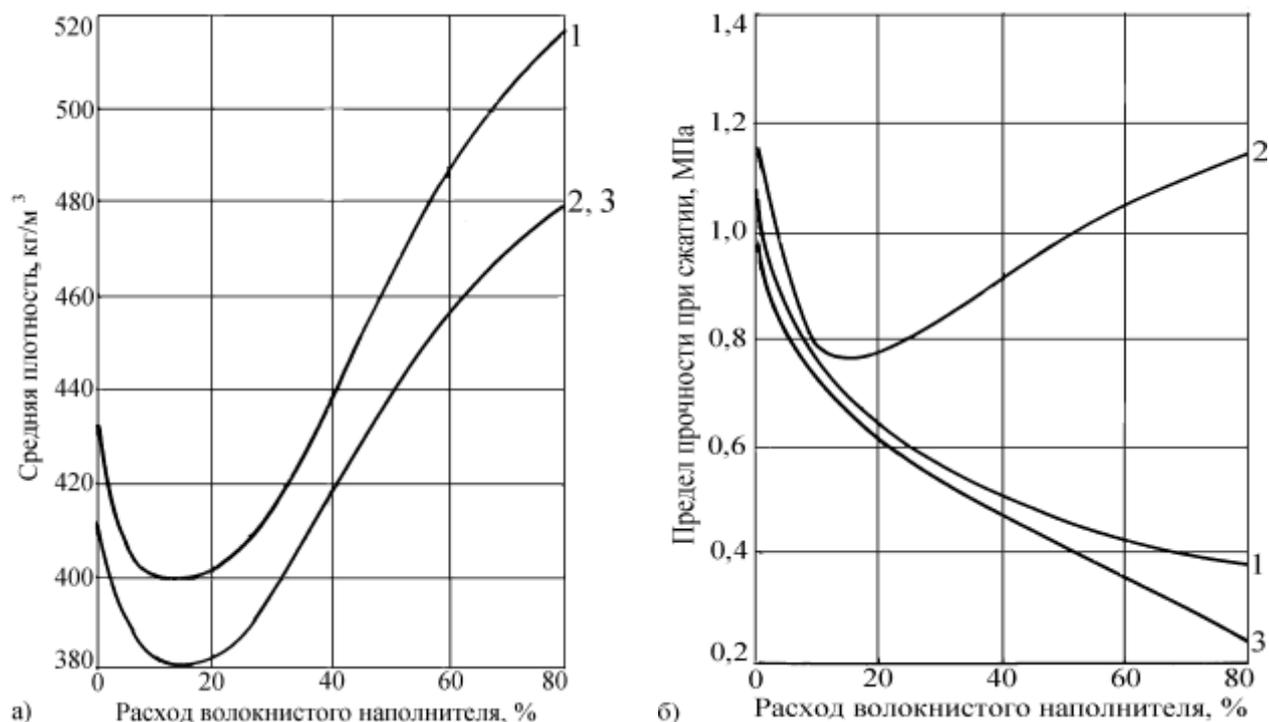


Рис. 3. Средняя плотность (а) и прочность при сжатии (б) газобетона с различным содержанием волокнистого наполнителя: 1 – после вспучивания; 2 – после сушки при 200 °С; 3 – после термообработки при 1200 °С.

Анализ изменения величины температурной усадки шамотного газобетона показал, что наибольшие усадочные деформации наблюдаются после сушки – 0,24... 0,63 %, затем во всем интервале температур до 1200 °С происходит расширение, что можно объяснить процессами перекристаллизации фосфатов и окислением остаточного металлического алюминия (табл. 3). После 1200 °С величина температурной усадки составляет 0,27...0,38 %.

Остаточная прочность газобетона на корундовом заполнителе в среднем ниже, чем на шамотном (табл. 4). Это объясняется как гладкой поверхностью зерен корунда, не способствующей механическому сцеплению с вяжущим, так и низкой химической активностью корунда по отношению к вяжущему. Кроме того, у корунда и шамота разные коэффициенты линейного термического расширения. Минимальные значения остаточной прочности приходятся на интервал 1200...1400 °С. Заметно влияние отработанного катализатора – составы с высоким его содер-

жанием показывают большую остаточную прочность. Тем не менее, при 1600 °С остаточная прочность для всех составов превышает 100 %.

