

К. т. н. **Р. М. Ворожбян**, д. т. н. **Г. Н. Шабанова** (✉), д. т. н. **А. Н. Корогодская**

НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

УДК 666.974.2:666.762.1.002.68

ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА ИЗ НЕКОНДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

Приведены результаты разработки огнеупорных бетонов на основе модифицированного глиноземистого цемента с использованием отходов химической промышленности. Установлены количественное соотношение смежных фракций заполнителя, влияние технологических факторов на прочность бетона, зависимость его прочностных характеристик от вида заполнителя и условий твердения. Показано, что по физико-механическим и техническим свойствам разработанные бетоны не уступают существующим на рынке. По всем техническим характеристикам этот вид огнеупорной продукции можно рекомендовать в качестве футеровки высокотемпературных агрегатов.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, огнеупорный бетон, шлам водоочистки, отход носителя катализатора.

ВВЕДЕНИЕ

Из огнеупорного бетона можно изготавливать монолитные и сборные конструкции любой конфигурации, что позволяет получать новые конструктивные решения для тепловых агрегатов, наиболее целесообразные как с теплотехнической, так и с технологической точки зрения [1]. Применение огнеупорных бетонов открывает большие возможности в индустриализации трудоемких работ и позволяет тем самым резко сократить продолжительность строительства и текущего ремонта высокотемпературных агрегатов при значительном снижении стоимости и увеличении срока их эксплуатации [2]. Применение жаростойких бетонов ориентировано на конструктивные решения элементов высокотемпературных промышленных печей, трудновыполнимые при использовании штучных огнеупоров [3, 4]. Кроме того, огнеупорные бетоны находят применение в различных отраслях промышленности [5–7]. В связи с тем что основным компонентом огнеупорного бетона является глиноземистый цемент, целесообразно использовать огнеупорные вяжущие материалы, полученные по ресурсосберегающей технологии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения высокопрочного огнеупорного бетона с необходимыми эксплуатационными

характеристиками был подобран оптимальный гранулометрический состав заполнителя с учетом прочности, плотности и однородности. В качестве связующего был применен модифицированный глиноземистый цемент оптимального состава, полученный на основе шлама водоочистки и отхода носителя катализатора К-905 Д2 в соотношении 50 : 50 и имеющий улучшенные прочностные характеристики в разных условиях и сроках твердения (табл. 1) [8, 9].

Помол и тщательное смешивание сырьевых компонентов проводили в лабораторной фарфоровой мельнице до полного прохождения через сито № 0063. Полученную смесь высушивали в лабораторном сушильном шкафу при 100–105 °С до полного удаления влаги, после чего из смеси на гидравлическом прессе под давлением 20 МПа прессовали образцы диаметром 50 и высотой 50–70 мм. Образцы обжигали в лабораторной криптоловой печи при 1380 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 3 ч. Скорость повышения температуры в печи 50–70 °С/мин. Образцы после обжига подвергали резкому охлаждению. Клинкер полученного цемента измельчали до полного

Таблица 1. Результаты физико-механических испытаний глиноземистого цемента на основе отхода носителей катализаторов

Отход носителя катализатора : шлам водоочистки	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения		
		3 сут	7 сут	28 сут
50 : 50	0,31	58	62	66
45 : 55	0,29	48	55	60
40 : 60	0,30	48	50	52
60 : 40	0,30	50	53	60

✉
Г. Н. Шабанова
E-mail: gala-shabanova@ukr.net

прохождения через сито № 008 [10, 11]. Полноту протекания синтеза основных клинкерных минералов контролировали химическим и рентгенофазовым методами анализа (рис. 1). Установлено, что основными фазами являются CaAl_2O_4 (0,4049, 0,3715, 0,297, 0,2851, 0,2534, 0,2403 нм), CaAl_4O_7 (0,3509, 0,2534, 0,2438, 0,2403, 0,2219, 0,2021 нм), а также NiAl_2O_4 (0,467, 0,2851, 0,2438, 0,2021 нм) [1].

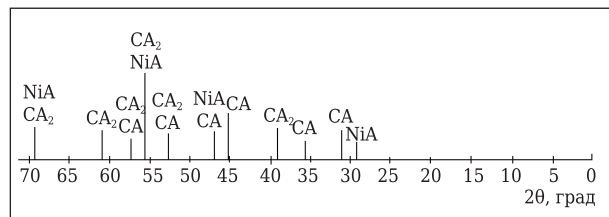


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма клинкера глиноземистого цемента, полученного из шлама водоочистки и отхода носителя катализатора К-905 Д2: CA — моноалюминат кальция CaAl_2O_4 ; CA_2 — диалюминат кальция CaAl_4O_7 ; NiA — никелевая шпинель NiAl_2O_4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве заполнителя использовали высокоглиноземистый шамот производства ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод». Соотношение цемент : заполнитель = 1 : 3.

