



К. Т. Н. М. Е. Воронков, Д. Т. Н. А. С. Брыков,
О. К. Некрасова (✉), С. С. Павлов

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.974.6

ВЛИЯНИЕ ПИРОКАТЕХИНА НА СВОЙСТВА БЕСЦЕМЕНТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ КОЛЛОИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Пирокатехин (1,2-дигидроксибензол) в дозировке 0,005–0,010 % от массы твердых компонентов оказывает сильное пластифицирующее действие на смеси, состоящие из полифракционного корундового заполнителя и связующего — коллоидного раствора SiO_2 , стабилизированного ионом аммония, предназначенные для изготовления бесцементного огнеупорного бетона. Получены огнеупорные составы самоуплотняющейся консистенции при минимальном содержании воды.

Ключевые слова: коллоидный кремнезем, корундовый бетон, дефлокулянт, пирокатехин.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из развиваемых в настоящее время направлений технологии глиноземистых огнеупоров заключается в сокращении содержания гидравлического связующего (высокоглиноземистого цемента) в их составе вплоть до полного его замещения другими видами вяжущих материалов, не содержащих CaO [1–6]. К числу таких вяжущих относятся гидратируемый глинозем, фосфатные связки, коллоидные растворы (золи) кремнезема и глинозема. Наиболее востребованными являются сравнительно недорогие и наиболее простые в технологическом обращении золи кремнезема (стабилизированные коллоидные растворы SiO_2). Бесцементные огнеупоры на кремнезольевых связующих по сравнению с огнеупорами на высокоглиноземистых цементах в меньшей степени чувствительны к режиму сушки, а формирование фазы муллита в процессе обжига обеспечивает изделию высокие технические показатели [2]. Возможность приме-

нения огнеупоров на водной дисперсии SiO_2 основывается на том, чтобы присутствие кремнезема не оказывало вредного воздействия на материалы, контактирующие с огнеупором [2]. Ограничением является также невозможность производить на основе зольей SiO_2 готовые к применению «одноупаковочные» сухие огнеупорные смеси.

Немаловажной проблемой применения коллоидных связующих является отсутствие стабильного ассортимента совместимых с ними функциональных добавок, прежде всего ориентированных на регулирование реологических свойств растворных и бетонных смесей [7]. Многие добавки, предназначенные для портландцементных композиций, в огнеупорных глиноземистых бетонах, обладающих высокой дисперсностью и весьма низкими значениями водоцементного соотношения, оказываются малоэффективными, особенно в присутствии коллоидных (нанодисперсных) частиц SiO_2 , несущих на своей поверхности отрицательный заряд. Примером могут служить водорастворимые полимеры с длинными боковыми цепями, широко используемые в качестве диспергаторов (дефлокулянтов) [8].

В случае глиноземистых суспензий с плотной упаковкой частиц лучший результат в отношении регулирования реологических свойств обеспечивается молекулами с небольшой молекулярной



О. К. Некрасова
E-mail: nekrasova-ok@yandex.ru

массой, имеющими в составе группы COOH и OH, способные диссоциировать в воде; такие ионизированные молекулы, особенно способные к хелатообразованию, активно сорбируются на поверхности частиц твердой фазы, сообщая им отрицательный заряд. К таким добавкам относятся алифатические и ароматические оксикарбоновые кислоты, производные многоатомных фенолов [9]. Эффективность таких добавок в составе глиноземистых суспензий в значительной степени зависит от значения pH среды [7–9]. Наилучший эффект достигается, когда показатель pH суспензии и константа кислотной диссоциации химической добавки оказываются сопоставимыми, поскольку при этом адсорбция молекул добавки на поверхности частиц оказывается максимальной. Например, лимонная кислота (трехосновная кислота с константой кислотности pK_a 3,5–5,8) является эффективным диспергатором глиноземистых суспензий [10], однако ее эффективность резко снижается при значениях $pH > 10$ [8]. На глиноземистые суспензии, содержащие водную дисперсию SiO_2 с таким показателем pH, лимонная кислота оказывает дестабилизирующий эффект, приводя к практически мгновенной потере подвижности [7]. С другой стороны, галловая кислота (3,4,5-тригидроксibenзойная кислота со значениями pK_a для групп OH более 8,5) весьма эффективно способствует сохранению подвижности огнеупорных композиций, состоящих из полифракционного глиноземсодержащего заполнителя и кремнеземсодержащего коллоидного связующего, стабилизированного в щелочной области ($pH > 10$) [7].

