

Д. т. н. **Б. Л. Красный**, к. т. н. **К. И. Иконников** (✉), **А. Л. Галганова**

ООО «Научно-технический центр «Бакор», г. Щербинка, Москва, Россия

УДК 666.974.62

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГАТОРОВ НА СВОЙСТВА НИЗКОЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА ДЛЯ ПЕЧИ ПЛАВКИ ОТХОДОВ ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Одной из стадий переработки отходов ювелирного производства является плавка в керамическом тигле. При формовании большемерных огнеупорных тиглей способом вибролитья важную роль играет консистенция бетонной массы. Рассмотрено влияние ряда коммерчески доступных диспергаторов (Castament FS 10, Melflux 1641 F, Peramin Al 200, FF7 Spezial и PC-1701) на реологию низкоцементной бетонной массы корундо-муллито-циркониевого состава и физико-механические свойства материала. Наилучшие результаты получены при использовании диспергатора PC-1701.

Ключевые слова: аффинаж, драгоценные металлы, низкоцементные бетоны, неформованные огнеупоры, вибролитье, диспергаторы.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе изготовления ювелирных изделий потери благородных металлов составляют до 20 %. Основную часть этих возвратных отходов составляет литниковая система, отходы от механической обработки украшений, а также брак. Высокая цена драгоценных металлов делает актуальной проблему переработки отходов ювелирного производства и их повторного применения [1]. Одной из стадий аффинажа драгоценных металлов является плавка в керамическом тигле в окислительной среде.

Задача исследования — разработать материал для плавильного тигля вращающейся печи, задействованной в технологическом процессе производства аффинажа драгоценных металлов в кислых средах. Печь работает на органическом топливе в непрерывном режиме в интервале 1200–1300 °С. Для приготовления флюса используются бура, карбонат натрия, силикатное стекло. Плавильные тигли (на базе ООО «Ювелит») формуют непосредственно во вращающейся печи способом вибролитья с использованием шаблона и погружных вибраторов.

Ранее ООО НТЦ «Бакор» был разработан материал КЦТ-20 корундо-муллито-циркониевого состава. Химический состав, мас. %: Al_2O_3 не менее 55, ZrO_2 не менее 19. Открытая пористость составляет не более 18 %, кажущаяся

плотность — не менее 3,1 г/см³. Помимо высоких физико-механических характеристик, материал показал высокую устойчивость к воздействию расплава силикатного стекла. Низкоцементный огнеупорный бетон на основе состава КЦТ-20 перспективен для изготовления плавильного тигля.

При вибролитье с использованием шаблона и погружных вибраторов консистенция массы играет важную роль для получения качественного тигля. В настоящее время в технологии вибролитья для оптимизации текучести и повышения качества отливок широко применяются разжижающие добавки (диспергаторы) [2–10]. Диспергаторы, обеспечивая высокие значения растекаемости при пониженном содержании жидкости затворения, позволяют получать отливки с повышенной плотностью и механической прочностью, что, в свою очередь, повышает коррозионную и эрозионную стойкость огнеупорного материала.

В данной работе рассмотрено влияние диспергаторов коммерчески доступных марок на реологию низкоцементной бетонной массы, физико- и термомеханические свойства готовых изделий корундо-муллито-циркониевого состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве гидравлического вяжущего в низкоцементном бетоне корундо-муллито-циркониевого состава использовали высокоглиноземистый цемент с содержанием Al_2O_3 не менее 70 %. Зерновой состав смеси на основе высокоглиноземистого заполнителя рассчитывали при помощи компьютерной программы ЕММА (рис. 1) от компании Elkem.



