

На правах рукописи



ВЛАСОВ АЛЕКСЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

**ЖАРОСТОЙКИЕ ВЯЖУЩИЕ И БЕТОНЫ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО
ШЛАМОВОГО ОТХОДА**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Пенза – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» на кафедре «Производство строительных материалов, изделий и конструкций».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Хлыстов Алексей Иванович

Официальные оппоненты: **Гончарова Маргарита Александровна**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет», заведующий кафедрой
«Строительное материаловедение и дорожные технологии»

Абызов Виктор Александрович,
кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВО
«Южно-Уральский государственный университет
(Национальный исследовательский университет)»,
доцент кафедры «Строительные материалы и изделия»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I»

Защита диссертации состоится 27 сентября 2019 года в 13-00 на заседании диссертационного совета Д 212.184.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, Пенза, ул. Германа Титова, 28, 1 корпус, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/103-31-vlasov-aleksey-vasilevich>.

Автореферат разослан 27 июля 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.184.01



Бакушев
Сергей Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность избранной темы. Активно развивающиеся машиностроительный комплекс, металлургическая отрасль, а также промышленность строительных материалов требуют применения новых огнеупорных футеровочных композитов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Такие материалы в виде жаростойких композитов возможно получить в результате введения в традиционные вяжущие вещества (портландцемент, глинозёмистый цемент, натриевое жидкое стекло и силикат-глыба) нанотехногенного сырья, способного участвовать в процессах формирования направленной структуры цементного камня на стадиях нормально-влажностного твердения и высокотемпературного обжига.

Преимущества жаростойких бетонов перед штучными керамическими огнеупорами состоят в следующем:

- футеровка, выполненная с применением жаростойких бетонов, имеет минимальное количество швов – самых «узких» мест любых футеровок, откуда начинается разрушение;

- жаростойкие бетоны возможно получать как на гидравлических, так и на химических связующих, что позволяет применять их в футеровках с различными агрессивными средами;

- за счёт сокращения числа швов в футеровках печей снижается расход тепловых ресурсов, повышается производительность труда обслуживающего персонала и увеличивается межремонтный цикл работы тепловых агрегатов.

Несмотря на значительные преимущества жаростойких бетонов, в современной отечественной практике большинство футеровок тепловых агрегатов возводится пока ещё с использованием штучных керамических огнеупоров. Это обстоятельство объясняется рядом причин, одна из которых – малое число специализированных участков, баз и заводов по выпуску блоков и других изделий из жаростойких бетонов. Низкий объем выпуска блоков и изделий из жаростойкого бетона сдерживает разработку типовых проектов футеровок тепловых агрегатов с применением индустриальных бетонных элементов.

Весьма актуальным является применение высокоглиноземистого шламового сырья – отхода цветной металлургии, в качестве полифункциональной добавки в составах жаростойких вяжущих, позволяющей снизить водоцементное и жидкостно-твердое отношения и способствовать образованию высокотемпературных соединений в процессе их нагрева.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием вузам Министерства образования и науки РФ в части проведения научно-исследовательских работ №01201459062 (2012-2014 гг.), в рамках темы НИР Самарского государственного архитектурно-строительного университета «Теоретические и практические аспекты управления качеством материалов общестроительного и специального назначения», шифр проекта 7.5792.2011.

Степень разработанности темы исследования.

Теоретическую и методологическую основы диссертационного исследования составили фундаментальные работы в области строительного материало-

ведения Баженова Ю.М., Комохова П.Г., Чернышева Е.М., Рахимова Р.З., Соломатова В.И. и других ученых. Опираясь на теоретические исследования данных ученых, бесспорно, можно сделать вывод о том, что снижение водоцементного фактора в бетонных смесях положительно сказывается на прочностных показателях строительных композитов, в том числе, жаростойких бетонов. Необходимо отметить, что исследования в области жаростойких бетонов в нашей стране в большей степени изначально связаны с научными работами проф. Некрасова К.Д. и его школы. Применением различных минеральных вяжущих в составах жаростойких бетонов занимались следующие ученые: Абызов А.Н., Абызов В.А., Арбузова Т.Б., Будников П.П., Гончарова М.А., Горлов Ю.П., Калашников В.И., Копейкин В.А., Кузнецова Т.В., Масленникова Л.Л., Новопашин А.А., Пивинский Ю.Е., Судакас Л.Г., Сычев М.М., Тотурбиев Б.Д., Хаджишалапов Г.Н., Хвастунов В.Л., Хорошавин Л.Б., Чумаченко Н.Г. и другие.