Бетонные образцы-кубы с ребром 2 см готовили методом виброуплотнения ($B/T = 0,08$). Оптимальное соотношение размеров зерен смежных фракций заполнителя определяли по формуле [1]

$$d_n/d_{n-1} = 0,226,$$

где d_n — средний диаметр зерен мелкой фракции; d_{n-1} — средний диаметр зерен крупной фракции.

Количественное соотношение смежных фракций заполнителя определяли по методу симплекс-решетчатого планирования эксперимента. Для описания зависимости свойств бе-

тона от количественного соотношения фракций заполнителя использовали полином неполного третьего порядка

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3.$$

Матрица планирования эксперимента и результаты испытаний физико-механических свойств бетонов приведены в табл. 2. По результатам экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты полинома, выражающие зависимость прочности и пористости от количественного и гранулометрического соотношений фракций заполнителя. Уравнения регрессии имеют вид

$$Y_\sigma = 30 \cdot x_1 + 41 \cdot x_2 + 53 \cdot x_3 + 14 \cdot x_1 x_2 + 18 \cdot x_1 x_3 + 16 \cdot x_2 x_3 + 225 \cdot x_1 x_2 x_3,$$

$$Y_n = 18,9 \cdot x_1 + 18,0 \cdot x_2 + 17,7 \cdot x_3 - 1,0 \cdot x_1 x_2 - 1,6 \cdot x_1 x_3 - 0,2 \cdot x_2 x_3 - 7,8 \cdot x_1 x_2 x_3.$$

Адекватность уравнения проверяли с помощью критерия Стьюдента и дополнительных экспериментальных образцов в контрольных точках. Уравнение регрессии рассчитывали по программе TRIANGLE V.1.0 с шагом варьирования 10 мас. %. По результатам расчетов и математической обработки эксперимента построены симплекс-диаграммы состав – прочность и состав – пористость (рис. 2). Установлено, что для получения бетона высоких прочности, плотности и однородности требуется смесь, содержа-

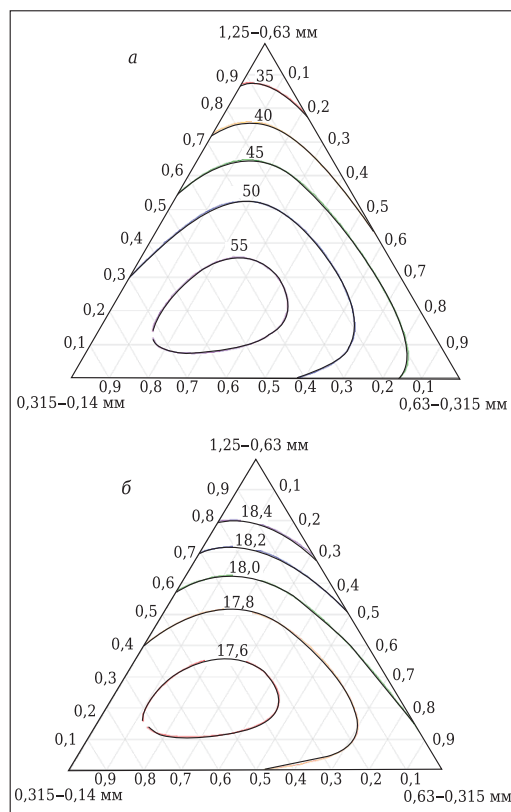


Рис. 2. Диаграммы состав – предел прочности при сжатии, МПа (а), и состав – открытая пористость, % (б), бетона на основе глиноземистого цемента

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента

Коэффициент полинома	Фракция заполнителя			Экспериментальные данные	
	x_1	x_2	x_3	Y_σ предел прочности при сжатии, МПа	Y_n открытая пористость, %
η_1	1	0	0	30,0	18,9
η_2	0	1	0	41,0	18,0
η_3	0	0	1	53,0	17,7
η_{12}	0,5	0,5	0	39,0	18,2
η_{13}	0,5	0	0,5	46,0	17,9
η_{23}	0	0,5	0,5	51,0	17,8
η_{123}	0,33	0,33	0,33	55,0	17,6
Контрольная точка	0,5	0,3	0,2	49,0	17,8

щая 10–35 мас. % фракции 1,25 – 0,63 мм, 15–45 мас. % 0,63 – 0,315 мм, 30–65 мас. % 0,315 – 0,15 мм. Дальнейшие исследования бетонов проводили с учетом оптимального гранулометрического состава заполнителя.