К. И. Иконников
E-mail: konst@ntcbakor.ru

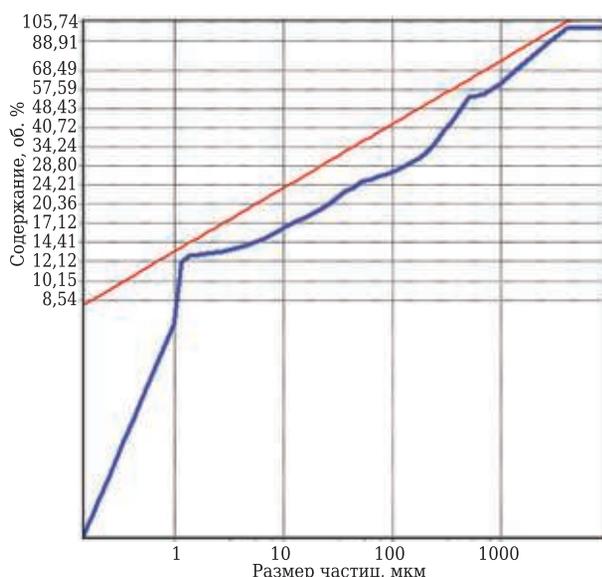


Рис. 1. Распределение частиц смеси по размерам в сравнении с моделью Андрессена

В качестве разжижающих добавок использовали Castament FS 10, Melflux 1641 F, Peramin Al 200, FF7 Spezial и PC-1701. Характеристики диспергаторов представлены в табл. 1.

Диспергаторы использовали в количестве 0,1 мас. % от массы сухой смеси, что входит в рекомендуемые производителем интервалы дозирования. Параллельно испытывали массу без диспергаторов.

В работе использовали сухую смесь сырьевых компонентов, подготовленную в смесителе гравитационного типа. Вибромассы готовили на лабораторном смесителе ЛП-5 (ГОСТ 30744-2001). Диспергаторы Melflux 1641 F, Castament FS 10 и PC-1701 вводили в смесь, предварительно растворяя в воде. Диспергаторы Peramin Al 200 и FF7 Spezial добавляли в сухую смесь и перемешивали в течение 3 мин до введения воды. В процессе приготовления бетонной массы было выявлено, что при использовании диспергатора FF7 Spezial в количестве 0,1 мас. %, масса бы-

стро теряет подвижность, и получить пригодные образцы не удастся. Поэтому количество FF7 Spezial было увеличено до 0,2 %.

Перемешивание сухой смеси с водой проводили в течение 3 мин. Консистенцию бетонной массы определяли непосредственно после ее приготовления по индексу растекаемости (ИР) в соответствии с ГОСТ Р 52541-2006. Метод основан на измерении относительного изменения диаметра образца из огнеупорной бетонной массы при вибрации. Для оценки сохраняемости консистенции во времени формы-конусы по ГОСТ 310.4 заполняли бетонной массой, выдерживали в камере нормального твердения, после чего определяли ИР через 30, 60 и 120 мин от момента затворения массы водой.

Для определения керамических и физико-механических свойств по ГОСТ Р 53065.2-2008 и ГОСТ 2409-2014 изготавливали образцы диаметром 36 мм методом вибролитья. После формования твердение образцов в форме проводили в камере нормального твердения в течение 24 ч при 25 °С и относительной влажности 30 %. После разбора форм образцы сушили в течение 24 ч при 110 °С в лабораторной сушилке. Обжиг образцов проводили в лабораторной камерной печи с хромитлантановыми нагревателями по следующему режиму: 50 °С/ч, 1450 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч, охлаждение совместно с печью.

Для определения термостойкости на основе ГОСТ 7875.0-2018, ГОСТ 7875.1-2018 и ГОСТ 7875.2-2018 изготавливали образцы кубической формы с ребром 60 мм по той же технологии, что и цилиндрические образцы. Обожженные образцы загружали в печь, предварительно нагретую до 1300 °С, и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин, доставали из печи и погружали в проточную воду. После остывания образцы выдерживали на воздухе в течение 5 мин. Повторные испытания проводили до разрушения образца.