Своего развития требуют вопросы направленного регулирования структуры и соответственно свойств жаростойких композиций на основе гидравлических вяжущих, а также с применением натриевого жидкого стекла и силикат-глыбы. Проблеме повышения физико-термических параметров огнеупорных футеровочных материалов посвящены многие работы ученых, но, несмотря на уже накопленный теоретический и практический материал, всестороннего исследования не получили вопросы получения смешанных жаростойких вяжущих с использованием нанотехногенного сырья в виде высокоглиноземистого шлама, присутствие которого способствует образованию при нагревании в структурах жаростойких композиций высокотемпературных соединений.

Цель и задачи работы. Целью работы является разработка широкой гаммы жаростойких бетонов с повышенными физико-термическими параметрами на основе гидравлических цементов и жидкостекольных композиций с использованием нанотехногенного сырья высокоглиноземистого состава.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- обоснование возможности использования нанотехногенного сырья высокоглиноземистого состава в качестве высокоэффективного наполнителя полифункционального действия в цементных и жидкостекольных композициях;
- выявление оптимального содержания молекулярно-дисперсного наполнителя в составах жаростойких композиций с целью повышения их физико-механических, теплотехнических и термических свойств;
- исследование влияния наноразмерного наполнителя из техногенного сырья на процессы структурообразования жаростойких композиций на начальных этапах твердения и при воздействии повышенных и высоких температур;
- разработка составов тяжелых и легких жаростойких бетонов на основе смешанных вяжущих с повышенными физико-термическими характеристиками;
- внедрение результатов исследований путем опытно-промышленных испытаний в условиях действующего производства;
- определение технико-экономической эффективности применения жаростойких бетонов на основе смешанных жаростойких вяжущих.

Научная новизна работы.

1. Научно обоснована и экспериментально установлена возможность полу-

чения смешанных жаростойких вяжущих и бетонов на их основе за счет использования нанотехногенного сырья в виде шлама щелочного травления алюминия, способного при оптимальном содержании (10 % от массы вяжущих) активно участвовать в создании искусственных композиций с повышенными физико-механическими показателями.

2. Выявлено, что введение шлама щелочного травления алюминия способствует интенсификации процессов фазо- и структурообразования с формированием тугоплавких соединений за счет присутствия активных компонентов глиноземистого и кремнеземистого состава в наполнителе, которые в результате термообработки формируют фазы муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и силлиманита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), наличие которых улучшает термостойкость и огнеупорность композиций.

3. Показано, что применение наноразмерного наполнителя полифункционального действия позволяет регулировать реологические и технологические свойства жаростойких композиций на различных вяжущих.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- предложен эффективный способ повышения основных физико-механических и эксплуатационных показателей жаростойких композиций на уровне микро и макроструктур за счет применения в составах традиционных вяжущих нанотехногенного наполнителя полифункционального действия;

- получены смешанные жаростойкие вяжущие с применением гидравлических цементов, жидкого стекла, силикат-глыбы и местного нанотехногенного сырья и бетоны на их основе с температурой эксплуатации не менее $1500\text{ }^\circ\text{C}$ и увеличенными физико-термическими показателями за счет участия высокоглиноземистого наноразмерного наполнителя в твердофазовых реакциях с формированием тугоплавких новообразований;

- на основе смешанных жаростойких вяжущих с участием гидравлических цементов и связующих на основе жидкого стекла и силикат-глыбы разработана широкая гамма жаростойких бетонов, способных к работе в футеровках тепловых агрегатов с различными агрессивными средами (расплавы алюминиевых сплавов, железистоокисной окалины, расплавы солей-хлоридов: натрия, калия и бария), что расширяет их область применения не только в металлургической и машиностроительной отраслях, но и в промышленности строительных материалов;

- разработана технология получения смешанных жаростойких вяжущих и бетонов на их основе и проведено их промышленное внедрение на одном из предприятий промышленности строительных материалов;

- разработаны составы жаростойких бетонов на композиционных вяжущих, позволяющих повысить остаточную прочность огнеупорных композитов после обжига в зоне критических температур ($800\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$);

- разработаны составы легких жаростойких бетонов на композиционных вяжущих на основе глиноземистого цемента и жидкого стекла. Данные бетоны пригодны для изготовления эффективной монолитной теплоизоляции многих тепловых агрегатов;

- разработана технологическая инструкция по изготовлению жаростойких бетонных блоков для выполнения футеровок печных вагонеток туннельных печей;

- опытное внедрение по применению жаростойких бетонов на смешанных жаростойких вяжущих проведено на Бузулукском кирпичном заводе (Оренбургская область). Было изготовлено 3,36 м³ жаростойкого бетона на композиционном вяжущем с применением глиноземистого цемента. Экономический эффект от внедрения составил 285358 руб.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методологической основой в диссертационной работе являются обширные научные исследования и разработки отечественных и зарубежных учёных в области фундаментального и прикладного материаловедения, современных композиционных материалов, технологии формованных и неформованных огнеупоров, неорганической и физической химии.

