

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Архитектурно-строительный институт

(наименование института полностью)

Центр архитектурных, конструктивных решений и организации строительства

(наименование)

08.04.01 «Строительство»

(код и наименование направления подготовки)

Технология строительного производства

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Принципы повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов

Студент

П.Н. Андреев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

к.т.н., доцент В.Н. Шишканова

руководитель

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Производство и применение огнеупорных футеровочных материалов в промышленности.....	7
1.1 Особенности работы огнеупорных футеровочных материалов в нагревательных печах	7
1.2 Жаростойкие бетоны, набивные массы и возможности их использования в тепловых агрегатах с различными агрессивными средами.	16
1.3 Зарубежный опыт применения жаростойких бетонов в футеровочных работах.....	22
1.4 Вывод.....	26
2 Характеристика исходных материалов.....	28
2.1 Характеристика исходных материалов.....	28
2.2 Методы испытаний	32
3 Принципы повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов	35
3.1 Основные критерии оценки долговечности огнеупорных футеровочных материалов	35
3.2 Оптимизация составов жаростойких бетонов на гидравлических вяжущих.	42
3.2.1 Жаростойкие бетоны с тонкомолотыми минеральными добавками.	42
3.2.2 Жаростойкие бетоны на портландцементе, шлакопортландцементе, глиноземистом и высокоглиноземистом цементах.	46
3.3 Влияние микронаполнителей микрокремнезема и метаксаолина на прочностные характеристики жаростойкого бетона.....	52
3.4 Состав и свойства огнеупорных обмазок	62
Выводы	66
Список используемых источников.....	68

Введение

Актуальность работы.

Одной из важных проблем в строительстве является изготовление материалов, которые обладают высокими физико-механическими свойствами, используются для футеровок тепловых агрегатов и работают в сложных физико-химических условиях (высокая температура, агрессивная газовая среда, прямой контакт материала футеровки с расплавами металлов и сплавов, расплавами флюсов).

При использовании штучных огнеупоров в футеровке швы между ними являются слабым местом. И разрушение футеровки начинается именно со швов. Особенно сильно это явление проявляется в металлургических печах, где имеются расплавы металлов и флюсов, которые, проникая в швы, очень быстро выводят футеровку из строя.

Поэтому для футеровки различных тепловых агрегатов все шире применяют крупноблочные элементы из жаростойких бетонов, использование которых позволяет свести до минимума количество швов, повысить стойкость и увеличить срок службы футеровки. Разработка и применение жаростойких бетонов в Российской Федерации получили широкое развитие. Область применения и требования к жаростойким бетонам определены ГОСТ 20910-2019 «Бетоны жаростойкие. Технические условия». В данном ГОСТе приведена классификация жаростойких бетонов, определены виды тонкокомлотых добавок и заполнителей.

Для приготовления жаростойкого бетона в качестве вяжущего можно использовать портландцемент, быстротвердеющий портландцемент, шлакопортландцемент, жидкое стекло и силикат-глыбу, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы.

Применение жаростойких бетонов позволяет рекомендовать такие конструктивные решения элементов промышленных печей, которые неосуществимы при использовании штучных огнеупоров.

Жаростойкие бетоны применяют в черной и цветной металлургии, химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, машиностроительной и целлюлозно-бумажной промышленности, на предприятиях строительных материалов, при обмуровке современных мощных котельных агрегатов, а также в жилищном строительстве.

«Проблема получения жаростойких бетонов тесно связана как с улучшением технологических и эксплуатационных свойств материала, так и с использованием техногенного сырья, возможности которого для этих целей недостаточно исследованы. В этой связи практический интерес представляет разработка новых видов жаростойких бетонов, производимых по малоемким технологиям на основе местных сырьевых материалов, различных промышленных отходов и побочных продуктов» [35].

Для изготовления жаростойких бетонов используются и тонкомолотые добавки и заполнители из дорогостоящих материалов (шамота, хромита, магнезита и т.д.). Но для их изготовления требуется выполнение энергоемких операций по помолу и рассеву, что усложняет технологию производства жаростойких бетонов на их основе. Поэтому важной задачей в промышленности является замена дефицитных и дорогостоящих заполнителей и тонкомолотых добавок местными материалами – отходами производства. Некоторые местные отходы промышленности можно использовать в качестве сырья для строительных материалов, в частности, изготовления жаростойких бетонов. Решение проблемы утилизации отходов способствует снижению стоимости строительных материалов и освобождает сельскохозяйственные угодья за счет ликвидации шлако- и шламоотвалов.

Отходы различных промышленных (металлургического, химического и нефтехимического) производств по своим физико-химическим свойствам могут быть надежной сырьевой базой строительных материалов. Они часто обогащены глинозем-, железо- и кремнеземсодержащими минералами, что подчеркивает теоретическое и практическое значение проблемы комплексного использования техногенного сырья, научно обоснованное

Ю.М. Баженовым, П.И. Боженковым, Б.Н. Ласкориним, К.Д. Некрасовым, В.В. Жуковым, А.А. Новопашиным, Т.Б. Арбузовой, С.Ф. Кореньковой, А.Н. Абызовым и др.

Целью исследования является усовершенствование эффективных жаростойких бетонов для изготовления рабочей части футеровки промышленных плавильных, нагревательных и термических печей с агрессивной средой, обладающих высокой термостойкостью и повышенной химической сопротивляемостью к действию агрессивных сред (расплавов, газов-восстановителей и др.).

Предметом исследования является выбор вяжущего и микронаполнителей в качестве компонентов для получения жаростойких композиций с заданными свойствами.

Объектом исследования являются способы, с помощью которых можно получить высокотермостойкие химически стойкие футеровки тепловых агрегатов.

Задачи исследования:

1. Разработать теоретические и технологические принципы создания эффективных жаростойких бетонов для рабочей футеровки промышленных печей с высокой агрессивной средой;
2. Теоретически систематизировать и оценить композиционные жаростойкие вяжущие по такому эксплуатационному показателю, как химическая стойкость;
3. Проанализировать оптимальные составы цемента и тонкомолотой минеральной добавки для улучшения прочностных характеристик жаростойкого цементного камня;
4. Провести оценку свойств и составов жаростойких бетонов на портландцементе, шлакопортландцементе, глиноземистом и высокоглиноземистом цементах;

Методы исследования: анализ, синтез, прогнозирование, моделирование.

Научная новизна.

1. Проанализированы основные принципы создания эффективных жаростойких бетонов с высокой термической стойкостью и химической сопротивляемостью к действию агрессивных сред .
2. Исследована возможность использования в качестве активной добавки глиноземистого цемента высокоактивного метакеолина для улучшения свойств жаростойкого цементного камня.

Практическая значимость.

Практическая значимость состоит в разработке эффективного выбора вяжущего и микронаполнителя для повышения свойств и коррозионной стойкости жаростойкого бетона.

Апробация результатов исследования. В ходе написания диссертации было опубликовано 2 статьи:

- Андреев П.Н. Влияние тонкости помола на свойства огнеупорных материалов // научно-техническая конференция студентов ТГУ, 2021.

- Шишканова В.Н., Андреев П.Н. Факторы, определяющие долговечность огнеупорных материалов /В.Н. Шишканова, П.Н. Андреев // Современная Российская наука: Актуальные вопросы, достижения и инновации. Сборник статей II Всероссийской научно-практической конференции. 7 мая 2021г., Наука и просвещение. Пенза.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка используемых источников. Объем работы составляет: 19 таблиц, 5 рисунков, 59 источника используемой литературы, 3 из которых зарубежных авторов и переведены на русский язык, диссертационная работа описана на 74 страницах машинописного текста.

1 Производство и применение огнеупорных футеровочных материалов в промышленности

1.1 Особенности работы огнеупорных футеровочных материалов в нагревательных печах

Огнеупоры являются важнейшей частью народного хозяйства. Использование этих материалов составляет важнейшую роль в промышленном производстве и экономике страны. Огнеупорные материалы, позволяют нам поддерживать высокие рабочие температуры в промышленных печах.

На данный момент, повышение качества огнеупорных материалов развивается по этапу постоянного усовершенствования этих материалов. Главными качествами огнеупорных материалов, являются стойкость при высоких температурах и ее перепадах, а так же внешних агрессивных средах. Усовершенствуя огнеупоры, достигаются цели и задачи по понижению расхода материала, быстроты возведения и более редкие простои при ремонте и реконструкции печей, а так же снижение материалоемкости предприятия.

«Задача повышения эффективности огнеупоров решается за счет расширения ассортимента и повышения качества обычных обжиговых и безобжиговых огнеупорных материалов путем изменения их состава и структуры». Учитывая большие затраты на производство керамических огнеупорных материалов, в связи с высокой стоимостью сырья для их производства – повышение качества и свойств огнеупоров являются главными показателями при их создании.

«Футеровочные материалы применяются во многих отраслях промышленности и в разных тепловых агрегатах для изготовления огнеупорных стенок, сводов, деталей и конструкций, работающих в сложных условиях воздействия совокупности ряда разрушающих факторов (высокая

температура и ее перепады, агрессивная среда, прямой контакт футеровки с нагревательными элементами и т.д.)».

В основном все технологические процессы связаны с прямым контактом вышеуказанных воздействий на огнеупорные материалы. В таком случае, огнеупоры должны быть не только прочны, но и иметь колоссальное сопротивление воздействующих на него внешних факторов. Исходя из многочисленных условий при которых используются огнеупорные материалы, есть необходимость производства большого ассортимента продукции с разными видами свойств и достоинств. Огнеупора подходящего для всех видов операций и подходящего под все технологические процессы не существует, поэтому огнеупорные материалы применяются с учетом каждого отдельного случая индивидуально.

Цикл работоспособности огнеупорных материалов в футеровке печи неоднозначен. Самый короткий срок эксплуатации имеют те огнеупоры, которые находятся в подине печи, и те на которых влияет шлаковая коррозия. Наиболее интенсивная окислительная среда возникает при температуре 1300°C. Исходя из этих факторов, наиболее подходящим материалом для футеровки подин применяется хромомагнезитовый кирпич.

«При 1200-1350 °С металл интенсивно окисляется, и образующиеся железистые оксиды активно взаимодействуют с большинством огнеупорных материалов. Железистые оксиды проникают внутрь пор огнеупорного материала и вызывают интенсивное набухание, приводящее к разрушению огнеупорного черепка. Это явление наблюдается при нагревании металла в окислительной среде, находящегося в контакте с шамотными, высокоглиноземистыми, корундовыми, форстеритовыми, хромитовыми и хромомагнезитовыми огнеупорными изделиями» [52].

Разрушению огнеупоров сопутствует их пористость, и чем она больше, тем быстрее разрушается огнеупорный материал. В данном случае мы видим, что окарины попадают внутрь пор материала и при набухании разрушает

огнеупор изнутри. Данный факт указывает на то, что при одинаковых свойствах и составах огнеупоров стойкость от химических процессов при уменьшении пористости увеличится.

«Весьма устойчивы к воздействию окалины и окисляющего металла в нагревательных печах при температурах 1400-1450^oC карборундовые огнеупоры (бескислородные соединения). Это связано с малым химическим сродством между ними и окалиной, а также низкой смачиваемостью расплавленной окалиной поверхности карборундовых огнеупоров. Таким образом, в окалине, образующейся в момент окисления металла и после того, как она поступает на под печи, продолжают реакции окисления. В этот момент реакции взаимодействия оксидов железа с алюмосиликатными и основными огнеупорами протекают наиболее интенсивно, что приводит к разбуханию изделий из-за проникновения жидкой фазы внутрь огнеупорного черепка» [52].

В нагревательных печах так же есть газовая среда, и она тоже влияет на огнеупорный материал. При сжигании природного газа и снижении находящегося воздуха окисление уменьшается, следовательно образование окалины тоже становится меньше, тем самым замедляется процесс разрушения кладки. Наиболее стойкими к окалине являются корундовые огнеупорные материалы. Данный материал дорогостоящий, но имеет очень много качеств при которых его выгодно использовать как окалиностойкий материал из-за своей плотности и долговечности.

Потеря тепла через футеровку без повышение объема материалов для возведения печи, является одной из значимых проблем, без повышения объема материалов возведения печи. Термическая обработка осуществляется в среде защитных газов, которые помогают избежать окисления металла, но и эта газообразная среда имеет большое влияние на огнеупорные материалы. Среда защитных газов под высокой температурой образуют сажистый углерод.

«В таких условиях в результате реакций между оксидами огнеупора и твердым углеродом может происходить восстановление оксида до металла или образование карбидов, или оксикарбидов, или низших оксидов».

Сажистый углерод образуется в огнеупорных материалах из-за пористости и протекает довольно значительное время. Ускорение его выделения можно добиться путем добавления катализаторов. В качестве катализаторов используется оксид железа. Главный эффект данного катализатора заключается в образовании кристаллической решетки при низком нагревании огнеупоров. В следствии в огнеупорных материалах можно наблюдать как оксиды железа в порах образуются до состояния металлических частиц. Такая реакция вызывает увеличение в объеме самого огнеупорного материала, что в следствии ведет к его потере прочности и дальнейшему разрушению.

Шамотные огнеупоры подвергаются еще одному фактору скорейшего разрушения и это укрупненные отложения сажистого углерода. Это происходит от независимого распределения частиц сажистого углерода, а так же размерами железистых включений. При раскалывании образцов, можно наблюдать, что в кирпичках находившихся в среде углерода и кислорода почти не содержат сажистого углерода, он находится в разных отдельных местах в образовавшихся комочках до 7 мм. Что касается активного железа восстановленного из оксидов, то оно как раз и является катализатором, а сажистый углерод разрушает огнеупорный материал из за его пористости. Напряжение которое создает сажистый углерод внутри огнеупорного материала, может достигать до 125 МПа. Есть смысл предполагать, что частицы огнеупора не могут справиться с таким давлением распирающего углерода в его порах.

Разрушение связки между зернами шамота, происходит при появлении образовавшихся нитей сажистого углерода, в основном они образуются в порах размером менее 0.1 мм. Данные факторы ведут к тому, что происходит повышение электропроводности футеровки.

«Быстрому выходу из строя шамотного огнеупора в футеровках термических печей с углесодержащей атмосферой способствует быстрый рост его электропроводности. Так в окислительной атмосфере электрическое сопротивление шамотного огнеупора уменьшается в 30 раз при подъеме температуры с 600 до 1400°С. Изменение электросопротивления шамотного огнеупора по данным А.Гугена (А. Hougen) приведено в таблице 1.1» [31].

Таблица 1.1 – Электрическое сопротивление шамотного огнеупора при различных температурах.