Таблица 1. Характеристики диспергаторов

Марка	Фирма-производитель	Действующее вещество	Внешний вид	Цвет	Насыпная плотность, г/см ³	Рекомендуемая дозировка, %	Потери при прокаливании при 1000 °С
Castament FS 10	BASF Construction Solutions GmbH	Поли-карбоксилат	Сыпучий порошок	Желтоватый	0,30–0,50	0,05–0,30	88,1
PC-1701	ООО «Новый мир»	Поли-карбоксилат	Сыпучий порошок	Белый	0,40–0,58	0,10–0,30	91,0
FF7 spezial	Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG	Синтетический поли-электролит	Гранулы	Бело-желтоватый	0,60	0,05–0,50	95,9
Peramin AL 200	Kerneos	Поли-карбоксилат	Сыпучий порошок	Серо-белый	0,55–0,75	0,05–0,10	69,8
Melflux 1641 F	BASF Construction Solutions GmbH	Полиэфир-карбоксилат	Сыпучий порошок	Желтоватый	0,40–0,60	0,05–0,50	87,8

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бетонная масса из сухой смеси корундо-муллито-циркониевого состава, не содержащая разжижающих добавок, достигает ИР = 100 % при количестве воды затворения 10,3 %.

Введение добавок значительно снижает водопотребность исследуемой системы (рис. 2). Рассмотрим массы с ИР = 100 %. Наименьшее содержание воды затворения (5 %) требуется при использовании суперпластификатора на основе поликарбоксилата PC-1701, причем уже при 5 % ИР достигает 100 %. Наибольшая водопотребность (5,7 %) у массы, содержащей FF7 Spezial. Дальнейшее увеличение количества воды затворения приносит наиболее ощутимое увеличение растекаемости только масс Castament FS 10.

ИР бетонной массы без разжижающих добавок со временем увеличивается (рис. 3). Это можно объяснить тем, что процесс смачивания в системе без диспергаторов сильно растянут во времени. Постепенно происходит выделение воды, связанной в агломераты, разделение водными прослойками тонкодисперсных частиц, находящихся в агрегированном состоянии, и вовлечение их в процесс течения бетонной массы.

Дольше всего сохраняют подвижность бетонные массы с PC-1701 и Melflux 1641 F. Причем в случае использования Melflux 1641 F через 30 мин выдержки ИР снижается до 80 % и далее не меняется в течение всего времени выдержки. Использование 0,2 % добавки FF7 Spezial приводит к потере подвижности массы уже через 30 мин.

При ИР, близком к 100 %, бетонные массы хорошо заполняют формы даже при низком уровне вибрации. Дальнейшую работу вели на образцах, полученных из масс с ИР = 100 %.

На рис. 4 показаны значения предела прочности при сжатии образцов через 24 ч σ_{24} , высушенных $\sigma_{сух}$ и обожженных $\sigma_{обж}$. Пористость и плотность образцов после обжига приведены в табл. 2.

Самой высокой механической прочностью на всех технологических переделах и наибольшей плотностью при наименьшей пористости обладает материал, полученный с использованием диспергатора PC-1701. Высокий уровень свойств материала достигается за счет низкой влажности бетонной массы при ее хорошей подвижности.

Термостойкость до разрушения образцов низкоцементного бетона корундо-муллито-циркониевого состава, полученных с использованием различных диспергаторов, представлена ниже:

Диспергатор...	FS 10	PC-1701	FF7 Spezial	Al 200	Melflux 1641 F	Без добавок
Термостойкость, тепло-смены до разрушения....	8	9	9	8	7	9