Таблица 3

Свойства газобетона на основе алюмосиликохромфосфатного связующего, шамота и отработанного катализатора

№ п/п	Характеристика	Номер состава		
		1	2	3
1	Средняя плотность после сушки, кг/м <sup>3</sup>	500	600	700
2	Предел прочности при сжатии через 4 ч, МПа	1,6	2,7	2,8
3	То же, после сушки, МПа	1,9	3,4	3,5
4	То же, после нагрева до максимальной температуры службы, МПа	2,3	3,9	3,7
5	Величина температурной усадки (-) при максимальной температуре службы, %	-0,27	-0,31	-0,30
6	Остаточная прочность при 800 °С, %	106	133	125
7	Термическая стойкость при 800 °С, воздушные теплосмены	15	18	21
8	Коэффициент линейного термического расширения, *10 <sup>6</sup> , град <sup>-1</sup>	8,05	8,18	8,23
9	Коэффициент теплопроводности при +20 °С, Вт/м·К	0,12	0,14	0,17
10	Огнеупорность, °С	1770	1770	1770
11	Предельная температура применения, °С	1400	1400	1500

Температура применения составляет 1500 °С для корундового бетона со средней плотностью 600...700 кг/м<sup>3</sup> и 1600 °С при средней плотности свыше 700 кг/м<sup>3</sup> (табл. 4). Термостойкость – 15...23 воздушных теплосмены, что превышает показатели для алюмофосфатного и алюмохромфосфатного газобетона (на 3...5 циклов). Повышение термостойкости можно объяснить влиянием частиц волокна, которые содержатся в связующем во взвешенном состоянии.

Введение волокнистого заполнителя (состав 1, табл. 4) приводит к существенному снижению средней плотности по сравнению с составами без волокна.

Свойства газобетона на основе алюмосиликохромфосфатного связующего, шлама электрокорунда и отработанного катализатора

№ п/п	Характеристика	Номер состава				
		1	2	3	4	5
1	Средняя плотность после сушки, кг/м <sup>3</sup>	400*	600	700	800	900
2	Предел прочности при сжатии через 4 часа, МПа	0,9	2,1	2,7	3,7	4,3
3	То же, после сушки, МПа	1	2,8	3,6	4,4	5,2
4	То же, после нагрева до предельной температуры применения, МПа	0,8	2,6	3,1	3,9	4,5
5	Величина температурного расширения (+) при предельной температуре применения, %	+0,15	+0,20	+0,25	+0,20	+0,25
6	Остаточная прочность при 800 °С, %	110	123	125	108	113
7	Термическая стойкость при 800 °С, воздушные теплосмены	15	16	20	20	23
8	Коэффициент линейного термического расширения, *10 <sup>6</sup> , град <sup>-1</sup>	6,5	6,91	7,06	7,12	7,14
9	Коэффициент теплопроводности при +20 °С, Вт/м·К	0,13	0,14	0,17	0,20	0,21
10	Огнеупорность, °С	1770	1770	1770	1770	1770
11	Предельная температура применения, °С	1400	1500	1550	1600	1600

\* Примечание: состав № 1 с добавкой 5% муллитокремнеземистого волокна

Была также исследована возможность замены корунда более дешевым шлаком металлического хрома. При сохранении жаростойких свойств (температура применения до 1500 °С) прочность при сжатии возрастает до 3 МПа при плотности 600 кг/м<sup>3</sup> и 4,8 МПа при плотности 800 кг/м<sup>3</sup>. Увеличение прочности можно объяснить тем, что шлак, в отличие от корунда, способен взаимодействовать с ОФК.

Разработанные составы газобетона и связующих переданы ООО «ПАККО» (г. Пенза) и ООО «Уралбоксит» (г. Челябинск), где осуществляется производство жаростойкого фосфатного газобетона для изоляции стекловаренных печей.

Стоимость 1 т разработанного АСФС – 24327 руб/т против 28351 руб/т для АФС (в ценах 2007 г.). Экономический эффект составил в среднем 1683 руб на 1 м<sup>3</sup> газобетона. В ООО «Пакко» эффект от использования АСФС составил 107000

руб. Изделия из жаростойкого газобетона на АСФС и АСХФС использованы для изоляции стекловаренных печей Рославльского стекольного завода (ОАО «СИТАЛЛ») – 20 м<sup>3</sup> изделий, Саратовского института стекла – 32 м<sup>3</sup>, тепловых агрегатов предприятий Челябинской области.