В работах [11–13] было установлено, что простейший представитель двухатомных фенолов 1,2-дигидроксibenзол, или пирокатехин, способен образовывать прочные хелатные комплексы со многими видами ионов (кальцием, алюминием, кремнием, железом), даже в мизерных дозировках оказывает очень сильный пластифицирующий эффект на глиноземистые и портландские цементы. Эффективность малых дозровок может свидетельствовать о ключевой роли сорбционных процессов с его участием на поверхности минеральных фаз. Пирокатехин является очень слабой кислотой, его pK_a составляет 9,48, что

может служить предпосылкой для изучения его влияния на реологические свойства глиноземсодержащих суспензий, содержащих коллоидные частицы кремнезема, стабилизированные в щелочной области pH. По сравнению с галловой кислотой пирокатехин является более доступным представителем многоатомных фенолов. В работе [9] показано, что способность молекул пирокатехина сорбироваться на частицах Al_2O_3 водных суспензий с различными показателями pH возрастает с увеличением pH среды и достигает максимума при значениях pH 8–9.

Цель работы — произвести сравнительное исследование физико-механических свойств ультранизкоцементных и бесцементных огнеупорных бетонов на корундовом заполнителе с применением в качестве связующих высокоглиноземистого цемента ВГЦ и коллоидной дисперсии SiO_2 , в качестве дефлокулянтов — промышленных поликарбоксилатных эфиров и 1,2-дигидроксibenзола (пирокатехина).

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованы следующие материалы: заполнитель — электрокорунд марки ЗК-95 (ГОСТ 23037–99) трех фракций (<0,063, <1 и 1–3 мм), высокоглиноземистый цемент SRB-710 (Kerneos), бесщелочной коллоидный раствор SiO_2 Лейксил 30-А (ООО «НТЦ «КОМПАС»), содержащий не менее 30 % SiO_2 (ион-стабилизатор NH_4^+), реактивный глинозем (РГ) Nabalox NO 725-10 (Nabaltec), дефлокулянты Peramin AL 200 и AL 300 (Kerneos), пирокатехин, очищенный сублимацией, $T_{пл} = 104$ °С. Основные составы растворов смесей, изготовленных и испытанных в ходе работы, представлены в табл. 1. Фракционный состав бетонов рассчитан по модели Функа – Дингера при коэффициенте распределения n , равном 0,45.

Композиции 1 и 2 представляют собой соответственно низкоцементный и ультранизкоцементный бетоны на ВГЦ; в композициях 3–6 в качестве связующего применялся коллоидный SiO_2 ; в составе 7 применялись оба вида связующе-

Таблица 1. Составы бетонных смесей

Компонент	Содержание, мас. %, в составах						
	1	2	3	4	5	6	7
Корунд фракции, мм:							
1–3	40	40	40	40	40	40	40
<1	25	25	25	25	25	25	25
<0,063	20	24	25	25	25	25	24
РГ Nabalox NO 725-10	10	10	10	10	10	10	10
ВГЦ SRB-710	5	1	–	–	–	–	1
Peramin AL 200	0,05	0,05	–	–	0,05	–	0,1
Peramin AL 300	0,05	0,05	–	–	0,05	–	–
Пирокатехин	–	–	–	–	–	0,01	–
Лейксил 30-А	–	–	8,1	4,3	8,1	7,3	4,3
Вода	4,7	4,5	–	2,7	–	–	2,5
Суммарное содержание воды (влажность бетонной смеси), %	4,7	4,5	5,7	5,7	5,7	5,1	5,5