Для исследования влияния различных методов формирования на механическую прочность бетонов, полученных на основе модифицированного глиноземистого цемента, изготовлены образцы-кубы с ребром 5 см. Результаты исследований показали (рис. 3), что наиболее приемлемым является метод виброуплотнения, наиболее подходящий для изготовления крупногабаритных изделий сложных конфигураций. Использование метода прессования возможно для производства штучных огнеупоров.

Для определения оптимального соотношения в бетоне цемент : заполнитель был проведен эксперимент на бетонных образцах-кубах с ребром 4 см, изготовленных методом виброуплотнения при В/Т = 0,08. В табл. 3 приведены результаты физико-механических испытаний бетона в зависимости от соотношения в нем цемента и заполнителя. Видно, что с увеличением содержания цемента прочность затвердевшего бетона возрастает, а пористость, наоборот, снижается. Это указывает на то, что вводимый цемент не только активно участвует в формировании прочности бетона, но и приводит к снижению его пористости. Оптимальное соотношение, обеспечивающее необходимую прочность и экономию цемента, цемент : заполнитель = 1 : 3.

При дальнейшем использовании разработанного бетона в различных отраслях необходима сравнительная оценка выбираемых заполнителей. В качестве заполнителей использованы электроплавленный корунд и шамот производства ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», высокоглиноземистый шамот производства ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод» и скол настилы из печи производства глиноземистого цемента. Бетонные образцы с разными заполнителями, полученные виброуплотнением, набирали механическую прочность в различных условиях твердения. Влияние вида заполнителя и условий твердения на механическую прочность бетона показано на рис. 4. Жаропрочные бетоны на заполнителе из высокоглиноземистого шамота имели наиболее высокую прочность. Таким образом, на основе глиноземистого цемента, полученного из шлама водоочистки и отхода катализатора К-905 Д2 ЧАО «Северодонецкое объединение Азот», можно получать бетоны с высокими прочностными характеристиками и пониженной открытой пористостью, что позволит использовать их в качестве монолитной футеровки теплонапряженных участков высокотемпературных агрегатов.

Исследованы также термомеханические свойства бетона. Огнеупорность бетона на элек-

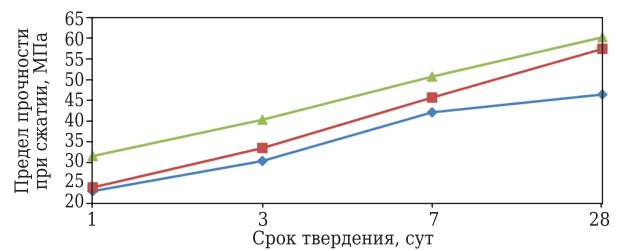


Рис. 3. Влияние технологических факторов на прочность бетона: ◆ — ручное трамбование; ■ — виброуплотнение; ▲ — прессование

Таблица 3. Зависимость прочности и пористости бетона от соотношения цемент : заполнитель

Соотношение цемент : заполнитель	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения			Открытая пористость, %
	3 сут	7 сут	28 сут	
1 : 9	25,3	27,3	40,2	18,0
1 : 4	28,8	37,4	50,8	17,8
1 : 3	33,4	48,6	57,9	17,4
1 : 2,3	35,1	49,2	58,2	17,2

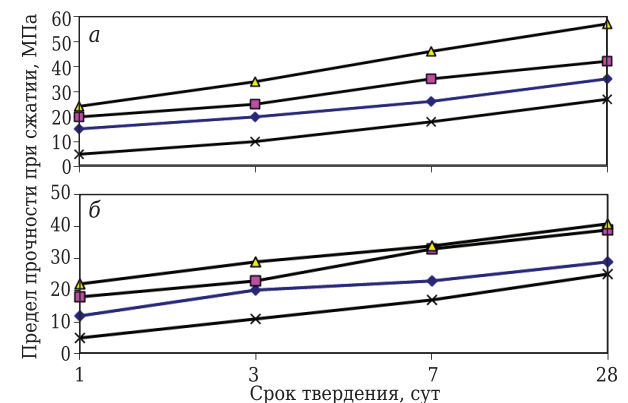


Рис. 4. Зависимость прочности бетона от вида заполнителя при твердении в воздушно-влажных (а) и воздушных условиях (б): Δ — высокоглиноземистый шамот; ■ — шамот; ◆ — электроплавленный корунд; × — скол настилы

троплавленном корунде, измеренная по стандартной методике падения пироскопического конуса, составляет 1750 °С, на шамоте 1500 °С, на высокоглиноземистом шамоте 1550 °С, на сколе настилы 1650 °С. Таким образом, полученный бетон может быть использован в тепловых агрегатах при температурах службы до 1500 °С в зависимости от выбранного заполнителя. Термостойкость бетона с различными заполнителями (охлаждение образцов на воздухе) составляет более 20 циклов, сохраняя при этом более 80 % первоначальной прочности.