Температура, °С	600	800	1000	1200	1400
Сопротивление, Ом/см ³	21000	12000	6600	2300	690

Многими исследователями так же предполагается, что появление сажистого углерода является причиной разрушения огнеупорного материала. Так, «Дута и Галгоци считают, что осажденный из газовой фазы углерод не вызывает напряжений в огнеупоре. Вообще, введение углерода в оксидные огнеупоры является полезным. Исестны случаи, когда при науглероживании огнеупоры стновяться более прочными. Разрушение же огнеупоров, наблюдаемое при отложениях сажистого углерода, связывается с восстановлением оксидов железа до металлического железа, взаимодействием металлического железа с сажистым углеродом и с формой самого металлического железа. Железо, соединяясь с сажистым углеродом при 200-450 °С, образует сначала перкарбид Fe_2C_9 , который при температуре свыше 400°С переходит в цементит Fe_3C со значительным увеличением объема. Само металлическое железо бывает в нескольких формах, существенно отличающихся друг от друга по удельному объему. Многие металлурги считают, что любое соединение железа, присутствующее в огнеупорах, в восстановительной среде может явиться причиной начала их разрушения. Однако такое категорическое заключение нельзя считать доказанным; взаимодействие оксидов железа с газовой средой зависит от

прочности, газопроницаемости огнеупора и состава газовой среды. В среде СО диоксид, содержащий 3% металлического железа, разрушается катастрофически, а тот же диоксид в водородной среде продолжительное время не разрушается» [52].

Изучая проблемы износа огнеупоров, можно отметить что в данном сегменте имеет не мало важную роль каталитическое воздействие футеровочных материалов на окислительно-восстановительные процессы в газовой среде. Такую проблему можно рассмотреть на воздействии разложения метана. Обычно он присутствует в составе в небольших объемах до 10%, но скорость разложения при увеличении температуры значительно возрастает. Особенно это видно при температуре от 1000 °С. Исходя из этого, образуемый сажистый углерод выделяемый при данных обстоятельствах, наносит ущерб на стойкость огнеупорным материалам.

При закалке изделий из инструментальной стали на некоторых предприятиях используются соляные ванны. Даная процедура предназначена для разуглеоживания. Соляные ванны представляют собой неглубокую емкость с футеровкой днища и стенок из штучных огнеупорных материалов, для расплава применяемых солей. По этому, актуальной проблемой является долговечность огнеупоров находящихся в контакте с щелочесодержащими компонентами. Главной причиной разрушения огнеупорных материалов служит их прямое химическое воздействие и коррозии при эксплуатации электролизеров.

«Химическое воздействие жидких инородных соединений в совокупности с термическими и механическими нагрузками является определяющим фактором коррозии огнеупорных материалов, особенно применяющихся в конструкциях соляных ванн» [52].

Продукты имеющие прямой контакт с поверхностями огнеупоров, обычно имеют высоковязкую или твержую массу, вследствие чего происходит процесс при котором последующие реакции с огнеупорными материалами влияют не так значительно, так как нанесенный состав

защищает футеровку от прямого контакта с щелочью. Данная защита недолговечна, и имеет свойство отслаивания при перепадах температуры.

При образовании защитного слоя можно заметить растворение составов входящих в огнеупоры, и полное отсутствие продуктов вступающих в реакцию. Процесс однородности растворения, достигается путем сбалансированной среды расплава контактирующего с огнеупорными материалами и это ведет к ускоренному процессу износа футеровки.

Любое изменение показателей и технологических процессов сильно влияет на характер коррозионного процесса. «Так, например, изменении размеров зерна или, иными словами, величины поверхности взаимодействия, существенно изменяет скорость растворения огнеупорного материала в расплаве. В этом случае решающее воздействие на течение реакции оказывают энергия активации процесса на поверхности кристаллической фазы и подвижность ионов в жидкой фазе» [52]. Учитывая это, можно смело сказать, что для долговечности и сохранения свойств огнеупоров, необходимо серьезно подойти к вопросу выбора формы, плотности, размеров зерен и пор в материале. Нужно отметить, что в данной фазе большому износу подвергаются слабосвязанные и мелкозернистые материалы.

Исследования В.Л. Балкевича при которых испытывались несколько экземпляров керамических материалов в электролите при температуре 700-800°С, с частичным погружением, показали, что главным фактором является пористость огнеупорного материала при его пропитке электролитом. Самыми устойчивыми в эксперименте были экземпляры из хромомagneзитового и магнезитового состава, в них не было следов уязвимости.

«Наиболее устойчивыми в условиях электролиза металлического натрия являются плотные материалы основного типа (магнезит, хромомagneзит, форстерит), менее устойчивыми – кислые (динас, отчасти шамот) или нейтральные (глиноземистые)» [52].

Есть еще один фактор прямого влияния коррозии на огнеупоры, а именно контакт с расплавом солей галогенидов. Оно имеет свойство вертикальной ячеистой коррозии. Данный процесс происходит при хаотичном движении расплава.

«На основании положений Роучка и Майдиц коррозия огнеупорных материалов в контакте с расплавами – галогенидами охватывает следующие процессы и стадии:

- Инфильтрация расплава и растворение огнеупорного материала вследствие диффузии под действием электрохимического потенциала;
- Коррозию путем инвекции газовых пузырей в граничном слое и на уровне зеркала расплава под действием атмосферы теплового агрегата;
- Усиление коррозионного процесса вследствие дополнительного и, зачастую, эродирующего действия потоков расплавов в соляных ваннах» [52].

В металлургии, в частности связанной с алюминием, для футеровки используется не большой список из огнеупорных материалов. В частности широкоиспользуемыми материалами выступают шамотные изделия.

Шамотные изделия являются основным видом огнеупорных материалов используемые в алюминиевой металлургии, но с учетом реальных требований к качеству продукции, данный материал к использованию не желателен. Это обусловлено тем, что расплав металла вплотную контактирует с шамотным огнеупором, что в последствии ведет к загрязнению продукции в виде алюминия. Связанно это с тем, что во время плавки, происходит смешение металла и минералов футеровки в которой присутствуют металлический кремний и корунд.

Для обеспечения экономии сплава алюминия, зарекомендованы корундовые огнеупоры. Это связано с тем, что при пропитке огнеупорных материалов из корунда с расплавом алюминия, потери в 10 раз меньше чем при использовании шамотных материалов.

Согласно технологиям, применяемым на производствах металлургии алюминия, расплавленный металл храниться в емкостях до его востребования. При необходимости использования расплава, его перемещают по желобам, в следствии чего в них образуется настыль. Ее образованию способствует теплопередача футеровки, в связи с чем происходит охлаждение и последующее твердение металла сцепившегося с футеровкой. Удаление настыли всегда приводит к большому урону для футеровки.

По практике производств, самым эффективным материалом для футеровки желобов, является высокоглиноземистые огнеупорные материалы. Данный выбор является обоснованным, так как именно эти огнеупоры менее подвержены заростанию шлаками и металлами.

Ведется колоссальная работа по внедрению новых материалов, основными качествами которых являются низкая смачиваемость расплавом и их взаимодействие между собой. Предложенными материалами уже выступают такие материалы как карбид, стекло кварцевое. Данные материалы имеют ряд преимуществ и к основным относятся: отсутствие пористости, термическая стойкость и низкая теплопроводность.

Так же большую популярность и значимость в производствах имеют покрытия и обмазки. Это обособленно тем, что данные обмазки экономически эффективны, а так же упрощают технологические процессы в производстве.

Данные материалы помогают повысить стойкость футеровки как монолитных так и изготовленных из штучных материалов. Существует не мало составов покрытий и все они предназначены для разных операций в производстве. Использование таких материалов имеет ряд преимуществ, имеет химическую и механическую стойкость, идеальную теплопроводность, что позволяет не разогревать ее перед тем как по ней будет литься расплав.

1.2 Жаростойкие бетоны, набивные массы и возможности их использования в тепловых агрегатах с различными агрессивными средами.

Стандарты к качеству и высокая конкурентоспособность с зарубежными аналогами огнеупорных материалов подводят нас к тому, что перед нами стоят задачи и ряд проблем с которыми встретилась промышленность в Российской Федерации. Стремительное развитие цветной и черной металлургии, химической, нефтехимической промышленности, промышленности строительных материалов, машиностроения и других отраслей производств работают используя материалы выдерживающие высокие температуры. Производство огнеупорных материалов занимает важную нишу, обеспечивая непрерывное производство, технический прогресс и быстрые темпы развития многих секторов Российского производства.

Реальный уровень и темп производства огнеупорных материалов, не соответствует возросшей потребности их в промышленном производстве. Это приводит к сдерживанию развития, снижению эффективности народного хозяйства.

В течение последних пятнадцати лет большую популярность среди футеровочных материалов приобрел жаростойкий бетон. Благодаря его высоким характеристикам им заменяют большое количество штучных огнеупорных изделий. Данный вид материала сокращает время при строительстве, возведении и ремонте плавильных печей и агрегатов.

Жаростойкий бетон не поддается обжигу, что дает ряд преимуществ, а так же экономит энергозатраты на производство. Одним из важнейших преимуществ бетона над штучными футеровочными материалами является его стоимость. Так же можно отметить его удобство в монтаже и ремонте печей, крупные панели и блоки удобны и просты в применении и легкозаменяемы.

Материалы для изготовления жаростойкого бетона в основном используются из отходов местных производств. К таким материалам можно отнести продукты шлакообработки металлургических производств, высокоглиноземистые отходы цветной металлургии, отработанные катализаторы нефтехимии, золошлаковые материалы.

Применение производственных отходов, позволило получить цементы и другие материалы устойчивые к высокой температуре и других агрессивных средах. Одним из эффективных, считается катализатор отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201. Данный вид является отходом в одной из Тольяттинских промышленных площадках ООО «Тольяттикаучук».

Использование производственных отходов имеет положительный экономический эффект. Этот фактор обуславливается низкой ее стоимостью, а так же непрерывным безотходным производством.

С каждым годом, происходит рост объема производства неформованных огнеупорных материалов. Это показывает, что данный материал очень популярен, и имеет большие преимущества над штучными изделиями. Использование неформованного материала сокращает продолжительность возведения, строительства и ремонта плавильных печей.

«Неформованные огнеупоры (жаростойкие бетоны) являются одними из основных потребителей вторичных огнеупоров. В связи с уменьшением запасов высокосортного минерального сырья и увеличением его стоимости экономическая эффективность использования вторичных огнеупоров будет возрастать с каждым годом. Использование 1т шамотного лома сэкономит 1,5 т огнеупорной глины или каолина и 0,15 т условного топлива» [21].

«Экономический эффект от использования неформованных огнеупоров в ряде случаев может быть получен также за счет повышения качества футеровки: снижение ее газопроницаемости, повышения термической стойкости и стойкости в контакте с агрессивными средами, а так же за счет большего межремонтного пробега монолитной футеровки» [21].

Не смотря на многочисленные преимущества, у данного материала существуют свои недостатки. К таким недостаткам в первую очередь можно причислить повышенную усадку, затруднительная работа при отрицательных температурах, чувствительность к твердегию и сушке.

К материалам неформованных огнеупоров, можно отнести все материалы имеющие высокую пластическую деформацию, и после укладки имеющие свои теплофизические и физико-механические свойства.

Данный материал представляет собой композит. Основные частицы которого склеены связкой. Каждый неформованный огнеупорный материал имеет свои технические характеристики которые определены качественными и количественным составом, технологией его производства , укладки, сушки, твердения.

«Максимальная температура применения наиболее распространенных шамотных бетонов на портландцементном вяжущем составляет 1200 °С. При использовании в качестве тонкомолотой добавки и заполнителя более высокоогнеупорных материалов типа хромомагнетита температура применения портландцементного бетона повышается до 1600 °С.» [9].

В основном для изготовления жаростойких бетонов применяют следующие вяжущие материалы:

-гидравлические – портландцемент, быстротвердеющий портландцемент, шлакопортландцемент, глиноземистый, высокоглиноземистый цементы,

-воздушные – жидкое стекло, периклазовый цемент и др.,

-химические связующие – силикат натрия, фосфатные и другие подобные соединения.

Портландцемент состоит из высокоосновных силикатов кальция, алюминатов кальция и четырехкальциевого алюмоферрита. В процессе гидратации клинкерных минералов портландцемента выделяется большое количество гидроксида кальция (до 15% по массе). При повышении

температуры гидроксид кальция распадается на оксид кальция и воду, что приводит к разрушению бетона. Для исключения данного процесса обязательными компонентами жаростойких бетонов при использовании портландцемента в качестве вяжущего являются минеральные тонкомолотые добавки и заполнители, обладающие необходимой огнеупорностью. В качестве тонкомолотых добавок используются шамот, вулканический пепел, зола-унос, гранулированный доменный шлак, молотое натриевое стекло, глиноземистый цемент и микрокремнезем, связывающие оксид кальция. Свойства портландцемента (сроки схватывания и твердения) зависят от его минералогического состава и тонкости помола. В результате чего для изготовления жаростойких бетонов более эффективно использовать быстротвердеющий портландцемент.

Глиноземистый и высокоглиноземистый цементы имеют уникальные свойства, «являются быстротвердеющими и высокопрочными гидравлическими вяжущими. Данные материалы состоят из низкоосновных алюминатов кальция. Глиноземистый цемент содержит оксидов алюминия в количестве около 50%, высокоглиноземистый – не менее 70%. При взаимодействии с водой данные вяжущие не образуют гидроксида кальция, которые снижают эксплуатационную стойкость жаростойкого бетона» [52]. Хорошая огнеупорность достигается содержанием в материале оксида алюминия, а вода в составе затвердевшего цементного камня выделяется постепенно, что препятствует нарушению структуры материала. Высокоглиноземистый цемент твердеет медленнее глиноземистого цемента, но при повышении температуры процесс твердения высокоглиноземистого камня ускоряется и за 7 – 10 часов может достичь распалубочной или даже эксплуатационной прочности.

«Физико-механические характеристики глиноземистого (высокоглиноземистого) цементного камня зависят от его первоначального водосодержания в большей мере, чем характеристики портландцементного камня. Незначительное увеличение содержания воды в цементном тесте

приводит к существенному снижению плотности и прочности цементного камня. В связи с этим наиболее актуальными представляются работы, целью которых является снижение начального водосодержания бетонов на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цементов при их постоянной или более высокой подвижности [52]. С этой целью в состав жаростойкого бетона вводятся суперпластификаторы.

Жидкое стекло – это раствор силиката натрия и калия. Данный материал твердеет путем обезвоживания или под действием инициаторов трещины. При нагреве плотных бетонов можно наблюдать образование пленки жидкого стекла на поверхности, что значительно затрудняет сушку бетона при дальнейшем твердении материала.

Под действием нагрузок бетоны и растворы, созданные на основе стекла, имеют способность к пластической деформации. Данный недостаток лечится путем сушки при температуре 120°C.

Жаростойкий бетон состоит в основном из заполнителей. При рассмотрении физико-механических свойств огнеупоров необходимо рассматривать не только свойства связки материала, но и его заполнителей.

Заполнители по свойствам различаются и делятся на две группы. К первой группе относятся заполнители, имеющие зернистую структуру, ко вторым - относятся волокнистые материалы.

Зернистые заполнители являются более распространенными, к их группе можно отнести материалы такие как корунд, шамот, магнезит, муллит. Они по своей характеристике относятся к прочным и плотным материалам. У волокнистых заполнителей наиболее популярными являются материалы такие как асбест, волокна муллито-кремнеземистые и базальтовые.

«Основными факторами, определяющими эффективность использования жаростойких бетонов, являются технологичность исходной бетонной смеси (удобоукладываемость, сроки схватывания, скорость набора прочности) и эксплуатационная стойкость затвердевшего бетона» [52].