го. Значение минимально возможной влажности бетонной смеси в каждом случае подбиралось для обеспечения такой подвижности смеси, при которой ее укладка в форму могла обеспечиваться за счет ее самоуплотнения, без дополнительного вибрирования. В композиции 4 содержание коллоидного SiO_2 уменьшено примерно в 2 раза по сравнению с композицией 3. В композиции 5–7 вводились дефлокулирующие добавки с целью сравнения их эффективности в данных составах.

Сухие компоненты смешивали в лабораторном смесителе в течение 1 мин, затем добавляли жидкую часть (воду, золь или оба этих компонента), полученную смесь смешивали еще 2 мин до получения однородной массы. Приготовленными смесями заполняли формы-балки размерами $40 \times 40 \times 160$ мм. Формы с образцами выдерживали 1 сут в условиях комнатной влажности 50–60 % при 20–24 °С, после чего образцы извлекали из форм. Далее образцы выдерживали в сушильном шкафу при 100–110 °С до постоянной массы. Образцы обжигали в электропечи СНОЛ 12/16 в воздушной атмосфере по следующему режиму: в течение 2 ч температуру в печи поднимали до заданного уровня и выдерживали в течение 6 ч, затем печь отключали, а образцы охлаждали в закрытой печи до комнатной температуры.

Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ определяли при помощи гидравлического пресса по методике, аналогичной ГОСТ 310.4 в части п. 2.2.10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение в составе огнеупорных смесей на коллоидном связующем дефлокулянтов Regamin не дало положительного результата (состав 5): введение дефлокулянта не повышало подвижность бетонной смеси. Применение пирокатехина (состав 6) в этом качестве обеспечило заметный пластифицирующий эффект, позволяющий сократить общее содержание воды в системе. Совместное применение коллоидного SiO_2 и ВГЦ (состав 7) привело к быстрому схватыванию ВГЦ и потере подвижности бетонной смеси. По этим причинам составы 5 и 7 в работе не исследовались.

В табл. 2 представлены значения $\sigma_{сж}$ при распалубке образцов бетонов исследуемых составов после выдержки 1 сут, $\sigma_{сж}$ после сушки, а так-

же $\sigma_{сж}$ после обжига при 800–1500 °С (значения определяли при комнатной температуре).

Низкоцементный состав имеет наиболее высокий $\sigma_{сж}$ при распалубке, достигающий 30–40 МПа, тогда как $\sigma_{сж}$ при распалубке образцов на коллоидном SiO_2 оказывается сравнительно низким, сопоставимым с $\sigma_{сж}$ ультранизкоцементных составов. После выдержки 1 сут $\sigma_{сж}$ состава 6 с добавкой пирокатехина превосходит $\sigma_{сж}$ других составов на коллоидном SiO_2 , что, по-видимому, связано с меньшей влажностью бетона и более плотной упаковкой частиц, достигаемой за счет пластифицирующего действия пирокатехина.

Стоит отметить, что в состав бетонов не вводились компоненты, способные ускорить время гелеобразования коллоидного SiO_2 , поэтому низкий $\sigma_{сж}$ после выдержки 1 сут обусловлен, в том числе, его неполной коагуляцией за счет постепенного высыхания балок в формах в воздушно-сухих условиях в течение первых суток хранения. Вместе с тем $\sigma_{сж}$ на уровне 2 МПа считается достаточным для технологического обращения с изделием перед обжигом.