Информационную базу составляют монографии, материалы международных и всероссийских научно-технических, научно-практических и научно-методических конференций, статьи в сборниках научных трудов и периодических научных изданиях по исследуемой проблематике.

При исследовании процессов структурных превращений в испытуемых образцах использовался комплекс современных физико-химических методов и стандартные методики определения физико-механических свойств жаростойких растворов и бетонов, а специфические свойства, в том числе огнеупорность и температура деформации под нагрузкой определялись по ГОСТ 4069-69 и ГОСТ 20910-90 соответственно. Также дополнительно выполняли определение смачиваемости жаростойкого бетона по методу лежащей капли. Влияние технологических факторов на свойства жаростойких композиций исследовали с помощью полного факторного эксперимента.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности регулирования свойств смешанных жаростойких вяжущих с применением гидравлических цементов, а также натриевого жидкого стекла и силикат-глыбы;
- закономерности формирования структуры и свойств жаростойких композитов на основе смешанных жаростойких вяжущих с помощью высокоглиноземистого нанотехногенного сырья;
- составы и технологии получения широкой гаммы смешанных жаростойких вяжущих, позволяющих на их основе разработать огнеупорные композиты для футеровок печей;
- результаты лабораторных исследований основных эксплуатационных показателей широкой гаммы жаростойких бетонов на смешанных жаростойких вяжущих;
- результаты опытно-промышленных испытаний и экономической эффективности применения жаростойких бетонов на основе смешанных жаростойких вяжущих.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования.

Достоверность результатов работы обеспечивается:

- методически обоснованным комплексом физико-химических исследований сырьевых материалов и оптимизированных жаростойких композиций (рентгеноструктурный, дифференциально-термический, петрографический, химиче-

ский анализы, а также использованием современного нагревательного оборудования (лабораторных печей с программным управлением и др.);

- применением современных математических методов планирования экспериментов и статистической обработки результатов;

- опытными испытаниями и их положительными результатами, совпадающими с результатами расчетов и не противоречащими выводам известных положений, сходимостью результатов испытаний других авторов.

Апробация результатов работы.

Основные положения диссертации были доложены на международных и всероссийских научно-технических, научно-практических и научно-методических конференциях: XV Академических чтениях РААСН «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» (Казань, 2010 г.); «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре» (Самара, 2010-2016 гг.); «Проблемы прочности и долговечности бетона и железобетона» (Уфа, 2011 г.); «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры» (Оренбург, 2013-2014 гг.); «Актуальные проблемы интеграции науки и образования в регионе» (Бузулук, 2013-2014 гг.); «Инновационные строительные технологии. Теория и практика» (Оренбург, 2015 г.); «Наука и образование: Фундаментальные основы, технологии, инновации» (Оренбург, 2015 г.); «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов» (Пенза, 2015 г. и 2017 г.); «Казахстанцы – нация единого будущего» (Уральск, 2016 г.); «Ресурсо-энергоэффективные технологии в строительном комплексе региона» (Саратов, 2017 г.).

Публикации.

По результатам выполненных исследований опубликовано 24 научных работы, в том числе шесть статей в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК Минобрнауки России, и одна статья в издании, входящем в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus.

Личный вклад автора.

Автором проведены все лабораторные эксперименты, получены основные результаты исследований, выполнен их статистический анализ. Также автором выполнено математическое планирование эксперимента, проведена оптимизация составов смешанных жаростойких вяжущих с помощью нанотехногенного шламоподобного сырья и бетонов на их основе. Проведена апробация и оценка технико-экономической эффективности внедрения тяжелых и легких жаростойких бетонов.

Структура и объём работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и трех приложений, изложенных на 11 страницах. Общий объём работы изложен на 203 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 26 таблиц. Список литературы содержит 214 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Согласно статистическим данным в Российской Федерации прослеживается тенденция к подъему промышленного производства. Строятся новые предприятия, реконструируются старые заводы всех отраслей: металлургии, машиностроения, промышленности строительных материалов и других. В связи с этим в настоящее время возрастает объем строительства новых и реконструкции старых тепловых агрегатов, футеровка в которых выполняется с применением современных огнеупорных материалов, в том числе жаростойких бетонов, обладающих повышенной технологической доступностью при выполнении футеровочных работ, что крайне востребовано в большинстве регионов Российской Федерации.