При укладке бетонной смеси в опалубку, есть необходимость в подвижности бетонной смеси. Даная процедура в большинстве своих случаев достигается путем добавления большего количества воды, при этом свойства самого бетона меняются в худшую сторону. Одними из главных причин ухудшения физико-механических свойств, служит снижение прочности и плотности материала, уменьшается коррозионная стойкость и увеличивается усадка бетона.

Наиболее универсальным методом увеличения подвижности бетона, является включение в состав бетона добавок и веществ относящихся к разряду пластификаторов и суперпластификаторов. При добавке данных веществ в состав бетонной смеси в процентном соотношении 0,1/100 от массы состава, позволяют увеличить подвижность бетона в 2 раза. При этом использование пластификатора позволяет уменьшить содержание воды в составе, что влечет за собой в конечном результате увеличение прочности и плотности бетона и снизить расход вяжущего. При снижении усадочных напряжений, так же увеличиваются эксплуатационные характеристики.

«Пластифицирующие добавки часто используются в сочетании с химическими добавками, которые являются регуляторами сроков схватывания и твердения бетонов. Для ускорения твердения бетонов на основе портландцемента, а в некоторых случаях и для снижения температуры замерзания бетона в зимнее время применяются хлористый кальций, нитрит-нитрат кальция, хлористый и серноокислый магний. Для замедления схватывания бетона, содержащего портландцемент, в него вводят фосфаты натрия, оксалаты и сахаристые вещества. Для ускорения схватывания и твердения бетона на глиноземистом цементе используются в небольшом количестве портландцемент, известь, хлористый натрий или в значительном количестве – хлористый кальций или магний. Введение небольшого количества хлористого кальция или магния, хлористого бора, буры, борной и винной кислот, сахара и ряда других веществ замедляет схватывание и трердение глиноземистого цемента.» [15].

Учитывая воздействия на огнеупорные материалы множества разных агрессивных сред, не существует универсального материала, который бы мог справиться с разными требованиями эксплуатации. В связи с этим каждый материал с его химико-минералогическим составом необходимо выбирать исходя из специфики фактора агрессии. Для этого необходимо знать технологические условия эксплуатации и свойства того или иного огнеупорного материала.

Создание огнеупоров включают в себя основные требования которые необходимо учесть, а именно: стоимость и доступность компонентов сырья, материалоемкость конструкции и теплотехническая эффективность. Именно при таком подходе к вопросу создания огнеупорного материала, можно достичь хороший экономический эффект.

1.3 Зарубежный опыт применения жаростойких бетонов в футеровочных работах

Во многих странах ведутся разработки новых огнеупорных материалов, а так же улучшение свойств существующих рабочих материалов.

«Например, в США и Японии, занимающих ведущие места по производству и применению огнеупорных бетонов и изделий из них объем выпуска составляет: более 50% и около 40% соответственно от общего производства всех видов огнеупоров». [52].

Украинские предприятия черной металлургии имели опыт создания уникальной компоновки футеровки на самых трудоемких местах. Одним из таких мест является надставка для приема плавки из стали. До нововведений, надставки футеровались обычным шамотным кирпичом, после чего было предложено использование жаростойкого бетона. В следствии конструкция была изменена и стала двухслойной, подробные свойства и составы приведены в таблице 1.2

Таблица 1.2 - Составы жаростойких бетонов, % (массовые доли)

Материал	Расход материала для бетонного состава	
	1	2
Шамот фракции 0,14-8 мм	62,25	62,8
Тонкомолотый дистен-силлиманитовый концентрат	18,5	-
Высокоглиноземистый мертель ВТ-2	-	20,2
Жидкое стекло с модулем 2,4-2,6 плотностью 1,32 г/см ³	17,1	15,2
Феррохромовый шлак	1,85	1,8

С целью улучшения теплоизолирующих способностей футеровки в состав бетона для изготовления постоянного слоя вводили до 5% (сверх 100%) вспученного перлитового песка.

Таблица 1.3 – Свойства жаростойких бетонов

Показатели	Составы бетона	
	1	2
Предел прочности при сжатии, МПа	21,8	19,8
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,97	1,98
Термическая стойкость (800°С – воздух), теплосмены	≥40	32
Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С		
4% сжатия	1270	1230
40%	1300	1250

После достигнутых новых результатов, на металлургическом предприятии Украины была построена и введена в эксплуатацию новая линия по производству футеровок прибыльных надставок. Хорошие показатели получились в экономическом эффекте, так как снизились высокие трудозатраты и повысилась долговечность надставок.

По мнению немецких специалистов, индустриализация строительства промышленных печей и агрегатов может быть обеспечена за счет заводского изготовления жаростойких бетонов.

Одной из важнейших задач Германской огнеупорной промышленности, является улучшение условий труда и повышение производительности путем применения жаростойких компонентов изготовленных из бетонов заводского изготовления используемых в тепловых агрегатах.

Огнеупорные бетонные элементы, выпускаемые на предприятиях огнеупорной промышленности, позволяют осуществить новый рывок в строительстве огнеупорных печей в отраслях металлургии, керамической и стекольной промышленности.

«Использование жаростойких бетонных элементов заводского изготовления в сочетании с набивными и пластическими массами, торкрет – и набрызг бетонами гарантирует производителям высокую эффективность их применения» [52].

Огнеупорные бетоны обладают меньшей истираемостью по отношению к обычным штучным огнеупорным материалам, в следствии чего срок эксплуатации повышается в 2-3 раза. Это преимущество дает возможность максимально увеличить выпуск продукции.

По такому примеру пошло металлургическое предприятие в г. Гредиц. Данный прокатный завод отказался от штучных изделий и перешел на использование жаростойкого бетона (ЖБ-13), в результате межремонтный срок был максимально увеличен, что дало возможность повысить увеличить производство продукции. Период ремонта был сокращен на 40%, расход материала составила 4,5 тонн на печь. В качестве вяжущих средств был применен портландцемент, жидкое стекло и глинозем.

«Промышленный опыт показывает, что при сооружении металлургических печей из жаростойких бетонных элементов заводского изготовления срок их возведения сокращается более чем в 4-5 раз. Это подтверждает высокую экономическую эффективность жаростойкого бетона» [52].

В Германии уже долгое время используют крупноразмерные блоки из жаростойкого бетона в тоннельных печах. Тепловые агрегаты возводятся из

многослойных конструкций. Данные печи разогреваются до 900°C, и конструкция печи уникальна, так как стеновые панели стыкуются с плитами покрытия. В панели покрытия устраиваются плиты воздухо-охлаждаемые.

«По данным германских специалистов [16] применение таких печей позволило:

- Снизить толщину элементов до 35%;
- Сократить сроки строительства печей на 40%;
- Снизить стоимость строительных работ на 15%;
- Сэкономить при эксплуатации до 5% энергии;
- Повысить долговечность конструкции и снизить затраты на ремонтные работы по сравнению с традиционными конструкциями» [52].

Данные конструкции в Германии работают на всей территории страны, и поставляются в другие страны.

Вязущими средствами в данной конструкции применяется портландцемент с добавлением тонкомолотых добавок, в зависимости от температурного режима.

«В Польше в металлургической промышленности (в подах нагревательных печей) при температуре до 1400°C применяется бетон на основе вяжущего, содержащего более 40% Al_2O_3 . В качестве заполнителей используются зерна размолотой обожженной специальной глины диаметром более 2 мм. Эти бетоны более близки к огнеупорным пластичным массам, так как изготовленные из них крупногабаритные блоки перед укладкой в тепловые агрегаты сушат и обжигают» [52].

«Во Франции фирма «Prost» использует новые литые массы, которые принадлежат к группе огнеупорных бетонов гидравлического твердения, доставляемых к потреблению в виде готовых сухих смесей» [52].

Болгария славится большими запасами перлита, в связи с чем его хорошо применяют в производстве огнеупорных бетонов. Материалы изготавливаются из перлита в гранулах и боя обычного кирпича. В качестве

вяжущего так же используется портландцемент. Состав перлитбетона указан в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Примерный состав жаростойких перлитбетонов, изготавливаемых в Болгарии.

Материал	Марка перлитбетона				
	35	50	75	100	125
Цемент, кг на 1 м ³ бетона	260	300	340	370	400
Тонкомолотая добавка в % от массы цемента	30-80	30-80	30-80	30-80	30-80
Перлит, м ³ на 1 м ³ бетона	1,3	1,25	1,2	1,15	1,1

Характеристики перлитбетона по прочности показывают, что данный материал можно использовать при температуре до 650°С.

Подводя итоги по зарубежному опыту использования огнеупорных материалов можно сделать следующие выводы:

1. Конструкции из огнеупорных бетонов имеют хороший экономический эффект по сравнению с штучными огнеупорами и широко распространены в многих странах Европы.
2. Технология футеровочных работ усовершенствована с использованием и применением сборного бетона, пластических и набивных масс.
3. Вышеуказанные данные позволяют отметить, что в европейских странах широко используются бетоны на химических, гидравлических и воздушно-твердеющих вяжущих.

1.4 Вывод

Приведенный литературный обзор показывает нам, что в настоящее время производства весьма мало используют и применяют отходы промышленности. Данные отходы в своем большинстве представляют шлаки с большим содержанием Al_2O_3 . С развитием существующих производств и

открытий новых, происходит увеличение разновидностей новых отходов. «Негативным следствием интенсивной хозяйственной деятельности человека в век научно-технической революции явилось накапливание большого количества отходов. Только в нашей стране ежегодно образуется около 5 миллиардов тонн отходов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду» [23]. «Особенно трудное положение сложилось с утилизацией «мокрых» отходов – осадков (шламов), образование которых в процессе очистки промышленных стоков характеризует основной процесс как незавершенный и несовершенный» [52]. К такому примеру можно отнести алюмохромистые и глинноземсодержащие отходы металлургической, химической, горнорудной промышленности.

На основании этого, хорошим предложением было бы целесообразное использование отходов для создания огнеупорных материалов с содержанием корректирующих добавок из глиноземсодержащих шламов.

В результате анализа литературных источников, было выявлено, что для снижения стоимости футеровочных материалов и огнеупорного бетона, возможно путем замены структуры огнеупора из чистых оксидов на отходы промышленности. Так же установлено, что огнеупорные композиты из муллитовой и корундовой керамики обладают повышенным электросопротивлением, что является показателем долговечности. Данные обстоятельства позволяют выдвинуть гипотезу о том, что электропроводность может быть основным критерием долговечности при использовании тугоплавких отходов.

В следствии изучения литературных источников, сформулирована цель работы: разработка эффективных жаростойких бетонов для изготовления рабочей части футеровки промышленных плавильных, нагревательных и термических печей с агрессивной средой, обладающих высокой термостойкостью и повышенной химической сопротивляемостью к действию агрессивных сред (расплавов, газов-восстановителей и др.).

2 Характеристика исходных материалов

2.1 Характеристика исходных материалов

Для изготовления жаростойкого бетона в качестве вяжущих были применены портландцемент, шлакопортландцемент и глиноземистый цемент. При выборе данного материала были учтены их физико-механические свойства.

Портландцемент соответствует требованиям ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия» и ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия».

Характеристика минералогического состава портландцемента согласно сертификата, выданного Жигулевским цементным заводом выглядит следующим образом: C_3A – 4,69; C_3S – 62,02; C_4AF – 11,82; C_2S – 10,22. Указанные данные в таблице 2.1 и 2.2, свидетельствуют, что портландцемент и глиноземистый цемент соответствуют всем требованиям, предъявляемых к вяжущим компонентам для жаростойкого бетона.

Таблица 2.1 - Химический состав портландцемента и глиноземистого цемента

Тип вяжущего	Содержание оксидов в процентном соотношении						
	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Σ
Глиноземистый цемент	40,9	51,7	0,87	3,65	2,3	0,4	99,82
Портландцемент	64,5	4,2	1,9	21,1	3,7	2,4	97,8

Использование технического глинозема Г-00 согласно ГОСТ 6912-74, огнеупорной глины ЛТ-3 согласно ТУ-14-8-152-75, отработанного алюмохромового катализатора ИМ-2201 и глиноземсодержащих шламов использовались для получения необходимых химических связей (жидкое

стекло, ортофосфорная кислота, силикат-глыба), а также смешанных жаростойких связующих.

Таблица 2.2 - Свойства портландцемента и глиноземистого цемента

Свойства	Показатель свойств	
	Портландцемент	Глиноземистый цемент
Удельная поверхность, см ² /г	2588	3115
Активность:		
-Предел прочности при сжатии, Мпа	41,6	42,3
-Предел прочности при изгибе, Мпа	5,03	5,75
Сроки схватывания:		
-начало, мин.	186	56
-конец, мин.	260	215

Жидкое стекло, используемое в виде добавки к цементу при изготовлении жаростойкого бетона, должно отвечать требованиям ГОСТ 13078 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия». Такое стекло было получено на ЗАО «Балашейского производственного комбината». Данный материал можно применять в виде вяжущего в составе жаростойкого бетона.

Исходными материалами для получения жаростойкого бетона были выбраны шамотный песок и щебень из огнеупорного лома, взятого с предприятия ООО «Самарский Стройфарфор», кермзитовый песок ООО ПКФ «Спутник», керамзитовый гравий ООО «Легкий керамзит» и огнеупорная глина Латнеского месторождения.

Также в качестве заполнителей были использованы шамотный песок и щебень, керамзитовый гравий М400 и песок М700. Данные материалы получены путем дробления исходных материалов, с получением заполнителей необходимого качества для легких бетонов. Заполнители были выбраны согласно своих физико-технических свойств отвечающих, требованиям ГОСТ 32496-2013 «Заполнители пористые для легких бетонов. Технические условия», а так же были подобраны согласно ГОСТ 23037-99 «Заполнители огнеупорные. Технические условия».

В качестве модифицирующих добавок из глиноземистых отходов, рассматриваемых в данной работе, применялись такие материалы как алюмокальциевые и алюминатные шламы. В таблице 2.3 представлен химический состав данных компонентов.

Таблица 2.3 - Химические составы огнеупорных тонкомолотых материалов

Добавка	Химический состав, масс %							
	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃
Шлам алюминатный	85-93	-	-	1,3÷4,0	1,6-2,49	0,8-1,50	0,6÷1,4	-
Шлам алюмокальциевый	50-57	-	0,4	0,4	34÷41	0-1	1-2	-
Шамот тонкомолотый	36-42	-	43÷49	2-3	2-3	0-1	0-1	0-0,4
Отработанный катализатор ИМ-2201	4,4	-	28,92	2,3	59,3	1,8	5,3	0,63

По мнению А.И. Хлыстова «шламы являются важнейшими компонентами вяжущих, а их состав зависит от условия образования. Алюмокальциевый шлам также образуется в химической промышленности, например, при очистке стоков производств этил- изопропилбензола от остаточного хлористого алюминия, используемого в техническом процессе как катализатор. Сточные воды в следствии гидролиза AlCl₃ носят кислый характер и нейтрализуются известковым молоком. Шламы алюминатные образуются в результате травления алюминиевых сплавов концентрированными растворами, состоящими из едкого натра с небольшим количеством специальных веществ. При воздействии щелочи на сплав (на его поверхности всегда присутствует пленка оксида Al₂O₃) слой оксида растворяется, образуя алюминаты, содержащие в составе анионы Na. Алюминий, лишенный защитной пленки, взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород» образующийся гидроксид алюминия реагирует с избытком

щелочи. В результате в растворе образуется тетрагидраксоалюминат натрия, осаждающийся на дне ванны. Это и есть алюминатный шлам.» [52].