Сравнение $\sigma_{сж}$ после сушки образцов до постоянной массы показывает, что для составов на коллоидном SiO_2 $\sigma_{сж}$ ожидаемо снижается пропорционально содержанию введенного в систему SiO_2 , которое составляет 2,4 и 1,3 % от массы сухой части для составов 3 и 4 соответственно. При этом $\sigma_{сж}$ состава 4 сопоставим с $\sigma_{сж}$ ультранизкоцементного бетона состава 2 (1 % ВГЦ) и даже несколько ее превосходит.

Кинетика нарастания $\sigma_{сж}$ после обжига низкоцементного (состав 1) и ультранизкоцементного (состав 2) бетона соответствует литературным данным — $\sigma_{сж}$ составов с ВГЦ проходит через минимум, в данном случае при 800 °С, и в дальнейшем нарастает.

При обжиге бесцементных бетонов (составы 3, 4, 6) $\sigma_{сж}$ проходит через максимум в области 1200 °С, а при дальнейшем повышении температуры наблюдается определенный спад, что, возможно, связано с появлением усадочных трещин, которые были отмечены на образцах. Стоит отметить, что составы на коллоидном SiO_2 в целом характеризуются большими усадочными деформациями при обжиге, чем бетоны на ВГЦ, что может обусловить практическую необходимость применения противоусадочных добавок.

Таблица 2. Значения $\sigma_{сж}$, МПа, образцов бетонов разных составов после сушки и обжига

Температурный режим	Состав бетона*				
	1 (4,7)	2 (4,5)	3 (5,7)	4 (5,7)	6 (5,1)
Распалубка при 20 °С	37	3,1	2,3	1,4	2,7
Сушка при 110 °С	79	9,5	30	13	28
Обжиг при температурах, °С:					
800	68	6,2	74	43	–
1200	143	37	180	155	165
1300	156	47	171	147	–
1400	174	67	155	153	–
1500	172	86	146	149	141

* В скобках дано суммарное содержание воды в бетонной смеси (влажность), % от сухой части.

Таблица 3. Влияние дозировки пирокатехина на $\sigma_{сж}$ при распалубке и после сушки

Содержание, мас. %			Общая влажность, %	$\sigma_{сж}$, МПа	
пирокатехин	кремнезоль	вода		при распалубке после выдержки 1 сут	после сушки
0	3,3	3,30	5,60	1,7	15,5
0,005	3,3	2,50	4,80	3,1	24,2
0,01	3,3	2,45	4,75	2,2	24,4
0,03	3,3	2,45	4,75	1,7	20,6

Стоит отметить, что $\sigma_{сж}$ всех составов на коллоидном SiO_2 после термообработки во всем исследуемом диапазоне температур превосходит $\sigma_{сж}$ ультранизкоцементного бетона, несмотря на его более низкую влажность. Данный эффект можно объяснить типичным разупрочнением структуры цементосодержащих бетонов при высоких температурах, с одной стороны, и наличием коллоидных частиц SiO_2 , интенсифицирующих спекание в бесцементных составах 3, 4, 6, — с другой.

Добавка пирокатехина в составе 6 положительно влияет на подвижность смеси на этапе ее приготовления и укладки и позволяет снизить влажность смеси, однако не оказывает заметного влияния на $\sigma_{сж}$ бетона при сушке и обжиге. Для определения влияния дозировки пирокатехина на $\sigma_{сж}$ при распалубке и $\sigma_{сж}$ при сушке были изготовлены образцы бетона состава 2 с заменой ВГЦ на коллоидный SiO_2 при его дозировке 3,3 % (1 % по SiO_2). Дозировка пирокатехина составила 0,005, 0,01 и 0,03 % по массе сухой части. Результаты представлены в табл. 3.

Введение в качестве дефлокулянта пирокатехина в дозировке всего 0,005 % позволяет снизить влажность смеси до 4,8 % по сравнению с 5,6 % для контрольного образца при сохранении самоуплотняющейся консистенции бетонной смеси.