В результате изучения современной отечественной литературы и зарубежных источников было сформировано основное направление работы – получение смешанных жаростойких вяжущих на основе широко распространенных вяжущих: портландцемента, глиноземистого цемента, жидкого натриевого стекла, силикат-глыбы (полуфабриката жидкого стекла).

Общим недостатком жаростойких композитов на гидравлических вяжущих является резкое понижение их прочностных показателей в области критических рабочих температур ($800\div 1000$ °С). Это явление естественно связано с дегидратацией новообразующихся соединений цементного камня, с возникающими напряжениями между цементным камнем и заполнителем вследствие разности температурных деформаций, с вторичной гидратацией СаО в цементном камне после его охлаждения при воздействии паров воды, содержащихся в воздухе. Жидкое стекло, фосфатные связки некоторым образом ликвидируют указанный выше недостаток, но их применение в составах жаростойких бетонов значительно усложняет технологический процесс приготовления пластичных масс.

Исследование составов и структур, образующихся при твердении смешанных жаростойких композиций, а также после их сушки и обжигов, проводили с применением комплекса современных физико-химических методов анализа: химического, рентгенофазового (РФА), дериватографического (ДТА) и петрографического. В исследованиях было использовано техногенное сырье в виде шлама щелочного травления алюминия в качестве наполнителя полифункционального действия в традиционных жаростойких вяжущих. Шлам щелочного травления алюминия (шлам ЩТА) – алюмощелочной отход, имеющий 4 класс опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду, образующийся на Самарском металлургическом заводе (ЗАО «Алкоа СМЗ», рисунок 1).



Рисунок 1 – ЗАО «АЛКОА СМЗ»: осадок ванн травления алюминия раствором на основе гидроксида натрия

Шлам щелочного травления алюминия (рисунок 2) можно отнести к нанотехногенному сырью. Это обусловлено в первую очередь условиями его образования – выпадением осадка из раствора, а также значениями удельной поверхности и размерами частиц.

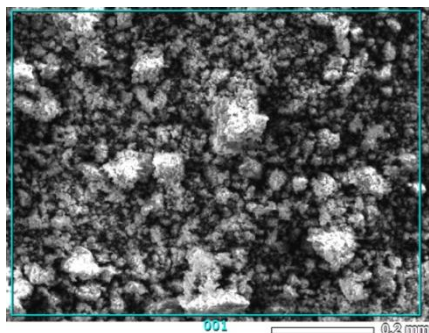


Рисунок 2 – Микрофотография шлама щелочного травления алюминия (увеличение $\times 150$)

Испытания по определению наноразмерности шлама были проведены в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова в 2010 г. (г. Гатчина, Ленинградская область). Исследования размерности частиц шлама были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов (дифрактометр «Мембрана-2»), предназначенной для исследования материалов с размерами от 1 до 100 нм. Исследования показали, что наноразмерность частиц шламового глиноземсодержащего отхода находится в пределах от 20 до 80 нм.

Химический состав (наполнителя) шлама щелочного травления алюминия приведен в таблице 1.

Химический состав определяли по ГОСТ 5382-91.

Таблица 1 – Результаты химического анализа шлама щелочного травления алюминия

Содержание оксидов, масс %							П.П.П.
Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	R ₂ O	SO ₃	
Шлам щелочного травления алюминия (в сухом состоянии)							
43-59	0,3-6	1,5-2,5	0-6,3	0-4	2,5-10	0-4	29-35
Шлам щелочного травления алюминия (в прокаленном состоянии)							
84-94	1,5-2,5	1,4-4	1,5-2,5	0,9-1,5	0,7-1,3	-	-

Исследование химического и минералогического составов шлама ЦТА показало, что в естественном состоянии он состоит в основном из гидраргиллита – Al(OH)₃, а в прокаленном состоянии содержание γ -Al₂O₃ достигает 88-94 %.

В качестве тонкомолотой огнеупорной добавки (ТОД) в работе применяли отработанный катализатор ИМ-2201 – алюмохромистый отход Новокуйбышевского нефтехимического комбината, представляющий собой тонкодисперсный порошок бледно-зеленого цвета.

В качестве вяжущих в работе использовали: портландцемент ПЦ 500-Д0 по ГОСТ 10178-85; глиноземистый цемент ГЦ-40 по ГОСТ 969-91; натриевое жидкое стекло по ГОСТ 13078-81 с силикатным модулем $2,8 \div 3,0$; силикат-глыба по ГОСТ Р 50418-92 (силикатный модуль $2,8 \div 2,95$).