Тонкомолотые добавки были выбраны из промышленных отходов. Так же были взаимодействованы шлаки и огнеупорный лом путем их измельчения, до необходимой тонкости помола. Известно, что «пригодность шлаков и шламов для использования их в качестве компонентов вяжущего на жидком стекле оценивают по модулю основности. Согласно данной оценки модуль основности алюмокальциевого шлама составляет от 0,51 до 0,67 и относится к ультракислым, а фосфорного шлама от 1,52 до 1,78 и относится к основным по величине модуля» [52].

Прочность жаростойких вяжущих после воздействия на них высоких температур в основном зависит от активности цемента. Так же на прочность влияют добавки, плотность и содержание жидкого стекла. С целью определения оптимального состава вяжущих, изготавливаются образцы-кубы 50x50x50 мм согласно ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема». Все компоненты жаростойкого бетона используются в % соотношении от массы друг друга. Тонкомолотые добавки алюмохромового катализатора ИМ-2201 и шламы алюминатные добавляются в процентах от основной массы образца-куба. Количество жидкого стекла определено от массы вышеуказанных добавок. Следующим этапом после отверждения образцов была их сушка согласно требованиям ГОСТ 310.3-76 и ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». Далее образцы испытывались согласно методике испытанной по ГОСТ 20910-2019 «Бетоны жаростойкие. Метод определения температур, соответствующих 4 и 40%-ной деформациям под нагрузкой». Вяжущее на жидком стекле и его персональные характеристики определялись согласно ранее установленным достаточным количеством добавки.

Основные свойства и свойства бетонной смеси устанавливали согласно требованиям технологий изготовления жаростойких бетонов, а термическая стойкость была определена согласно ГОСТ 20910-2019.

2.2 Методы испытаний

Изготовленные ранее образцы изделий с добавлением отходов промышленности, а именно железосодержащих и глиноземсодержащих отходов, были изучены по своему составу и характеристикам. Исследования проводились путем химического, дифференциально-термического и рентгенографического анализа.

Путем химического анализа был выявлен полный состав материала. Все исследования проходили по стандартным методам, но в отдельных случаях методы усовершенствовались согласно требуемых задач исследований.

При дифференциально-термическом анализе производилась фиксация изменений веса образца на определенной отметке температуры. Данным анализом регистрируются все изменения происходящие у образца в тепловом и весовом эквиваленте.

«Рентгенометрические исследования проводились на дифрактомере УРС-50ИМ по общепринятой методике». «В качестве счетчика применялась камера Гейгера-Мюллера с трубкой БСВ-6. Условия съемки: излучение Си-К α , фильтр никелевый, напряжение на трубке 32 кВ, сила анодного тока 10 ма, скорость вращения счетчика 1°С/мин, скорость вращения образца вокруг нормали к его плоскости 40 об/мин. Ширина первой ограничивающей щели 1 мм, ширина счетчика составляла 0,25-0,5 мм, высота 8-12 мм. Высота освещенной части образца – 20 мм. Для испытаний материал растирали до прохождения через сито 1000 отв/см². Расшифровка производилась по таблицам» [52].

Основными материалами в качестве заполнителей использовались шамотный щебень и песок, производимые предприятием ООО «Самарский Стройфорфор», керамзитовый песок и гравий полученный с предприятия «ОАО Керамзит» г. Самара. Из промышленных отходов были рассмотрены такие материалы как отработанный катализатор ИМ-2201 с ООО «Тольяттикаучук».

Данные материалы были выбраны с учетом их характеристик и свойств. В качестве связующего с использованием химических связей использован отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201, а заполнителями для бетона и раствора применен керамзитовый гравий и песок, шамотный песок и щебень. Данные материалы соответствовали нормам ГОСТ 23037-99.

Для получения безусадочной жаростойкой композиции в состав добавлены опилки алюминиевые фракции 0,1-0,5 мм. Отвердителем выступал глиноземистый цемент с алюмокальциевым шлаком и фосфорный шлак.

Основной добавкой жаростойкой композиции выступает отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201. Данный материал является отходом нефтехимической промышленности и представляет собой тонкодисперсный порошок. Отработанный алюмохромовый катализатор по химическому составу относится к высокоглиноземистым полиминеральным материалам в состав которого входят оксид хрома и оксид алюминия с добавками других оксидов в незначительном количестве.

Из модифицирующих добавок применялись такие материалы как алюмокальциевые и алюминатные шламы. В таблице 2.4 представлен химический анализ данных компонентов.

Указанные в таблице материалы являются одними из важнейших компонентов рассматриваемых вяжущих. Состав данных компонентов зависит от условий образования, а значит необходимо рассмотреть природу их происхождения.

Таблица 2.4 - Химический состав огнеупорных тонкомолотых материалов

Добавка	Химический состав, масс %							
	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃
Шлам алюминатный	85-93	-	-	1,3÷4,0	1,6-2,49	0,8-1,50	0,6÷1,4	-
Шлам алюмокальциевый	50-57	-	0,4	0,4	34÷41	0-1	1-2	-
Шамот тонкомолотый	36-42	-	43÷49	2-3	2-3	0-1	0-1	0-0,4
Отработанный катализатор ИМ- 2201	4,4	-	28,92	2,3	59,3	1,8	5,3	0,63

Алюминатные шламы являются результатом травления алюминиевого сплава с растровами в конечном итоге приводящего к образованию тетрагидраксоалюмината натрия осаждающейся на дне ванны.

Алюмокальциевые шламы образуются в промышленности путем очистки стоков от хлористого алюминия, который используется в качестве катализатора. После очистки сточная вода нейтрализуется с известковым молоком и это способствует образованию данного материала.

С целью определения оптимального состава вяжущих, изготавливаются образцы-кубы 50x50x50 мм согласно ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема». Все компоненты жаростойкого бетона используются в % соотношении от массы друг друга.

3 Принципы повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов

3.1 Основные критерии оценки долговечности огнеупорных футеровочных материалов

Основные характеристики тепловых агрегатов зависят от долговечности, качества и экономичности исходных материалов. Данные факторы могут быть достигнуты при правильном подборе материала для отдельных ее частей: каркасов, борова, фундамента и прочих узлов.

Функции футеровки позволяют отделять реакционное пространство от внешней среды. Поверхность, находящаяся внутри футеровки, активно участвует во внутренних и внешних процессах теплообмена. Для устранения подобных влияний для футеровки выбирают подходящий материал, обеспечивающий тепловое сопротивление.

«Печь представляет собой высокотемпературный реактор, где проводятся различные физические и химико-технологические процессы при нормальных и высоких давлениях, на которые оказывает химическое воздействие материал футеровки. Химические реакции, протекающие в печах при высокой температуре и давлении, являются основными чертами, по которым промышленные печи отличаются от простых топков.» [16].

Учитывая это, важным фактором является правильный подбор материала футеровки для бесперебойной и продолжительной работы.

«Присутствие жидкой фазы в печах (руднометрических, карбидных, тамбурных и др.) увеличивает участие футеровки в технологическом процессе, так как жидкая фаза тесно контактирует с футеровкой. Чем агрессивнее свойства жидкой фазы, тем большее участие футеровки в технологическом процессе.» [16].

Футеровка должна отвечать многим параметрам, так как этот элемент является одним из основных в тепловом агрегате. К таким параметрам можно отнести следующие свойства:

- сопротивление деформации – отвечает за прочность футеровки;
- термическая устойчивость – сопротивление постоянных и переменных температурных нагрузок;
- химическая стойкость – сопротивление химическим агрессивным средам;
- механическая стойкость – воздействие материалов проходящих через печь.

Для повышения вышеуказанных свойств, применяется введение тугоплавких соединений в огнеупорные материалы путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Таким образом получают изделия с огнеупорностью до 1900 °С и пористостью в размере 30-40%. Данное направление позволило наносить огнеупорные покрытия на сложные по своей форме материалы, а также изготавливать из композиционных материалов пористые плиты.

Наиболее частый материал используемый в футеровках является шамот. Данный материал подразделяется на классы при шамотной кладке:

- кирпич класса А используется в температурном режиме при 1300-1400 °С;
- кирпич класса Б используется в температурном режиме при 1250-1300 °С;
- кирпич класса В используется в температурном режиме при 1200-1250 °С;

В рабочем процессе, футеровочные материалы находятся под воздействием химических реакций, данный процесс в основном преобладает в жидкой фазе. Исследователи из Екатеринбурга установили, что «кинетика этого процесса при данных химических свойствах огнеупора и жидкой фазы

и температурах эксплуатации определяется структурой огнеупорного материала, размером и характером распределения пор в изделиях. Помимо структурного анализа авторами отмечается положительное влияние на химическую стойкость футеровок и наличие активных высокоогнеупорных материалов в капиллярах огнеупора, способность реагировать с проникающим расплавом с образованием тугоплавких соединений» [52].

Учитывая вышеизложенное, авторами была описана система создания буферной зоны в футеровочных изделиях, при которой попадание агрессивных сред сводится к минимуму.

«Сущность технологии производства огнеупорных защитных покрытий заключается в приготовлении смеси, ее увлажнении раствором связки (обычно используются водные растворы минеральных солей), нанесение увлажненной массы на защищаемую поверхность, сушку и инициирование процесса горения в смеси. Выбор связки предопределяет режимы сушки, характеристики формовки и свойства (прочность, пористость) конечных изделий». [19].

На данной технологии было выявлено множество составов позволяющим огнеупорам добавить долговечность путем повышения их основных свойств.

Исследователями было выявлено что при добавлении цирконийсодержащих и высокоглиноземистых компонентов можно увеличить срок эксплуатации плавильной печи. Это достигается из-за более устойчивого к химической среде данных материалов. Во многих металлургических производствах России данные материалы используются в тепловых агрегатах в качестве футеровки из-за их долговечности и химической стойкости.

Хорошие показатели получил новый корундсодержащий материал «Коралл-2», полученный в РХТУ им. Д.И. Менделеева. «Корундовая особоплотная керамика имеет следующие физико-механические показатели:

–истинная плотность – 4,02 г/см³;

- предел прочности при сжатии при нормальной температуре – 400 МПа, при температуре 100-300 °С;
- коэффициент термического расширения (ТКЛР) (20-1000 °С) – $8,1 \cdot 10^{-6}$;
- коэффициент теплопроводности λ (20 °С) – 28-35 Вт/м^{°К};
- Λ (200 °С) – 25-35 Вт/м^{°К};
- термическая стойкость – 300 водных теплосмен».

«У данного материала отмечаются высокие электроизоляционные свойства. Максимальное электросопротивление полученного материала достигало $\rho_0 \geq 10^{13}$ Ом · см». [52].

Кислородосодержащие огнеупоры устойчивые к химической среде можно расположить в следующем порядке: (корундовые; мулиткорундовые; муллитовые; мулитокремнеземистые; алюмосиликатные). Исходя из этой информации, с целью возможности получения бетона с повышенной химической стойкостью и термостойкостью, был проведен теплофизический анализ.

Данный анализ проводился исходя из следующей информации:

- Муллит – данный материал способен повысить термостойкость огнеупоров и улучшить баланс глиноземсодержащих огнеупорных материалов. Муллитовые огнеупорные материалы известны тем, что их химическая стойкость наиболее велика по сравнению с прочими материалами.
- Корунд – самый распространенный глиноземсодержащий компонент устойчивый в условиях агрессивных сред. Данный материал дает возможность увеличить основные свойства огнеупорного материала.
- Силлиманит – является одним из основных компонентов всех алюмосиликатных и глиноземсодержащих огнеупорных материалов.

В результате полученных сведений в ходе анализа, были разработаны принципы создания безобжиговых материалов с повышенным сроком

службы. Точкой опоры от которого проводился анализ, были экспериментальные образцы самого распространенного шамотного кирпича применяемого во многих сферах промышленного производства.

При химическом воздействии на огнеупоры существует множество различных сред, оказывающих влияние на огнеупорный материал. К таким средам можно отнести окислительные, восстановительные и нейтральные. Что касается физических состояний, то они распределяются на газообразные, жидкие и твердые. Данные воздействия можно обозначить путем распределения агрессивности по степени «К»:

$$K=1/t, \quad (3.1)$$

t – срок службы шамотного огнеупорного материала в агрессивной среде;

K – измеряется в положении от 0 до 1.

Рассмотрим в таблице 3.1 степень агрессивности различных сред на шамотный материал.

Таблица 3.1 - Значения степени агрессивности «К» в разных тепловых агрегатах

№ п/п	Вид агрессивной среды	«К»	Тепловые агрегаты и конкретные агрессоры влияющие на них
1	Твердая окислительная	0,3	Расплав окалины (печи нагревательные газосые)
2	Жидкая окислительная	0,27	Расплавы калия, бария и солей натрия (ванны соляные)
3	Жидкая восстановительная	0,32	Аллюминиевый расплав (печи плавильные)
4	Газовая восстановительная	1	Водород (печи водородные)
5	Газовая углесодержащая	0,67	Углерод, метан, эндогаз (печи цементации)

Стоит заметить, что химическое сопротивление и термическая стойкость также зависят и от электропроводности используемых материалов. Чем выше первоначальная электропроводность материала, тем лучше его стойкость. Это дает основание считать, что электропроводность является одним из важнейших факторов влияющих на физико-химический состав вяжущих и бетонов определяющих долговечность.

«Многолетний опыт эксплуатации керамических и бетонных футеровок показал, что к комплексу показателей долговечности наряду с термостойкостью и химическим сопротивлением обязательно следует отнести еще одну характеристику- электропроводность.» [52]. На рисунке 3.1 представлена схема влияния факторов, влияющих на долговечность огнеупорных материалов.