Библиографический список

1. **Lee, W. E.** Castable refractory concretes / W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang [et al.] // *Int. Mater. Rev.* — 2001. — Vol. 46, № 3. — P. 145–167.
2. **Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli [et al.] // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3479–3497.
3. **Ismael, M. R.** Refractory castables based on colloidal silica and hydratable alumina / M. R. Ismael, R. Salomzo, V. C. Pandolfelli // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — Vol. 86, № 9. — P. 58–62.
4. **Ismael, M. R.** Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables / M. R. Ismael, R. D. dos Anjos, R. Salomro, V. C. Pandolfelli // *Refractories Applications and News.* — 2006. — Vol. 11, № 4. — P. 16–20.
5. **Sarkar, R.** Silica sol bonded high alumina castable: effect of reduced sol / R. Sarkar, A. Kumar, S. P. Das, B. Prasad // *Refractories Worldforum.* — 2015. — Vol. 7, № 2. — P. 83–87.
6. **Jiquan, X.** The characteristics of silica-sol combining refractories / X. Jiquan, P. Yuntao, X. Dayong, M. Xuesong // *Adv. Mater. Res.* — 2012. — Vol. 396/398. — P. 288–291.
7. **Nouri-Khezrabad, M.** Rheological performance of high alumina nano-bonded refractory castables containing carboxylic acids as additives / M. Nouri-Khezrabad, V. R. Salvini, A. P. Luz [et al.] // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41. — P. 11251–11256.
8. **Stuart, A. R.** Selection of dispersants for high-alumina zero-

Дальнейшее повышение содержания пирокатехина вплоть до 0,03 % не приводит к существенному увеличению подвижности, но негативно сказывается на $\sigma_{сж}$ при распалубке составов и несколько снижает $\sigma_{сж}$ после сушки. Оптимальная дозировка пирокатехина в подобных составах корундовых бетонов находится в области около 0,005 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол) оказывает выраженный пластифицирующий эффект на матричную часть корундовых бетонных масс, и в дозировках 0,005–0,030 % не оказывает коагулирующего воздействия на растворы коллоидного SiO_2 . Это позволяет применять его в бесцементных корундовых бетонах с кремнезоль-связующим в качестве дефлокулирующей добавки. Распространенные на практике промышленные дефлокулянты на основе органических полимеров оказывают дестабилизирующее действие на кремнезоли.

Корундовые бетоны на коллоидном SiO_2 показывают сопоставимый $\sigma_{сж}$ при распалубке с $\sigma_{сж}$ ультранизкоцементных бетонов и превосходят их по $\sigma_{сж}$ после сушки и термообработки при сопоставимом содержании связующего (ВГЦ и коллоидного SiO_2) в составе бетонов около 1 %.

- cement refractory castables / A. R. Stuart, V. C. Pandolfelli, E. Tervoort, L. J. Gauckler // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 997–1004.
9. **Hidber, P. C.** Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions / P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 17. — P. 239–249.
10. **Hidber, P. C.** Citric acid for aqueous alumina suspensions / P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 79, № 7. — P. 1857–1867.
11. **Justnes, H.** Acceleration by retardation in hydration process for cement-based materials / H. Justnes // *J. Chin. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 38. — P. 1618–1622.
12. **Брыков, А. С.** Влияние пирокатехина на гидратацию портландцемента в ранний период / А. С. Брыков, Н. С. Парицкая, М. В. Мокеев // *Цемент и его применение.* — 2016. — Вып. 6. — С. 80–82.
13. **Brykov, A.** Peculiar set-retarding effect of miserly amounts of pyrocatechol on calcium aluminate cement hydration / A. Brykov, M. Voronkov, O. Nekrasova, M. Mokeev // *Materials Sciences and Applications.* — 2018. — Vol. 9, № 5. — P. 455–463. ■

Получено 14.08.18

© М. Е. Воронков, А. С. Брыков, О. К. Некрасова, С. С. Павлов, 2018 г.