В ОАО «УралНИИСтромпроект» на опытном участке с использованием разработанных составов были изготовлены изделия для теплоизоляции нагревательной печи завода ООО «ПаульПлюс» (г. Томск) – 2,5 м<sup>3</sup> и стекловаренных печей Солнечногорского стекольного завода – 6 м<sup>3</sup>.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. С использованием отходов огнеупорного волокна разработаны алюмосиликофосфатное, алюмосиликохромфосфатное связующие и жаростойкий газобетон на их основе со средней плотностью 400...900 кг/м<sup>3</sup>, затвердевающий без термообработки.
2. Разработаны составы и технология получения алюмосиликофосфатного и алюмосиликохромфосфатного связующего нейтрализацией ортофосфорной кислоты отходами муллитокремнеземистого и хромсодержащего муллитокремнеземистого волокна.
3. Исследована реакция взаимодействия получения алюмосиликофосфатного и алюмосиликохромфосфатного связующего с металлическим алюминием. Показано, что управлять временем начала интенсивного взаимодействия и его температурой можно изменением степени замещения связующего и расхода алюминиевой пудры. Разработаны составы поризованных алюмосиликофосфатных композиций, твердеющих за счет тепловыделения экзотермической реакции.
4. Физико-химическими методами исследования изучено изменение состава разработанных композиций в процессе нагревания. Установлено, что конечными продуктами после обжига при 1300 °С являются стабильные огнеупорные соединения, преимущественно корунд и AlPO<sub>4</sub>.
5. Установлено, что основные физико-механические свойства жаростойкого газобетона – средняя плотность и прочность при сжатии – определяются степенью за-

мещения связующего, количеством вводимого алюминия, добавкой отработанного катализатора ИМ 2201.

6. Получены математические модели, позволяющие управлять средней плотностью и прочностью газобетона путем изменения содержания отработанного катализатора ИМ 2201 и дисперсного алюминия.

7. Разработан газобетон, затвердевающий без термообработки, со средней плотностью 500...900 кг/м<sup>3</sup> на основе АСХФС, шамота, корунда, шлака металлического хрома, алюмохромсодержащего отработанного катализатора ИМ 2201. Применение заполнителя из шлака металлического хрома позволяет снизить расход газообразователя.

8. Показано влияние заполнителя из боя муллито-кремнеземистых плит на свойства жаростойкого газобетона на АСХФС. Установлено, что применение данного заполнителя позволяет получить газобетон с пониженной средней плотностью – 400 кг/м<sup>3</sup>, температурой применения 1400 °С и повышенной термостойкостью – 15 теплосмен.

9. Установлено, что АСФС и АСХФС повышают термостойкость газобетона до 15...23 теплосмен благодаря содержащимся в них микрочастицам муллитокремнеземистого волокна.

10. Исследованы жаростойкие свойства разработанного газобетона. Установлено, что газобетон на шамотном заполнителе имеет температуру применения 1400...1500 °С, а использование корундового заполнителя повышает ее до 1500...1600 °С.

11. Разработаны рекомендации по изготовлению изделий из жаростойкого фосфатного газобетона, результаты исследований использованы при разработке ТУ 5746-046-00290038-2003 «Изделия из жаростойкого фосфатного газобетона».

12. Изделия из разработанного жаростойкого фосфатного газобетона использованы в тепловой изоляции стекловаренных печей Солнечногорского (ОАО «СИТАЛЛ»), Рославльского стекольных заводов, Саратовского института стекла, нагревательной печи завода ООО «ПаульПлюс» (г. Томск). Экономический эффект от замены алюмофосфатного связующего на алюмосиликохромфосфатное составил 1683 руб на 1 м<sup>3</sup> газобетона.