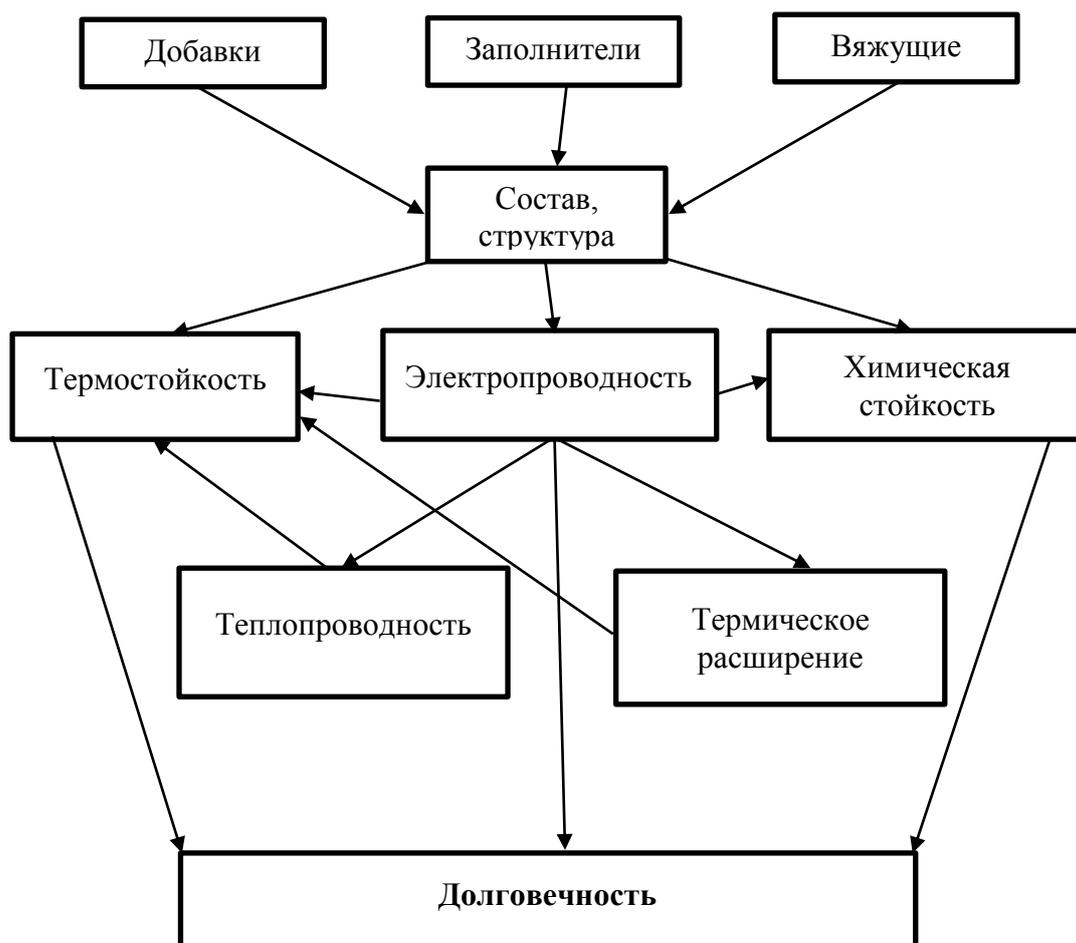


Рисунок 3.1 - Блок-схема зависимости факторов долговечности огнеупорных материалов

Известно, что при высоких температурах электропроводность в огнеупорах понижается, в следствии чего происходит разрушение материала со снижением химического и термического сопротивления в более ускоренных темпах. В процессе нагревания футеровки происходят электрофизические изменения путем начала движения частиц кристаллической решетки, при это более ярко выражено изменение в электропроводности. На основании этого можно считать, что электропроводность является одним из важнейших качеств определяющим долговечность материала.

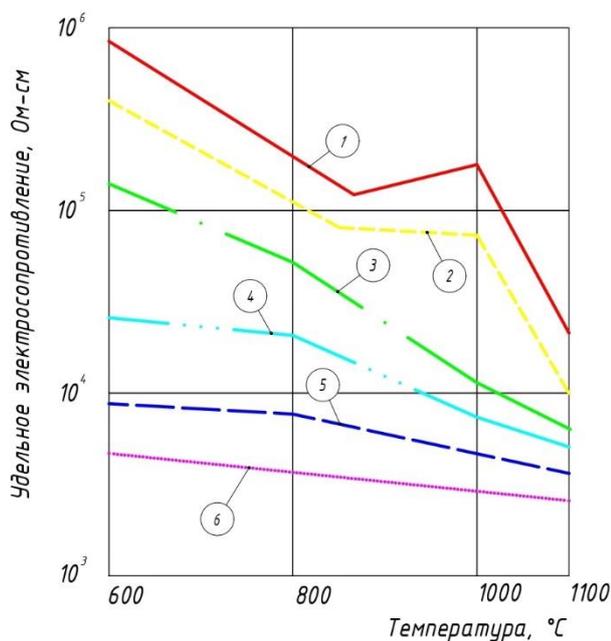


Рисунок 3.2 - Зависимость изменения электросопротивления цементного камня на основе различных жаростойких вяжущих от температуры:

- 1 – высокоглиноземистый цемент; 2 – алюмофосфатная связка;
- 3 – глиноземистый цемент; 4 – портландцемент с тонкомолотой добавкой; 5 – шлакопортландцемент; 6 – жидкое стекло

На рис 3.2. можно заметить, что электропроводность можно регулировать путем изменения фазовых и химических составов жаростойких композиций. На графике с наилучшим результатом показал себя состав высокоглиноземистого цемента с повышенным содержанием Al_2O_3 .

Многие высокотемпературные печи работают на сегодняшний день на штучных и фасонных огнеупорных материалах. Но использование данного вида огнеупоров не всегда целесообразно. Это связано с тем, что в отличие от вышеуказанных огнеупоров, у жаростойких бетонов нет необходимости в предварительном обжиге, данный процесс осуществляется при первой тепловой нагрузке уже в процессе производства. Они очень практичны, и имеют различную форму в виде крупных блоков или монолитных конструкций. Данный фактор влияет на экономичность, чем не может похвастаться штучный огнеупорный материал.

Определяющая долговечность в виде химической сопротивляемости и термостойкости жаростойких бетонов можно контролировать путем такой характеристики как электропроводность.

При разработке составов жаростойкого бетона, главным вопросом остается выбор оптимального сырья, (в том числе отходов промышленности), и его оптимальной дозировки. Так же необходимо учитывать и то, что электропроводность – это одна из важнейших составляющих в оптимизации вяжущих жаростойкого бетона, а так же главный критерий в его долговечности.

3.2 Оптимизация составов жаростойких бетонов на гидравлических вяжущих

3.2.1 Жаростойкие бетоны с тонкомолотыми минеральными добавками

Жаростойкие бетоны представляют собой состав из заполнителя и связки. Заполнителями в бетонах выступают продукты дробления тугоплавких, огнеупорных горных пород и бой огнеупорных материалов. В качестве связующего обычно применяют воздушное или гидравлическое вяжущее с добавлением минеральной тонкомолотой добавки.

Не смотря на вид заполнителей, при изготовлении жаростойкого бетона, его свойства обязаны выполнять следующие требования, а именно:

- компоненты бетона должны образовывать тугоплавкие соединения;
- минимизирование усадки бетона. Минимально возможное добавление в его состав вяжущих материалов в виде глины, цемента и пр.;
- зернистый состав смеси бетона должен быть с максимально плотной структурой;

Так же рассмотрим, какими свойствами необходимо обеспечить цементный камень после введения в него различных минеральных тонкомолотых добавок. К их требованиям относится:

- связка свободного оксида кальция с последующим устранением его гашения;
- сопротивление к воздействию высоких температур;
- максимальное устранение снижения активности портландцемента;
- повышение огнеупорных свойств портландцемента;
- минимизировать усадку при нагревании гидратированного портландцемента.

Вещества содержащие в своем составе глинозем и кремнезем при воздействии высоких температур хорошо связывают свободный оксид кальция.

Так же известно, что при воздействии высоких температур наиболее устойчивым огнеупорным материалом выступает обожженная огнеупорная глина. Ниже в таблице 3.2. рассмотрено определение свободного СаО в цементном камне с добавкой тонкомолотого шамота.

Исходя из данных таблицы 3.2 можно отметить, что при добавлении тонкомолотого шамота есть положительные показатели в связывании свободного оксида кальция при нагреве.

Добавление в портландцемент добавок из трепела способствует хорошему связыванию свободного оксида кальция, но при этом образец

активно начинает терять свою прочность. Такая же ситуация обстоит при добавлении шамота.

Таблица 3.2 - Содержание свободного оксида кальция в зависимости от добавки тонкомолотого шамота и температуры нагрева.

Соотношение портландцемента и шамота	Содержание свободного оксида кальция в % от веса навески в зависимости от температуры нагрева в °С						
	100	200	400	600	800	1000	1200
80:20	13,0	13,2	13,5	12,0	10,5	4,0	4,0
70:30	10,5	10,2	10,0	9,5	9,2	3,9	2,0
60:40	10,5	10,2	9,0	9,0	8,0	3,2	1,0
50:50	10,1	9,1	7,9	7,0	6,1	2,0	1,0
40:60	7,8	7,0	6,0	7,5	6,0	2,0	0,5
30:70	6,5	6,0	5,5	6,5	4,0	1,5	0,0

При нагревании цементный камень меняет свои свойства в зависимости от некоторых факторов:

- вид тонкомолотой добавки;
- тонкость помола добавки;
- количество добавки;
- водоцементное соотношение.

С целью связывания свободного оксида кальция, в качестве тонкомолотых добавок, предпочтительнее всего применять вещества содержащие глинозем и кремнезем. К таким добавкам можно отнести: туф, трас, шлак, пемза, керамзит, диатомит, лесс.

На рисунке 3.3 приведены «кривые изменения прочности при сжатии цементного камня в зависимости от вида тонкомолотой добавки. Для сравнения приведена кривая изменения прочности образцов цементного камня из чистого портландцемента.» Для получения кривых были использованы данные испытаний, приведенных К.Д. Некрасовым, Э.Г. Оямаа и Г.Д. Салмановым [52].

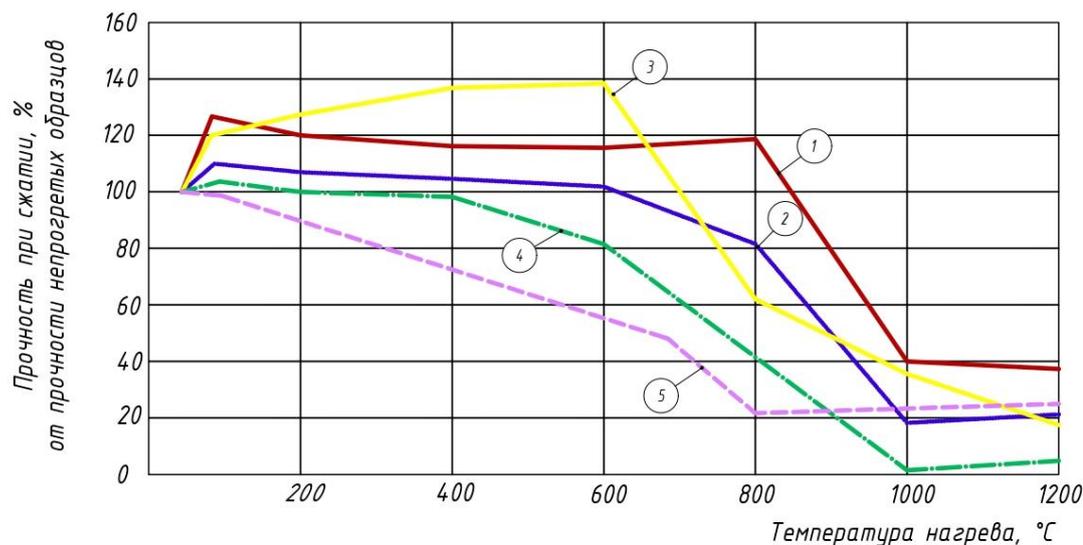


Рисунок 3.3 - Изменение прочности при сжатии цементного камня при нагревании в зависимости от вида тонкомолотой добавки (соотношение портландцемент: тонкомолотая добавка – 1 : 1 по весу для все составов, а для состава с хромитом 1 : 0,5): 1. – портландцемент с шамотом; 2. – с молотым кварцем; 3. – с молотым гранулированным шлаком; 4. – без добавок; 5. – с хромитом.

Сравнение кривых изменения прочности при сжатии цементного камня наглядно показывает, что изменение прочности образцов происходит при ее изменении вместе с нагреванием портландцемента. При введении добавок сброс прочности уменьшается.

Для производства жаростойкого бетона с добавлением тонкомолотых добавок, в некоторых случаях требуется дополнительная сушка и дробление исходного материала. В связи с этим происходит удорожание производства и стоимости строительных работ.

Для получения легких жаростойких растворов И.М. Овадовский установил, что в качестве тонкомолотой добавки могут быть использованы горные породы вулканического происхождения, как, например анийская пемза и арктический туф.

При применении вышеуказанным материалов в тонкопомолотом виде, придают цементному камню жароупорные свойства.

«Добавление к цементу тонкомолотого шамота для связывания свободного оксида кальция цементного камня и одновременно тонкомолотого хромомagnesита для повышения огнеупорных свойств привело к тому, что поверхность соприкосновения частичек свободного оксида кальция с зернами шамота значительно уменьшилась. Эффект действия тонкомолотого шамота как добавки, связывающей свободный оксид кальция и улучшающей жароупорные свойства цемента, стал почти незаметным.»

На основании вышеизложенного в данном разделе, можно установить следующее, что введение в портландцемент тонкомолотых добавок, не содержащих в себе компонентов глинозема и кремнезема, помогающих связывать свободный оксид кальция и повышать жароупорные свойства материала, приводит к сильному падению прочности бетона.

3.2.2 Жаростойкие бетоны на портландцементе, шлакопортландцементе, глиноземистом и высокоглиноземистом цементах

Одним из главных факторов получения жаростойкого цемента на портландцементе является обязательное наличие в нем тонкомолотых добавок с хорошим связыванием свободной извести. Свободная известь образуется при гидратации минералов портландцемента, а именно трехкальциевого силиката. Свободная известь при твердении гасится влагой воздуха, и это приводит к тому, что происходит нарушение структуры, повышение пористости и в конечном итоге это ведет к разрушению цементного камня.

Тонкомолотые добавки бывают разными, но основными выступают те, в которых содержатся оптимальное количество глинозема и кремнезема для взаимодействия с гидроксидом кальция. При добавлении таких активных тонкомолотых добавок происходит связывание гидроксида кальция. При данной реакции образуются совсем новые соединения - силикаты и алюминаты, устойчивые к высоким температурам. Так же это способствует

тому, что при охлаждении бетона, в нем не будет гаситься свободная известь влажным воздухом. Основными материалами, выступающими в качестве тонкомолотых добавок, являются хромит, шамот и пемза.

Для приготовления бетона на портландцементе, как уже ранее было рассмотрено, необходимо минимизировать в составе количество воды. При нагревании прочность таких бетонов сильно снижается, это связано с тем, что происходит гидратация гидроалюминатов и гидросиликатов. Данный процесс завершается на стадии нагрева бетона в 800 °С. Бетонная смесь должна быть удобоукладываемой, без раковин и пустот даже с минимальным количеством воды. Для этого в основном используют тяжелые марки бетонов 100-500.

«Составы на портландцементях можно рассчитывать по любой методике применяемой для обычных бетонов. Остаточная прочность бетонов изменяется от 30 до 40 %, а температура применения от 700 до 1700°С.»

Одним из главных критериев для твердения бетонов на портландцементе, является его хранение при температуре воздуха 15°С. Временной цикл изготовления материала можно изменить путем тепловой обработки.