Для определения температуры начала размягчения бетона были изготовлены образцы цилиндрической формы. Образцы К готовили на корундовом заполнителе, образцы Ш — на шамотном; в качестве связующего использовали экспериментальный глиноземистый цемент

(рис. 5). Размеры образцов приведены в табл. 4 и соответствуют требованиям стандарта.

Образцы *К* и *Ш* испытывали на аттестованной испытательной установке по ГОСТ 4070–2000 (ИСО 1893–89) «Изделия огнеупорные. Метод определения температуры деформации под нагрузкой». Деформацию образцов измеряли дифференциальным методом с использованием дифференциального измерительного прибора, изготовленного из монокристаллического корунда. При испытании к каждому из образцов прилагали нагрузку, отвечающую давлению $(0,20 \pm 0,01) \text{ Н/мм}^2$. Скорость повышения температуры нагрева образцов до 300°C не выше чем 10°C/мин , выше 300°C $4,5^\circ\text{C/мин}$. Результаты испытаний: у образца *К* $t_{0,6} = (1290 \pm 10)^\circ\text{C}$, у образца *Ш* $t_{0,6} = (1230 \pm 10)^\circ\text{C}$. Неопределенность измерения температуры начала размягчения рассчитана в соответствии с РМГ 43–2001 «Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».

Одной из важных эксплуатационных характеристик глиноземистого бетона является степень разупрочнения его при нагревании. Для

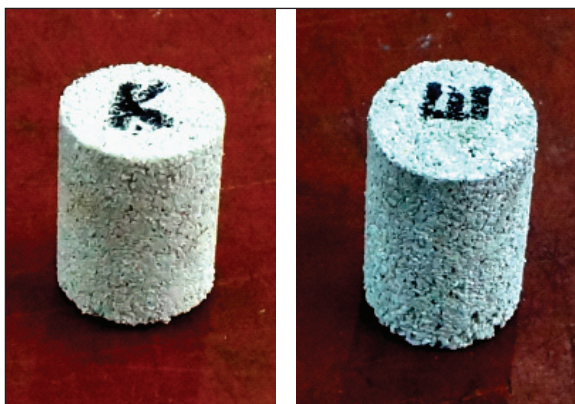


Рис. 5. Испытуемые образцы (не имеют видимых повреждений)

Таблица 4. Технические параметры образцов

Идентификационное обозначение образца	Размер образца, мм	
	диаметр	высота
<i>К</i>	36,0	50,9
<i>Ш</i>	35,8	52,9

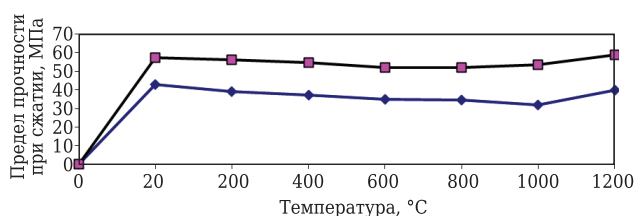


Рис. 6. Зависимость степени разупрочнения бетонов от температуры и вида заполнителя: ■ — высокоглиноземистый шамот; ◆ — шамот

исследования механической прочности бетона при воздействии повышенных температур изготовлены образцы-кубы с ребром 5 см, которые испытывали после 28-сут твердения. Изотермическая выдержка составляла 2 ч при заданной температуре с резким охлаждением на воздухе. В качестве заполнителей использовали шамот и высокоглиноземистый шамот — материалы, обладающие наиболее близким матричным соотношением цемента и заполнителя. Результаты испытаний бетона при воздействии повышенных температур показаны на рис. 6. Бетон с разными заполнителями при нагревании ведет себя примерно одинаково. Бетон на заполнителе из высокоглиноземистого шамота теряет прочность до 9,6 % первоначальной, а бетон на основе шамота — до 20 % первоначальной. Наибольший рост степени разупрочнения бетона наблюдается в интервале от 400 до 800°C , что объясняется удалением кристаллизационной воды из гидроалюминатов кальция и гидроксида алюминия, а также перекристаллизацией гексагональных гидроалюминатов кальция, что способствует возникновению внутренних напряжений и незначительному разупрочнению бетона. Выше 800°C процесс разупрочнения замедляется, а выше 1000°C начинаются спекание связки и взаимодействие ее с заполнителем, что способствует значительному повышению прочности с образованием плотной керамической структуры. Потери прочности бетона на основе обычного глиноземистого цемента с традиционными заполнителями в исследуемом интервале температур превышают 28 % и могут достигать 40 %, что в 2–4 раза выше, чем у разработанных бетонов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что бетоны, изготовленные на основе модифицированного глиноземистого цемента, имеют ряд преимуществ по сравнению с существующими аналогами и характеризуются ранними сроками схватывания, высокой начальной прочностью, отсутствием значительных потерь прочности после 28-сут твердения. Такие бетоны могут быть использованы для изготовления как крупногабаритной футеровки сложных конфигураций, так и штучных огнеупоров с температурой эксплуатации выше 1500°C . Установлено, что по высокотемпературным эксплуатационным характеристикам разработанные бетоны не уступают лучшим зарубежным аналогам и являются перспективными огнеупорными материалами для применения в различных отраслях.