### **Основные положения диссертации опубликованы в работах:**

1. Абызов В.А., Клинов О.А. Жаростойкий газобетон на основе промышленных отходов и модифицированного фосфатного связующего / Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – Челябинск: ЮУрГУ, 2001. – Вып. 1. – № 5(05). – С. 21-24.
2. Абызов А.Н., Клинов О.А., Подкопаев В.Н. Огнеупорные теплоизоляционные материалы на основе муллитокремнеземистого волокна и магнезиального связующего / Информ. листок ЦНТИ № 83-007-02. – Челябинск: ЦНТИ, 2001. – 3 с.
3. Клинов А.И., Клинов О.А., Лебедев Ю.Н. ОАО «Сухоложский огнеупорный завод» на рынке огнеупорной продукции / Сталь. – 2001. – № 9. – С. 52-54.
4. Клинов О.А., Клинов А.И., Лебедев Ю.Н. Материалы и изделия из огнеупорного волокна муллитокремнеземистого состава производства ОАО «Сухоложский огнеупорный завод» / Технический текстиль. – 2001. - № 2. – С. 17-18.
5. Абызов В.А., Клинов О.А. Жаростойкий фосфатный газобетон на основе волокнистых промышленных отходов и возможности расширения сырьевой базы для его производства / Сб. научн. тр. преп. Челябинского института путей сообщения. – Челябинск: Челябинский институт путей сообщения, 2003. – С. 44-48.
6. Ковылов В.М., Томилин Ю.И., Лебедев О.Н., Клинов О.А. Эффективность применения волокнистых материалов и изделий в теплоограждениях печей / Новые огнеупоры. – 2003. – № 4. – С. 22-25.
7. Абызов В.А., Клинов О.А. Пути повышения качества жаростойкого фосфатного газобетона / Проблемы повышения надежности и качества строительства: Сб. научн. статей. – Челябинск: Челябинский Дом ученых, 2003. – С. 112-113.
8. Абызов В.А., Клинов О.А. Жаростойкий фосфатный газобетон с огнеупорными волокнистыми промышленными отходами / Использование отходов горнодобывающей и перерабатывающей промышленности: Сб. научн. статей. – Челябинск: Челябинский Дом ученых, 2004. – С. 80-82.
9. Абызов В.А., Клинов О.А. Шлаки выплавки вторичного алюминия как компоненты для производства жаростойких материалов / Новые методы геологического изучения, добычи и переработки руд цветных и благородных металлов: Сб. научн. статей. – Челябинск: ЧНЦ УроРАН, 2006. – С. 197-199.

10. Абызов А.Н., Перепелицин В.А., Рытвин В.М., Клинов О.А., Игнатенко В.Г. Жаростойкие бетоны на основе алюминотермических шлаков «Ключевского завода ферросплавов» / Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси: Информационно – аналитическое – обозрение. – 2007. - № 1 (01). – С. 89-93.
11. Перепелицин В.А., Рытвин В.М., Игнатенко В.Г., Клинов О.А. Огнеупорное применение титаноглинозёмистых шлаков / Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Сб. научн. тр. – Харьков: ОАО «УкрНИИО им. А.С. Бережного, 2007. – С. 47-48.
12. Перепелицин В.А., Рытвин В.М., Игнатенко В.Г., Клинов О.А. Алюмофобность ферросплавных шлаков / Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Сб. научн. тр. – Харьков: ОАО «УкрНИИО им. А.С. Бережного, 2007. – С. 48-49.
13. Абызов В.А., Клинов О.А., Ряховский Е.Н. Основные направления повышения качества и расширения номенклатуры жаростойких растворов и огнеупорных клеёв / Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – Челябинск: ЮУрГУ, 2007. – Вып. 4. - № 14(86). – С. 12-14.
14. Абызов А.Н., Абызов В.А., Клинов О.А., Юферов П.А. Применение изделий из жаростойкого бетона взамен импортных огнеупоров в футеровке установки по производству штапельного стекловолокна / Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 12. – С. 41-42.
15. Абызов А.Н., Перепелицин В.А., Рытвин В.М., Игнатенко В.Г., Клинов О.А. Жаростойкие бетоны на основе алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / Новые огнеупоры. – 2007. – № 12. – С. 15-18.
16. Клинов О.А. Технология производства жаростойких и огнеупорных материалов с использованием продукции ООО «Ключевская обогатительная фабрика» / Новые огнеупоры. – 2007. – № 12. – С. 74-76.