Следует отметить, что процесс первого нагрева и сушки жаростойкого бетона выступают наравне с процессом первоначального электросопротивления влияющего на долговечность материала. Приведенные выше процессы необходимы для удаления из жаростойкого бетона лишней воды в кратчайший срок и с сохранением его основных функций. После данных процедур жаростойкий бетон приходит в форму, в которой будет находиться в течение всего срока эксплуатации печи. Следующий нагрев бетона будет не мало важным, при нем будут происходить сложные физико-химические процессы, в которых будут обезвоживаться кристаллогидраты находящиеся в твердом цементном камне. Следовательно на точке в 1000°С будут происходить процессы по разложению гидросиликатов и гидроалюминатов с выделением свободного оксида кальция, при этом

происходит реакция между активной тонкомолотой добавкой кремнезема и оксидом кальция. Данные процессы способствуют связыванию оксида кальция, что предотвращают его вредные свойства.

При всех своих преимуществах, бетоны на портландцементе имеют свои недостатки. К таким недостаткам можно отнести тот факт, что данный материал требует долгую выдержку во влажной среде. Данный срок в технологическом процессе занимает 7 суток. На основании этого, на производстве должны быть дополнительные формы для производства материала и площади для его хранения, что затрагивает проблему с задержкой готовой продукции. Следующим недостатком можно назвать взрывы бетона при нарушении режима сушки футеровки.

В связи с приведенной выше информацией можно сказать, что данный вид жаростойких бетонов целесообразно применять в качестве заливки фундаментов доменных печей, футеровки воздухонагревателей, отливки бортовых и дымоходных труб.

В отличие от бетонов на портландцементе бетоны из глиноземистого цемента не нуждаются в добавлении тонкомолотых добавок, из-за минералогического и химического состава глиноземистого цемента. Так же можно отметить что оксид кальция в свободном виде не выделяется при его гидратации. В связи с этим, для приготовления жаростойкого бетона на глиноземистом цементе, нет необходимости в добавлении активных тонкомолотых добавок для связывания свободной извести.

Процесс твердения бетона из глиноземистом цементе очень похож на процесс твердения бетона на портландцементе. Глиноземистый цемент является быстротвердеющим и очень прочным. Бетоны из такого цемента набирают за сутки порядка 70 % от своей прочности.

При внутренних физико-химических процессах в момент твердения бетон выделяет большое количество тепла. Данный процесс может привести к саморазогреву материала до 30°C, что может привести к ухудшению свойств прочности бетона. Для исключения нарушения свойств бетона

необходимо охлаждать бетон прохладной водой и защищать от солнечных лучей.

«Прочность бетона на глиноземистом цементе до обжига зависит от марки цемента, водоцементного отношения, качества уплотнения бетона, режима влажности обработки, зернового состава заполнителей и от содержания цемента в смеси».

Когда происходит нагревание глиноземистого цемента, то происходит дегидратация гидроалюминатов. При нагреве данного цемента до температуры в 1100°C он вступает в химическую реакцию с заполнителем, что ведет к изменению свойств и бетон характерен керамическому черепку.

Не сложная технология изготовления свойства быстрого твердения позволяют ускорить ремонт и строительство тепловых агрегатов работающих в температурном режиме от 700-1400°C.

Изготовление футеровки из данного вида бетона на глиноземистом цементе проводятся разными способами. Рассмотрим некоторые свойства и составы бетонов в таблице 3.3

Таблица 3.3 - Состав и свойства некоторых жаростойких бетонов на глиноземистом цементе.

Расход глиноземистого цемента кг/м ³	Мелкий и крупный заполнитель	Марка бетона / средняя плотность в сухом состоянии кг/м ³	Остаточная прочность бетона, % после обжига при 800 °С	Температура применения бетона, °С
400	Хромит 1100-1100	300/2700	30	1400
400	Шамот 750-650	250/1900	30	1300
370	Вермикулит-100 Керамзит М-400-280	35/800	40	1100
300	Перлит – 430 Вермикулит – 100	50/800 15/600	70 40	800 1100

Главным достоинством бетона на глиноземистом цементе является регуляция под нужную температуру огнеупорности связанную с количеством

глинозема находящегося в материале или заполнителе. Данный бетон более огнеупорен и значительно быстрее твердеет в сравнении с бетонами на портландцементе. Срок выдержки во влажной среде от трех суток.

Данный вид бетона широко распространен и применяется в промышленных производствах, как высокопрочный материал с повышенной устойчивостью к высокой температуре, коррозии, воздействию доменных шлаков. «Однако при работе в щелочной среде и высокой температуре возможны переходы корунда в β – глинозем, такой переход сопровождается растрескиванием материала».

Глиноземистый жаростойкий бетон производится в сборных и монолитных вариантах в таких промышленных производствах как машиностроение, химической и нефтеперерабатывающей индустрии, черной и цветной металлургии.

Что касается бетонов изготавливаемых на высокоглиноземистом цементе, то можно отметить, что они отличаются более высокой огнеупорностью и температурой применения в связи с высоким содержанием Al_2O_3 . Минимальный индекс содержания оксида алюминия в высокоглиноземистом цементе варьируется от 73%. Данный вид цемента состоит из соединений кальциевых алюминатов, что в свою очередь указывает на его высокие огнеупорные свойства.

В отличие от глиноземистого цемента нагревание при твердении выше $30^{\circ}C$ увеличивает прочность высокоглиноземистого цемента, но само нагревание происходит медленнее.

«Высокоглиноземистый цемент получают размалыванием из клинкера алюминатного состава $CA+CA_2$, полученного плавлением в электропечи или обжигом во вращающейся печи тщательно отдозированной шихты. В последние годы разработана технология получения высокоглиноземистого цемента из шлаков алюминотермического производства металлического хрома и ферротитана» [52].

Рассмотрим состав и свойства бетонов на высокоглиноземистом цементе, часто применяемых в производстве (таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Состав и свойства жаростойких бетонов на высокоглиноземистом цементе.

Расход глиноземистого цемента кг/м ³	Мелкий и крупный заполнитель	Марка бетона / средняя плотность в сухом состоянии кг/м ³	Остаточная прочность бетона, % после обжига при 800 °С	Температура применения бетона, °С
400	Корундовый 2200	400/2700	30	1700
400	Хромоглиноземистый шлак 2300	400/2800	30	1600
400	Шамот 750-650	300/1900	30	1400
400	Шлак углеродистый феррохрома 500-600	300/2140	50	1300

«На основе высокоглиноземистого цемента и пористых заполнителей разработана широкая гамма легких жаростойких бетонов с температурой применения 1000-1100°С (керамзит, перлит, вермикулит), 1200-1300°С (жаростойкий керамзит, огнеупорный аглопорит), 1400-1500°С (фосфатный заполнитель-фосфозит)». Для получения жаростойких ячеистых бетонов с плотностью 500-1200 кг/м³ и применением их при температурах от 1100 до 1400°С в состав глиноземистого и высокоглиноземистых цементов добавляют такой газообразователь как алюминиевая пудра.

Стоит отметить, что высокоглиноземистый цемент требует более длительной выдержки в 28 суток во влажной среде, и сушкой в течении 7 дней. За данный период прочность бетона составит 80 %.

Главным недостатком данного вида бетона можно отметить его дефицит от не налаженного массового производства, тем самым обосновывается его высокая стоимость на рынке.

Из-за своих уникальных свойств и устойчивости в восстановительной среде данный вид бетона на высокоглиноземистом цементе рекомендуется использовать в футеровках печей синтеза газообразного аммиака.

3.3 Влияние микронаполнителей микрокремнезема и метакаолина на прочностные характеристики жаростойкого бетона

Для производства жаростойких бетонов в качестве активной дисперсной добавки широко применяют микрокремнезем.

Микрокремнезем - высокорреакционная пуццолановая добавка, представляющая собой отход металлургического производства. Размер частиц микрокремнезема составляет 0,1 - 0,2 микрона, что примерно в пятьдесят раз меньше частиц летучей золы. Микрокремнезем вступает в реакцию с гидроксидом кальция, высокая тонкость и чистота материала способствует его быстрой и эффективной реакции.

Для улучшения свойств мелкозернистого бетона и уменьшения расхода вяжущего применяется микрокремнезем, с помощью которого можно уплотнить структуру бетона, взаимодействуя с гидроксидом кальция, и способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция, что позволяет получить бетоны высокой прочности. Кроме того, микрокремнезем увеличивает срок службы конструкций из бетона. Гранулометрический состав 0,1 микрона – это в 100 раз меньше среднего размера зерна цемента. В среднем водородный показатель водной взвеси микрокремнезема 7,74.

«Происходит увеличение водопотребности вяжущего по нормальной густоте с 25 до 29 % при введении микрокремнезема в портландцемент 10-30% от массы цемента. При этом для равнопластичных бетонных смесей ($OK=Const$) сокращается расход цемента до 30%, тогда как такое же количество МК в бетонной смеси того же состава, но при постоянном расходе цемента – увеличивает пластичность по ОК в 4 раза» [59].

Поверхность частиц микрокремнезема гладкая, сферической формы. Диоксид кремния в аморфной форме является основным компонентом отхода. Рассмотрим в таблице 2.6 химический состав микрокремнезема.

Таблица 3.6 – Химический состав микрокремнезема

Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	S
% по массе	90-92	0,68	0,69	0,85	1,1	0,61	1,23	0,98	0,26

«Микрокремнезем способствует уменьшению расхода цемента до 200 – 450 кг/м³, обладает высокой прочностью на сжатие 60 – 80 МПа и выше 80 МПа для мелкозернистых бетонов, повышает антикоррозионную стойкость, снижает водонепроницаемость на 50%, что повышает долговечность бетонов.

Как и все пуццолановые материалы, микрокремнезем вступает в реакцию с гидроксидом кальция Ca(OH)₂, освобождаемой при гидратации портландцемента для образования вяжущих соединений. Очень высокая чистота и мелкость МК способствует более эффективной и быстрой реакции. При надлежащем рассеивании тысячи реактивных сферических микрочастиц окружают каждое зерно цемента, уплотняя цементный раствор, заполняя пустоты прочными продуктами гидратации и улучшая сцепление с заполнителями. Степень пуццолановой активности зависит от содержания реактивного кремнезема, но на практике между двумя видами материала с высоким содержанием кремнезема существует довольно незначительное различие. МК может обеспечить прочность на сжатие, намного превышающую прочность обычных бетонов, и здесь ограничивающим фактором является только прочность заполнителя» [36].

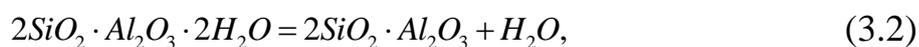
«Эффект заполнения пор, создаваемый пуццолановыми сферическими микрочастицами, способствует значительному уменьшению капиллярной пористости и проницаемости бетона. Фактически непроницаемый бетон можно получить при умеренном содержании МК и сравнительно низком содержании обычного портландцемента. Поскольку МК оказывает большее

влияние на проницаемость, чем на прочность, бетон с содержанием МК всегда будет гораздо менее проницаемым, чем бетон эквивалентной прочности на обычном портландцементе» [36].

«Таким образом, следует отметить универсальность добавки МК как дисперсии, влияющей на тиксотропные свойства системы, через изменение протяженности структурных элементов – цепочек и их перехода при контактных взаимодействиях в пространственные каркасные ячейки. Это условие соответствует минимальным значениям межфазного натяжения при максимальном развитии граничных поверхностей, что предполагает существование большого числа точечных коагуляционных контактов вплоть до создания предельно наполненной системы, в которой коллективный переход к сцеплению в ближнем порядке вызывает резкое упрочнение. Такой этап гидратообразования с коллоидацией кремнеземных частиц, за счет которых формируются пространственные упаковки, приводит к самоармированию твердеющей цементной системы композита» [36].

«Высокоактивный метакаолин (ВМК) – представляет собой алюмосиликатный материал, это искусственно изготовленная пуццолановая добавка, обладающая наиболее высокой активностью среди имеющихся на рынке активных минеральных добавок. В частности, метакаолин способен связать извести примерно в 2,5 раза больше, чем широко применяемый в стройиндустрии микрокремнезем» [22].

«Метакаолин представляет собой алюмосиликатный материал, полученный путем прокаливания каолиновой глины при температуре в диапазоне от 650 до 900 ° С. При этих температурах освобождается химически связанная вода и происходит процесс распада кристаллического каолинита на аморфный метакаолин» [22].



«Из - за того, что каолин не может реагировать с новообразованиями цементного камня, он является неактивным заполнителем, который снижает прочностные характеристики материала. Метакаолин в бетоне реагирует с гидроксидом кальция с образованием гидратов силиката кальция (CSH-гель) вместе с кристаллическими продуктами, такими как гидраты алюмината кальция и алюмосиликатные гидраты, они заменяют гидроксид кальция, тем самым способствуя улучшению микроструктуры бетона» [22].



«Основной отличительной особенностью метакаолина от микрокремнезема является его химическая природа. В отличие от микрокремнезема, метакаолин является смесью активного кремнезема и глинозема почти в равных пропорциях, то есть является не силикатным, а алюмосиликатным пуццоланом [22].

Свойства высокоактивного метакаолина приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Свойства высокоактивного метакаолина

Свойство	Значение
Цвет	Белый
Удельная поверхность, г/см ²	12000 – 13000
Насыпная плотность (в рыхлом состоянии), кг/м ³	450
Насыпная плотность (в уплотненном состоянии), кг/м ³	550
Остаток на сите 008, %	0,08
Массовая доля оксида кремния SiO ₂ , %	51,4
Массовая доля оксида алюминия Al ₂ O ₃ , %	> 42
Массовая доля оксида железа Fe ₂ O ₃ , %	0,8
Пуццоланическая активность, мг Ca(OH) ₂	> 1000
Влажность, %	< 0,5
pH водной суспензии, ед.	6,5

«Применение высокоактивного метакаолина при приготовлении бетонных смесей ведет к модификации структуры цементного камня в

затвердевшем бетоне, а именно, к ее уплотнению. Такой эффект связан с тем, что средний медианный размер зерен ВМК на порядок меньше тонины вяжущего, что позволяет говорить об эффекте «микробетона», то есть в заполнении межзеренных пустот (пустот между частицами вяжущего) частицами активной минеральной добавки, вступающими в химическое взаимодействие с продуктами гидратации клинкерных минералов, а также с примесными щелочными оксидами, что и ведет к образованию плотных не растворимых водой новообразований. Следствием такого взаимодействия ВМК с компонентами цементного камня, является существенное уплотнение структуры формирующихся при твердении бетона гидратных новообразований, что ведет к повышению плотности бетона, его водонепроницаемости, коррозионной стойкости, и долговечности бетона и конструкции в целом. Так как следствием введения в состав бетона ВМК, является его взаимодействие с гидролизной известью - портландитом, образующейся от гидратации основных клинкерных минералов – алита и белита, то в результате твердения, бетон обладает не только повышенной плотностью и как следствие высокими эксплуатационными характеристиками, но и высокой стойкостью к основным видам химической коррозии бетона» [22].

Для исследования влияния добавки микрокремнезема и высокоактивного метакаолина на свойства жаростойкого бетона были изготовлены три серии бетонных образцов с различными характеристиками.

Микрокремнезем является отходом металлургической промышленности, образующийся путем газоочистки печей, и представляющий собой ультрадисперсный материал сферической формы. Его популярность вызвана с его уникальными физико-химическими свойствами, а также относительно низкой стоимости на рынке, по отношению к другим дефлокулянтам. Однако нами был рассмотрен и

метакаолин, который возможно смог бы улучшить некоторые показатели жаростойкого бетона.