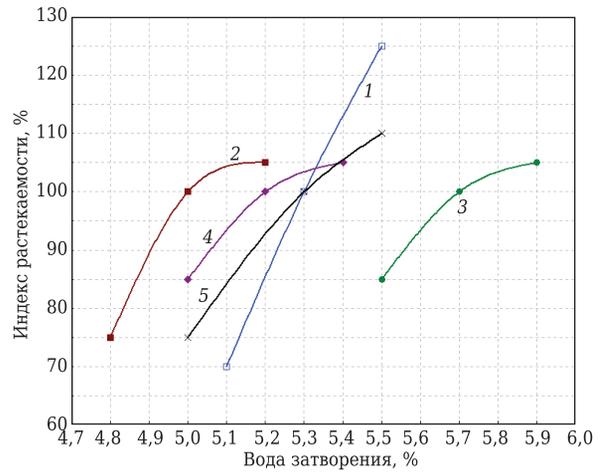


Рис. 2. Зависимость ИР от количества воды затворения и марки диспергатора: 1 — FS 10; 2 — PC-1701; 3 — FF7 Spezial; 4 — AL 200; 5 — Melflux 1641 F

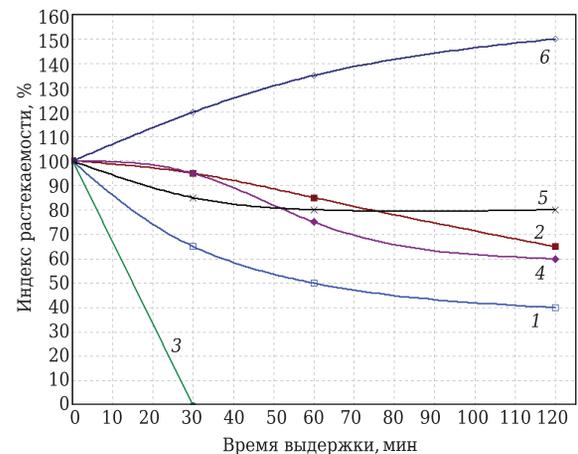


Рис. 3. Зависимость ИР от времени выдержки и марки диспергатора: 1 — FS 10; 2 — PC-1701; 3 — FF7 Spezial; 4 — AL 200; 5 — Melflux 1641F; 6 — без добавок

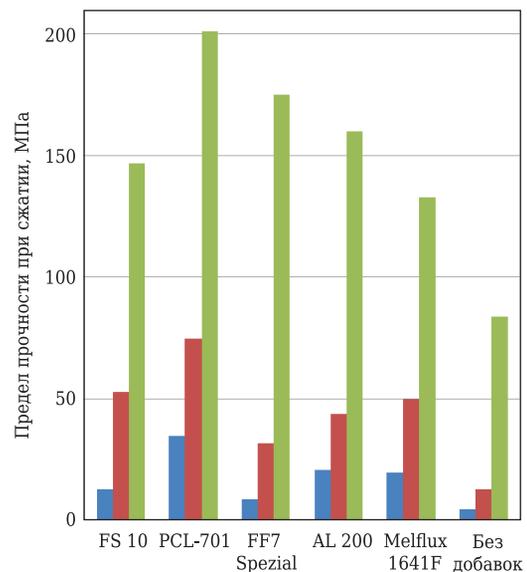


Рис. 4. Предел прочности при сжатии на различных технологических переделах: ■ — σ_{24} ; ■ — $\sigma_{сух}$; ■ — $\sigma_{обж}$

Таблица 2. Влияние вида диспергатора на керамические свойства материала после обжига

Показатель	Диспергатор					Материал без добавок
	FS 10	PC-1701	FF7 Spezial	Al 200	Melflux 1641 F	
Количество воды затворения, мас. %	5,3	5,0	5,7	5,2	5,3	10,3
Пористость, %	15,2	14,0	15,0	14,9	16,5	23,2
Плотность, г/см ³	3,22	3,27	3,22	3,22	3,17	2,97

Результаты испытаний не позволили выявить четкую зависимость термостойкости материала от вида используемого диспергатора, так как на нее влияет множество факторов, а диспергатор имеет скорее косвенный характер [11, 12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наилучшими показателями обладает бетон, изготовленный с применением диспергатора PC-1701. Он и был выбран для изготовления тиглей.