Библиографический список

1. **Ворожбян, Р. М.** Глиноземистые цементы на основе системы $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3$ / Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, А. Н. Корогодская // Огнеу-

поры и техническая керамика. — 2012. — № 11/12. — С. 11–14.

2. **Vorozhbiian, R.** Alumina cement on chemical industry wastes / R. Vorozhbiian, H. Shabanova, T. Ryshchenko // 19 International Baustofftagung, 16–18 September, 2015. — Tagungsbericht. — Band 2. — Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. — Weimar, 2015. — S. 743–749.

3. **Мельник, М. Т.** Огнеупорные цементы / М. Т. Мельник, Н. Г. Илюха, Н. Н. Шаповалова. — Киев : Высшая школа, 1984. — 121 с.

4. **Кузнецова, Т. В.** Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. — М.: Стройиздат, 1988. — 265 с.

5. **Пащенко, О. О.** В'язучі матеріали / О. О. Пащенко, В. П. Сербін, О. О. Старчевська. — Киев : Вища школа, 1995. — 416 с.

6. **Пащенко, А. А.** Теория цемента / А. А. Пащенко. — Киев : Будівельник, 1991. — 165 с.

7. **Мельник, М. Т.** Огнеупорный бетон на основе глиноземистого цемента с добавкой активного глинозема / М. Т. Мельник, Н. Н. Шаповалова // Огнеупоры. — 1974. — № 10. — С. 56, 57.

8. **Ворожбян, Р. М.** Обоснование возможности использования отхода никелевого катализатора в про-

изводстве глиноземистого цемента / Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская [и др.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — 2012. — № 112. — С. 223–229.

9. **Ворожбян, Р. М.** К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская // Вісник НТУ «ХПІ». — 2011. — № 27. — С. 164–173.

10. **Ворожбян, Р. М.** Порівняльні характеристики глиноземистих цементів з використанням відходів хімічних підприємств / Р. М. Ворожбян, Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська [та ін.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — 2013. — № 113. — С. 86–93.

11. **Ворожбян, Р. М.** Високоєфективні спеціальні в'язучі матеріали на основі лужноземельних оксидів / Р. М. Ворожбян, Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська, Т. Д. Рищенко // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. — 2011. — Вип. 138. — С. 27–32. ■

Получено 13.06.18

© Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



XV Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металла – ISCON 2018

15–19 октября 2018 г.

г. Тула, Россия



Программа конгресса включает пленарное заседание и работу секций:

1. Производство стали и спецэлектрометаллургия
2. Ковшовая обработка чугуна и стали
3. Процессы кристаллизации и разлива стали
4. Энергоэффективность, ресурсосбережение и экология металлургического производства
5. Порошковая и гранулярная металлургия. Аддитивные технологии
6. Контроль качества и стандартизация в черной металлургии

а также:

- Школа мастерства (повышение квалификации специалистов-сталеплавильщиков)
- Проведение конкурса докладов среди молодых ученых
- Презентация разработок, оборудования и услуг «Мир техники и технологии»
- Круглый стол «Проблемы современного образования инженеров-металлургов»
- Экскурсии на предприятия ПАО «Тулачермет», АО «Полема», «Вулкан-ТМ», посещение нового литейно-прокатного комплекса ПМХ Тулачермет-Сталь

По всем вопросам участия в мероприятии можно обратиться в Оргкомитет: steelcongress@gmail.com.
Организационные вопросы участия, размещения, публикация статей: +7 (963) 971-59-46 (Бараненко Мария).
Вопросы финансово-договорного сопровождения: +7 (916) 614-54-49 (Щукина Людмила Евгеньевна)