Метакаолин – порошок из силиката алюминия. Является продуктом образующимся после обжига и термической обработки каолиновых глин.

Известно, что при добавлении его в состав жаростойкого бетона на портландцементе, образуются гидросиликаты кальция, что способствует ускоренному процессу твердения на ранних сроках, а также усадка бетона становится менее интенсивной и приводит к уменьшению количества образовавшихся трещин.

Из немногочисленных данных о применении метакаолина следует то [56], что «добавки микрокремнезема и метакаолина в композиции с глиноземистым цементом способствует образованию такого продукта гидратации, как стратлингит. Образовавшийся стратлингит, в свою очередь, ограничивает возможность реакций «конверсии» ($CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 \rightarrow C_3AH_6$) продуктов гидратации цементов». Также, из известных данных можно указать на то [58], что «специально подобранная фракция метакаолина повышает термостойкость огнеупорной композиции».

В данной главе рассматриваются возможности замены в жаростойком бетоне добавки кремнезема на метакаолин. В лабораторных условиях был проведен сравнительный анализ свойств указанных материалов путем исследования бетонов с шамотными заполнителями и цементного камня.

В целях нашего исследования были рассмотрены материалы:

- добавка на основе метакаолина (45% Al_2O_3 ; 52,6% SiO_2);
- микрокремнезем (96,3 % SiO_2);
- шамотный заполнитель (не менее 38% оксида алюминия) фракции 0-5 мм;
- глиноземистый цемент (не менее 40% оксида алюминия);
- диффлокулянт на основе поликарбоксилатного эфира.

Микроскопическими исследованиями, проведенными в научном институте термоизоляции Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса, доказано, что добавка на основе метакаолина после термической обработки при 1000°С образует минералы шпинели, муллита и анатаза [38]. Материал продолжает в большинстве своем случае находиться в аморфной фазе. После термической обработки при 1200°С в материале начинает преобладать муллит и значительно заметно уменьшение аморфной фазы.

Микрокремнезем после термической обработке при 1000°С продолжает оставаться в аморфной фазе, и только после 1200°С заметно преобладание тридимита и кристоболита.

С помощью микроскопа, рассмотрены детальные изменения материалов после их термической обработки. Частицы пластин метакаолина в своем обычном состоянии перпендикулярны и параллельны друг другу. После первичной термической обработки при 1000°С больших изменений не наблюдалось, но после обработки при 1200°С происходит слипание частиц и их компактное скопление.

Частицы микрокремнезема после термической обработки при 1000°С образуют контакт между микросферами. При повышении температуры до 1200°С наблюдается большое оплавление микросфер и их агломерация.

На гидротацию глиноземистого цемента все активные добавки влияют по разному. Так, при растворении добавок после смешивания цементного раствора, можно заметить ускорение или замедление минералов цемента.

После обжига при 1000 и 1200 °С формирование структуры цементного камня проявляется по разному, в связи с воздействием на него добавок микрокремнезема и метакаолина. Так, мы можем заметить, что при обжиге при 1000 °С в составе с метакаолином новых образований нет и кристаллизация моноалюминатов кальция проходит равномерно. При той же температуре микрокремнезем показывает более активную кристаллизацию, интенсивность моноалюминатов кальция убывает при этом происходит кристаллизация анортита, геленита и диалюмината кальция. При

термической обработке при 1200 °С оба состава начинают интенсивную кристаллизацию, но в составе с микрокремнеземом диалюминат кальция не наблюдается, что не скажешь про состав с метакаолином. Избыток в составе моноалюминатов кальция преобразовывается активно в диалюминат кальция, обладающий хорошими огнеупорными свойствами.

Вышеуказанные результаты показывают, что в составе с глиноземистым цементом метакаолин является активной составляющей и влияет на минеральный состав цементного камня и гидратацию после термической обработки.

Также следует отметить, что при изучении свойств жаростойкого бетона была определена водопотребность бетонной смеси. Наряду с микрокремнеземом, состав с метакаолином показал значительное снижение количества воды для приготовления бетонной смеси. В таблице 3.5 рассмотрен состав бетонов с необходимыми компонентами для получения нормальной консистенции.

Таблица 3.5 - Состав бетонов

Материал	Количество компонентов в % в составе партии		
	1	2	3
Глиноземистый цемент	25	25	25
Шлаковый заполнитель	73	73	75
Микрокремнезем	-	2	-
Метакаолин	2	-	-
Вода	8	8	12

Следующим этапом нашего исследования была оценка формирования структуры твердеющего бетона. На данном этапе было выявлено, что бетон с активной добавкой метакаолина по времени кристаллизации гидратов цемента происходит раньше на 1,5 часа, чем бетон с добавлением микрокремнезема (рис. 3.4). Данный фактор обуславливается тем, что **метакаолин реагирует на быстрый переход ионов в раствор.**

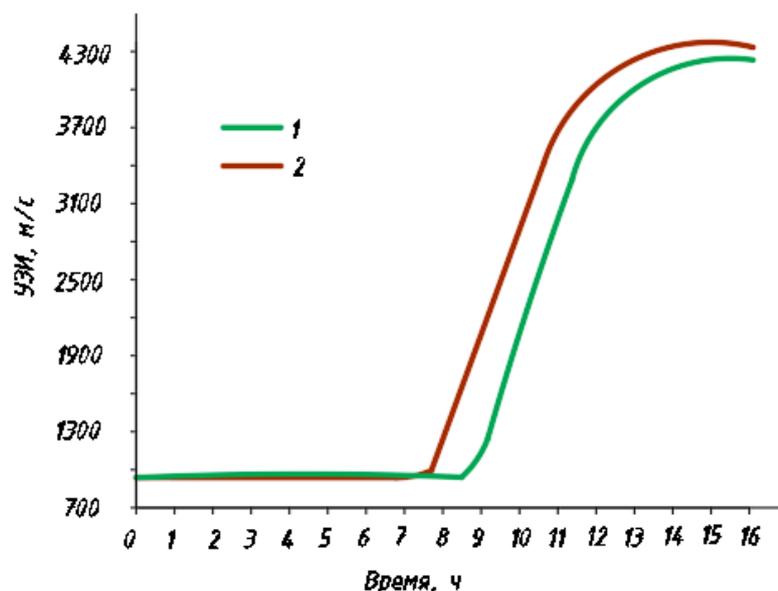


Рис. 3.4 - Скорость ультразвука (УЗИ) в образцах бетона при твердении с добавками метаксаолина – 1 и микрокремнезема – 2.

Так же установлено, что после твердения (рис. 3.5) бетона и его сушки образцы с добавлением метаксаолина показали лучший результат – их прочность на 28 и 17 % выше, чем прочность образцов с добавлением микрокремнезема. После термической обработки бетона при температурах 800 – 1200 °С все составы бетонов, особенно без добавок, теряют свою прочность, но бетоны с активными добавками метаксаолина показали наивысшую прочность, и на 5-10 % больше чем у бетона с добавкой микрокремнезема, что является хорошим показателем и свидетельствует о положительном влиянии добавки в виде метаксаолина на прочность бетон после термической обработки.

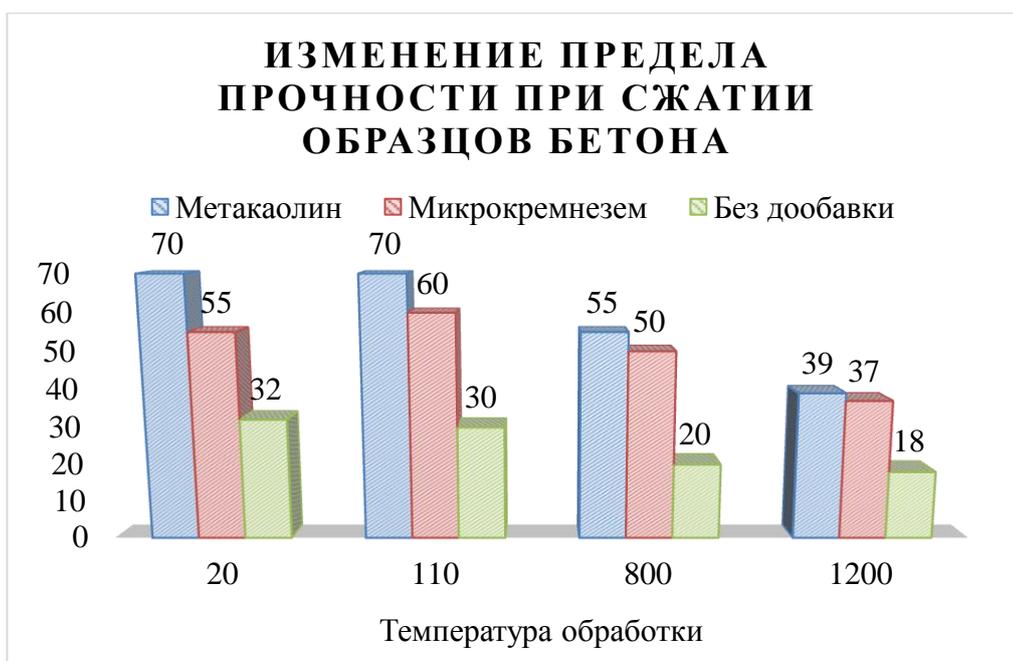


Рисунок 3.5 - Изменения предела прочности (МПа) при сжатии образцов бетона в зависимости от добавки и температуры обработки.

Недостатком высокоглиноземистого цемента является снижение прочности цементного камня на его основе при эксплуатации при высоких температурах из-за процессов дегидратации и перекристаллизации кристаллогидратов. Близгарева Т.И. предлагает следующий состав вяжущего: высокоглиноземистый цемент 90 – 50% и огнеупорную каолиновую глину 10 – 50% [7]. Предлагаемый состав обеспечивает повышение остаточной прочности после нагревания до 800 – 1200 °С. Рост прочности жаростойкого бетона при высоких температурах в данном случае происходит за счет взаимодействия составляющих цементного камня, огнеупорной глины и образования в основном муллита.

Исследованиями показано, что если в состав вяжущего взамен огнеупорной каолиновой глины ввести метакаолин, то у жаростойкого бетона повышается остаточная прочность, уменьшается усадка цементного камня, в результате чего повышается трещиностойкость.

В таблице 3.6 приведены составы вяжущего для жаростойкого бетона, в таблице 3.7 – свойства цементного камня на основе вяжущего: высокоглиноземистого цемента и метакаолина.

Таблица 3.6 – Составы огнеупорного вяжущего

Составы	Содержание предлагаемых компонентов, мас. %, в составах №		
	1	2	3
ВГЦ	95	90	85
Метаколин	5	10	15

Таблица 3.7 – Свойства цементного камня на его основе

		Температура	Предлагаемый вид состава		
Прочность на сжатие, Мпа после нагревания до температуры, °С		110	44,8	46,8	48,0
		1200	41,2	42,7	59,0
		1300	202	206	249
Остаточная прочность, %, после нагревания до температуры, °С		1200	92,0	91,2	123,0
		1300	451,0	440,0	519,0
Усадка цементного камня, %, при температуре, °С	Линейная	1200	9,4	10,8	13,3
		1300	17,8	18,0	21,2
	Объемная	1200	26,0	28,2	36,6
		1300	45,9	46,0	52,3

Данные результатов исследований показывают, что жаростойкий бетон, изготовленный на высокоглиноземистом цементе с содержанием метаксаолина в количестве до 15%, при нагревании до 1200 – 1400 °С показывает высокую остаточную прочность. При этом усадка цементного камня наименьшая при нагревании до 1200 °С, и как следствие этого, повышается трещиностойкость.

3.4 Состав и свойства огнеупорных обмазок

В большинстве случаев огнеупорные материалы разрушаются путем внешних факторов такими как химическое воздействие, прямое воздействие пыли и газов при высокой температуре. Жаростойкие бетоны и штучные огнеупоры в следствии подвергаются химическим процессам на своей

поверхности, что образует коррозию поэтапно сокращая промежуток времени между капитальными ремонтами.

Для устранения данных факторов разработаны синтезируемые защитные обмазки, которые помогают продлевать срок службы и улучшают характеристики футеровочных материалов.

Отложение сажистого углерода в порах огнеупоров замечено в электронагревательных печах, предназначенных для нагрева и закалки металлических деталей. Данный вид прямого воздействия способствует ускоренному разрушению материала. Для устранения данного недостатка и увеличения срока службы огнеупоров появляется необходимость защиты их путем нанесения искусственных покрытий в виде огнеупорных обмазок. Данный вид обмазок должен быть инертным по отношению с корродиентами, и изготовлен на основе синтезируемого жаростойкого вяжущего.

«Огнеупорные покрытия представляют собой порошки из различных огнеупорных материалов определенной зернистости, в которые для связывания вводят различные добавки. Эти покрытия наносят на рабочую поверхность огнеупорной футеровки методом торкретирования при помощи специальных аппаратов, а в отдельных случаях вручную в виде обмазок, для предохранения их от преждевременного износа при воздействии шлаков и других разрушающих реагентов, а также для ремонта повреждений кладки, как во время остановок, так и в процессе эксплуатации печных агрегатов, что в целом способствует продлению срока службы кладки» [52].

Стоит отметить, что подбор обмазок определяется путем ее нанесения и условиями службы. В состав обмазок входят заполнители с разным размером фракций от 0,3 до 2 мм, пластификатор, химическая связка и вода. Использование данного вида защиты огнеупоров происходит только в том случае, если они не ухудшают огнеупорные качества и стойкость в службе.

Требования к покрытиям в том или ином случае очень разнообразны. Каждая операция требует индивидуального подхода для обеспечения

длительной работы в условиях эксплуатации. Разумеется, невозможно совместить все защитные свойства в одном материале, но при правильном подборе компонентов смеси обмазки с добавлением конкретных добавок можно многократно повысить свойства защитных покрытий.

В таблице 3.8 рассмотрен состав защитного покрытия изготовленного на основе шамота и огнеупорной глины с добавлением технического глинозема.

Таблица 3.8 - Состав защитного огнеупорного покрытия на основе шамота, огнеупорной глины с добавлением технического глинозема

Компоненты	Состав, масс. %			
	I	II	III	IV
Шамот	90	80	70	60
Глина огнеупорная	10	10	10	10
Глинозем	0	10	20	30

Специалистами из Донецкого национального технического университета были проведены испытания данного состава на термостойкость в лабораторных условиях. Данное покрытие нагревали до температуры 900 °С, после выдерживали 5-10 минут и последующие 20 минут охлаждали в течении 20 минут при комнатной температуре. Данный цикл продолжался до повреждения покрытия. Образцы показали хорошие результаты выдержав не менее 20 теплосмен, что является хорошим результатом для данного вида защитного покрытия.

Исходя из данных указанных в таблице, можно заметить, что увеличение водопоглощения и пористости напрямую связано с содержанием глинозема. Данный фактор способствует снижению пористости, что является нежелательным фактором для данного вида покрытия. Но при нанесении различных составов обнаружены положительные показатели, связанные с уменьшением времени твердения, удобоукладываемости состава и его сцеплении с поверхностью. Так же можно отметить, что после сушки

образцы не изменились по своим размерам, что указывает на отсутствие динамики усадки.