По заказу ООО «Ювелит» была изготовлена и поставлена жаропрочная смесь КЦЛ-20. Из

Библиографический список

1. **Куколевский, А. С.** Переработка отходов ювелирной промышленности, содержащих золото, серебро и палладий / А. С. Куколевский, И. Б. Белкин // Записки Горного института. — 2007. — Т. 170, ч. 1. — С. 33–52.
2. **Samant A. P. D.** Effect of deflocculants on high alumina low cement castables : дис. — 2015.
3. **Sarkar, R.** Study on the effect of deflocculant variation in high-alumina low-cement castable / R. Sarkar, A. D. Samant // Interceram-International Ceramic Review. — 2016. — Vol. 65, № 7. — P. 28–34.
4. **Demidova-Buizine, I.** Effect of amount of deflocculant on change in physicomechanical properties of medium-cement heat-resistant concretes during drying and heat treatment / I. Demidova-Buizine, I. Pundiene // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 121–127.
5. **Демидова-Буйзинене, И.** Влияние количества дефлокулянта на изменения физико-механических свойств среднецементных жаростойких бетонов в процессе сушки и термообработки / И. Демидова-Буйзинене, И. Пундиене // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 134–141.
6. **Wang, Y.** Effect of dispersants on the hydrate morphologies of spinel-containing calcium aluminate cement and on the properties of refractory castables / Y. Wang [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 1. — P. 711–720.
7. **Pundiene, I.** Effect of a mixture of different types of deflocculants on the structure and properties of cement rock and castable refractories / I. Pundiene, J. Pranckeviciene, M. Kligys // Glass and Ceramics. — 2017. — Vol. 74, № 7/8. — P. 295–301.
7. **Алексеев, И. А.** Роль функциональных добавок при формировании и твердении периклазового бето-

бетонной массы был сформован плавильный тигель вращающейся печи. После сушки и обжига в нем было проведено 153 плавки. Изучение тигля после службы показало износ не более 20 % по толщине. Также отмечено, что эффективность плавки близка к 100 % за счет крайне низкой смачиваемости металлом стенок тигля. По эксплуатационным характеристикам бетон КЦЛ-20 превзошел ранее применяемый материал зарубежного производства. Огнеупорная смесь КЦЛ-20 рекомендована для изготовления плавильного тигля вращающейся печи, задействованной в технологическом процессе производства аффинажа драгоценных металлов.

- на / И. А. Алексеев, В. В. Песчанская // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. — 2016. — № 22 (1194). — С. 5–9.
8. **Nouri-Khezrabad, M.** Rheological performance of high alumina nano-bonded refractory castables containing carboxylic acids as additives / M. Nouri-Khezrabad [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, № 9. — P. 11251–11256.
9. **Voronkov, M. E.** Effect of pyrocatechin on the properties of cement-free refractory concrete mixtures based on silica-containing colloidal binders / M. E. Voronkov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 545–548.
10. **Воронков, М. Е.** Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных бетонных смесей на основе кремнеземсодержащих коллоидных связующих / М. Е. Воронков, А. С. Брыков, О. К. Некрасова, С. С. Павлов // Новые огнеупоры. — 2018. — № 10. — С. 49–52.
11. **Cai, M. F.** Rheological behaviors of calcium aluminate cement-hydratable alumina bonded corundum-spinel castables suspensions with different dispersants / M. F. Cai [et al.] // Solid State Phenomena. — Trans Tech Publications, 2018. — Т. 281. — С. 137–143.
12. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов ; 2-е изд., перераб. — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.
12. **Wang, H.** Thermal shock behaviour of ceramics and ceramic composites / H. Wang, R. N. Singh // International Materials Reviews. — 1994. — Vol. 39, № 6. — P. 228–244. ■

Получено 22.04.21
 © Б. Л. Красный, К. И. Иконников,
 А. Л. Галганова, 2021 г.