Физические характеристики и прочностные свойства данных покрытий при сжатии указаны в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Физические характеристики и прочность при сжатии огнеупорных покрытий

Состав	Показатели			
	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность г/см ³	Прочность на сжатие, МПа
I	11,57	22,39	1,92	22,64
II	13,17	25,01	1,89	18,72
III	15,82	28,73	1,80	11,54
IV	19,26	33,47	1,71	8,91

Исходя из приведенной информации, можно сделать вывод, что для значительного увеличения термостойкости и огнеупорности материала при воздействии высоких температур, введение глинозема является целесообразным методом.

Выводы

1. Проведенный поиск по научно-техническим источникам информации выявил классификацию агрессивных сред по такому критерию как степень агрессивности. Данная классификация агрессивности среды и предлагаемый критерий их оценки позволяют с достаточной достоверностью правильно выбрать тип вяжущего для изготовления жаростойкого бетона.

2. Установлено, что определяющим фактором повышения долговечности жаростойкого бетона является его электропроводность в целом. Скорость падения электросопротивления футеровочных материалов при увеличении температуры является причиной снижения их термической и химической стойкости.

3. С целью связывания свободного оксида кальция и повышения жароупорных свойств в качестве тонкомолотых добавок необходимо использовать вещества, содержащие глинозем и кремнезем. В результате проведения научно-технического анализа установлено влияние на свойства жаростойкого бетона вида тонкомолотой добавки в портландцемент. Введение в портландцемент тонкомолотых добавок, не содержащих компонентов глинозема и кремнезема, приводит к падению прочности жаростойкого бетона.

4. Проведена оценка свойств и составов жаростойких бетонов на портландцементе, шлакопортландцементе, глиноземистом и высокоглиноземистом цементах [52]. Бетон на глиноземистом цементе более огнеупорен и значительно быстрее твердеет в сравнении с бетонами на портландцементе. Бетоны на высокоглиноземистом цементе отличаются более высокой огнеупорностью и температурой применения в связи с высоким содержанием Al_2O_3 .

5. Лабораторными исследованиями показано, что активными в композиции с глиноземистым цементом являются добавки на основе микрокремнезема и метакрилатов. Данные добавки влияют на гидратацию

глиноземистого цемента и минеральный состав цементного камня после обжига при высокотемпературном обжиге. Установлено, что добавка метаксаолина активнее, чем добавка микрокремнезема. При исследовании прочностных свойств жаростойкого бетона на шамотном заполнителе показано, что прочность образцов бетона с метаксаолином выше, чем прочность образцов бетона с добавкой микрокремнезема.

6. Жаростойкий бетон, изготовленный на высокоглиноземистом цементе с содержанием метаксаолина в количестве до 15%, при нагревании до 1200 – 1400 °С показывает высокую остаточную прочность. При этом усадка цементного камня наименьшая при нагревании до 1200 °С, и как следствие этого, повышается трещиностойкость.

Список используемых источников

1. Аканов Е.Б. Жаростойкий бетон на основе композиции силиката натрия и огнеупорного лома: Автореф. дис. на соиск. учен. степ, к.т.н. / Моск. инж.-строит.-ин-т им. В.В.Куйбышева. М., 1991. - 17 с.
2. Арбузова Т.Б., Чумаченко Н.Г. Глиноземсодержащие отходы -сырье для заполнителей жаростойких бетонов // Всесоюзн. коорд. совещ. «Жаростойкие бетоны и конструкции из них». Пенза, 1988. -С.10-12.
3. Арбузова Т.Б., Хлыстов А.И. Проектирование жаростойких бетонов повышенной долговечности // Долговечность строительных материалов и конструкций. Тез. докл. Междун. Науч. конф. -Саранск. Б.и. - 1995. - С.61-62,
4. Батынова, А.А. Анализ огнеупорных свойств композитов на основе металлургических шлаков и глин [Текст] / А.А. Батынова, Р.В. Тарасов, Л.В. Макарова // Современные научные исследования и инновации.- 2015.- № 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/01/43495>.
5. Батынова, А.А. Влияние тепловлажностной обработки на формирование прочности жаростойких композитов на основе шлаков и глин [Текст] / А.А. Батынова, Р.В. Тарасов, Л.В. Макарова // Современные научные исследования и инновации.- 2015.- № 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/01/45664>.
6. Батынова, А.А. Анализ теплопроводности теплоизоляционных материалов на основе металлургических шлаков и глин [Текст] / А.А. Батынова, Р.В. Тарасов, Л.В. Макарова // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/01/44984>.
7. Близгарева Т.И. Жаростойкий мелкозернистый бетон на высокоглиноземистом цементе с добавкой огнеупорной глины: Автореф.// дис. канд. техн. наук. – Москва, 1992. – 20 с.
8. Богданов, В. А. Пути совершенствования технологии и повышения уровня свойств муллито-корундовых и корундо - муллитовых огнеупоров / В.

А. Богданов, Д. С. Тюлькин, Ю. К. Непочатов, П. М. Плетнев: сборник материалов III Международной специализированной конференции КерамСиб 2011 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение». - Новосибирск, 2011. - С. 64.

9. Будников П.П., Хорошавин Л.Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М.: Metallurgia, 1971. - 192 с.

10. Богданов В.А., Тюлькин Д.С.: сборник материалов Международной научно-технической конференции «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». - Днепропетровск, 2011. - С. 83.

11. ГОСТ 20910-2019. Бетоны жаростойкие. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2019. -23 с.

12. ГОСТ 25192-2012 Бетоны. Классификация и общие технические требования. М.: Изд-во стандартов, 2012. -10 с.

13. ГОСТ 30515-2013. Цементы. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2015.

14. ГОСТ 31108-2020. Цементы общестроительные. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2020.

15. Илюхин Б.И. и др. Огнеупорные бетоны в тепловых агрегатах / Б.И. Илюхин, В.П. Ильченко, Т.П. Ядрищенская. Донецк.: Донбасс, 1969. - 48 с.

16. Исламов М.Ш. Печи химической промышленности. Химия. – Л.: 1969. – 175с.

17. Калашников, В.И. Новый жаростойкий материал для футеровки промышленных печей [Текст] / В.И. Калашников, В.Л. Хвастунов, Р.В. Тарасов, Д.В. Калашников // Строительные материалы. – 2003. – №11. – С.40-42.

18. Кащеев К.Д. Коррозионноустойчивые огнеупорные материалы для металлургических производств: Автореферат докт. Техн. Наук. Екатеринбург, 1996. – 51 с.

19. Левашов Е.А. и др. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / е.А. левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: «Издательство БИНОМ», 1999. – 176 с.

20. Мантуров З.А. Жаростойкий бетон с использованием местного сырья на силикат-натриевом композиционном вяжущем: (технология и свойства): Автореф. дис. на соиск. учен. степ. к.т.н.:(05.23.05) / Рост,- н/Д. Гос.акад.стр-ва. Ростов н/д, 1995. - 23 с.

21. Некрасов К.Д., Тарасова А.П. Жаростойкий бетон на портландцементе. М.:Стройиздат, 1969. - 191 с.

22. Никитина К.В. Совершенствование способов уменьшения водопоглощения цементно-содержащих материалов / К.В. Никитина / Магистерская диссертация. – 2019 г. – 78с.

23. Орешкин П.Т., Храмкова М.Н. Электрическое сопротивление некоторых промышленных огнеупоров// Огнеупоры, 1964, №7. – С. 325-328.

24. Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Взаимосвязь состава, структуры и некоторых свойств // Огнеупоры и техническая керамика. - 1993. - № 3. - С. 5-11.

25. Пивинский, Ю. Е. Исследование в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. - 2015. -№ 12. - С. 24-33.

26. Плетнев, П. М. Структурно-фазовые характеристики импортного огнеупора и муллитокорундовые составы с использованием его боя / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов // Огнеупоры и техническая керамика. - 2013. - № 1-2. - С. 20-25.

27. Плетнев П.М., Муллитокорундовые огнеупоры на основе отечественного сырья с использованием боя огнеупоров муллитового состава / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, Ю. К. Непочатов : сборник

трудов Шестой Международной научной конференции, посвященной 20-летию холдинга «СИБНИИСТРОЙ». - Новосибирск, 2011. - С. 23-29.

28. Плетнев, П. М. Экспериментальные составы корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин // Огнеупоры и техническая керамика. - 2013. - № 3. - С. 10-14.

29. Пустовалов Д.В., Ремнев В.В. Модифицированный жаростойкий бетон // Строит, материалы. № 3. - 1996. - С.14-15.

30. Плетнев, П. М. Физико-химические принципы получения корундомуллитовых и муллитокорундовых огнеупоров / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин: сборник трудов Международной научно-технической конференции «Новые технологии в строительном материаловедении» в рамках международной выставки «СТРОЙСИБ». - Новосибирск, 2011 – С. 79-88

31. Ремнев В.В. Жаростойкие бетоны и возможности их использования для тепловых агрегатов // Строит, материалы. № 3. - 1996. - С.18.

32. Ремнев В.В. Жаростойкие свойства цементного камня с тонкомолотыми добавками // Огнеупоры и техническая керамика. -1996. № 5. - С. 10-11.

33. Ремнев В.В. Теоретические предпосылки получения жаростойких вяжущих // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. - № 6. - С. 911.

34. Ремнев В.В., Горкуненко С.Л. Жаростойкие бетоны для конструкций, работающих при повышенных температурах // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. - № 9. - С. 24-25.

35. [Русина, В.В.](#) Жаростойкие бетоны с использованием техногенного сырья / [В.В. Русина](#) // Строительные материалы: научно-технический и производственный журнал / гл. ред. [Е.И. Юмашева](#); учредитель [ООО Рекламно-издательская фирма "Стройматериалы"](#). – 27/01/2013. – N1. – С.12-14.

36. Санкеева К. В. Повышение коррозионной стойкости бетона в зависимости от вида вяжущего и заполнителей / К.В. Санкеева / Магистерская диссертация. – 2020 г. – 83с.

37. Смирнов, А. Н. Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов и изделий в условиях трансформации требований металлургов к огнеупорной продукции // Современные огнеупоры: ресурсосбережение и применение в металлургических технологиях: сборник научных трудов. - Донецк: Ноулидж. - 2013. - С. 5-14.

38. Стонис Р, Пундиене И., Антонович В., Клигис М., Спудулис Е. Исследование эффекта замены микрокремнезема в составе жаростойкого бетона добавкой на основе метакаолина. // Новые огнеупоры. – 2013 - № 6. – 43.

39. Суворов, С. А. Высокоглиноземистый бетонные смеси для монолитной футеровки тепловых агрегатов / С. А. Суворов, А. П. Шевчик // Новые огнеупоры. - 2011 - № 3. - С. 68.

40. Суворов, С. А. Периклазовые массы для монолитной футеровки с повышенной коррозионной стойкостью / С. А. Суворов, А. П. Шевчик // Новые огнеупоры. - 2011 - № 3. - С. 68.

41. Суворов, С. А. Проектирование минерального и химического состава многокомпонентных материалов / С. А. Суворов, В. В. Козлов, Е. А. Вихров // Огнеупоры и техническая керамика. - 2010 - № 6. - С. 3-6.

42. Суворов, С. А. Огнеупоры на основе титаната алюминия и минералов группы силлиманита / С. А. Суворов, А. В. Русинов, В. Н. Фищев, А. Н. Игнатьева // Огнеупоры и техническая керамика. - 2011 - № 7-8. - С. 3-7.

43. Тарасов, Р.В. Влияние обжига на пористость и водопоглощение жаростойких композиций на основе молотых шлаков и глин [Текст] / Р.В. Тарасов, Л.В. Макарова, А.С. Григорьева // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/01/45871>.

44. Тарасов, Р.В. Эффективный жаростойкий материал на основе модифицированного глиношлакового вяжущего [Текст] / Р.В. Тарасов: канд. диссертация. – ПГАСА, 2002.-150 с.

45. Тарасов Р.В., Макарова Л.В., Калинина В.А. Анализ состояния производства жаростойких композиционных материалов // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 2. Ч. 1 [Электронный ресурс]. URL: <https://web.snauka.ru/issues/2015/02/46518> (дата обращения: 20.04.2021).

46. Тарасова А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе. М., 1982. - 131 с.

47. Тюлькин, Д. С. Сравнительный метод испытания огнеупоров на деформационные явления при высоких температурах / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнёв: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации - основа современных технологий». Новосибирск, 2012. - С. 144-151.

48. Тюлькин, Д. С. Особенности технологического контроля при производстве изделий из огнеупорных бетонных смесей / Д. С. Тюлькин, П. М. Плетнев: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации - основа современных технологий». - Новосибирск, 2014. - С. 61-70.

49. Тюлькин, Д. С. Возможности и технологические преимущества метода виброуплотнения при изготовлении огнеупорных изделий сложной формы / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнев. // Вестник СГУПС. - 2012. - №23. - С. 24-29.

50. Тюлькин, Д. С. Преимущества изготовления огнеупоров по бетонной технологии / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнев: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации -основа современных технологий». - Новосибирск, 2013 - С. 56-62.

51. Тюлькин, Д. С. Корундовые огнеупоры с использованием высокоглиноземистого цемента / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнев // Вестник СГУПС. - 2012. - №23. - С. 75-82.

52. Хлыстов А.И. Теоретические и технологические принципы повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов : Дис. на

соиск. учен. степ, д.т.н. / Сам. госуд. архит.-строит. унив-т. Самара, 2004. - 450 с.

53. Хлыстов А.И., Стоцкая В.И., Клыгин О.В. Повышение стойкости и долговечности огнеупорных футеровок за счет применения многокомпонентных композитов // Строит, материалы. 1999. - № 1. - С. 28-29.

54. Щедогубов, В. Д. Анализ состояния производства и потребления огнеупоров // Новые огнеупоры. - 2002. - № 1.- С.111-114.

55. Myhre, B. Microsilica in refractory castables-how does microsilica quality influence performance? / B. Myhre // Proc. Of 9th Bienial Worldwide Congr. Refractories, 2005. – P. 1-8.

56. Badogiannis, E. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins / E. Badogiannis, G. Kakali, G. Dimopoulou [et al.] // Cement and Concrete Composites. – 2005. – Vol. 27. – P. 197-203.

57. Majumdar, A.J. Properties of some blended high-alumina cements / A.J. Majumdar, B. Singh // Cement and Concrete Research. – 1992. – Vol. 22, № 6. – P. 1101-1114.

58. Morsy, M.S. Effect of silica fume and metakaoline pozzalana on the performance of blended cement pastes against fire / M.S. Morsy, S.S. Shebl // Ceramics – Silikaty. – 2007. – Vol. 51, №1. – P. 40-44.

59. Geddes D., Provis J.L., Bernal S.A. Effect of calcination method and clay purity on the performance of metakaolin-based geopolymers / D. Geddes, J.L. Provis, S.A. Bernal // International conference on alkali activated materials and geopolymers: versatile materials offering high performance and low emissions. – Issue 5. - 2018. – pp 53 – 57.