В качестве заполнителей для получения жаростойких бетонов на основе смешанных вяжущих применяли шамотные и муллитовые щебень и песок, приготовленные путем дробления и отсева соответственно из шамотного лома типа ШБ и высокоглиноземистых огнеупоров МЛС-62. Свойства заполнителей определяли с помощью стандартных методов.

В работе большое внимание уделено процессам, влияющим на управление и интенсификацию структурообразования в жаростойких композициях. В частности, приведены экспериментальные данные по оптимизации их составов с приме-

нением гидравлических цементов и молекулярно-полидисперсного наполнителя в виде шлама щелочного травления алюминия.

Основной задачей проводимых экспериментов являлся подбор процентного соотношения между используемым гидравлическим цементом и шламом ЩТА. Параметрами оптимизации составов смешанных жаростойких вяжущих выступали такие физико-термические показатели, как огнеупорность, термостойкость, пониженное значение водоцементного фактора, предел прочности при сжатии после нормально-влажностного твердения. Как известно, снижение водоцементного отношения у многих цементных композиций ведет к росту их прочности. Составы и свойства жаростойких композиций приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Физико-термические показатели жаростойких композиций

№ состава	Состав вяжущего, %	Предел прочности при сжатии, МПа, после нагревания до температуры, °С							Температура деформации под нагрузкой		
		НВТ	100	400	800	1000	1200	1400	НР	4 %	40 %
1	Портландцемент – 50 Тонкомолотый шамот – 50 (контрольный состав)	22,3	24,2	20,1	10,2	10,0	14,7	32 (1300)	1190	1290	1350
2	Портландцемент – 50 ИМ-2201 – 50 (контрольный состав)	27,5	28,8	23,4	12,4	14,6	17,1	32 (1300)	1210	1320	1370
3	Портландцемент – 45 Тонкомолотый шамот – 45 Шлам ЩТА – 10	31,4	32,9	24,8	15,8	16,7	21,8	30	1265	1390	1435
4	Портландцемент – 45 ИМ-2201 – 45 Шлам ЩТА – 10	36,7	38,3	31,4	21,1	22,3	26,1	30,4	1360	1410	1470

Таблица 3 – Свойства смешанных жаростойких композиций

Характеристики	Номер состава по таблице 2			
	1	2	3	4
Водоцементное отношение (нормальная густота, %)	28,2	26,3	24,1	23,2
Огнеупорность, °С	1420	1435	1510	1530
Термостойкость (водные теплосмены)	12	16	20	20
Остаточная прочность после нагрева до 800 °С, %	42	43	48	55

Анализ результатов испытаний составов жаростойких композиций, приведенных в таблицах 2 и 3, позволяет сделать вывод о том, что введение наполнителя в виде шлама ЩТА приводит к повышению предела прочности при сжатии после НВТ в 1,5 раза и способствует снижению В/Ц на 18 %. Также установлено, что по жаростойким свойствам показатели составов жаростойких композиций со шламом ЩТА по сравнению с контрольными имеют существенные преимущества, а именно на 100 °С улучшается огнеупорность и практически в два раза увеличивается срок службы по термической стойкости. Следует отметить, что кроме нормируемых характеристик долговечности (термостойкость, огнеупорность) жа-

ростойкого цементного камня, были получены результаты по испытанию жаростойких композиций на деформацию под нагрузкой 0,2 МПа, которые показали, что композиции с нанотехногенным сырьём можно применять до температуры 1400 °С.

Введение шлама ЩТА варьировали в пределах от 5 до 15 %, при этом оптимальная дозировка составила 10 % от общей массы вяжущего (рисунок 3).

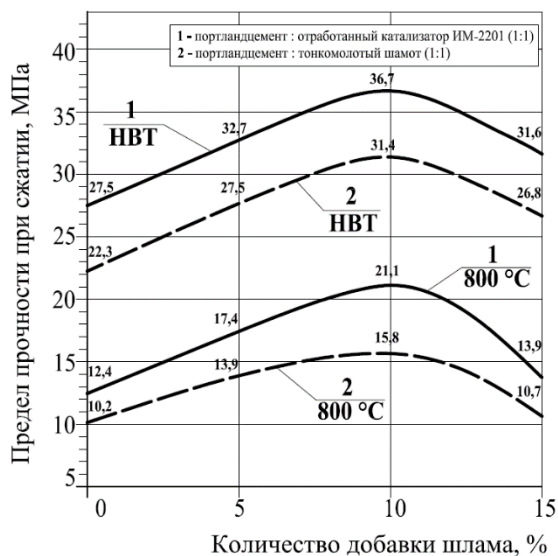


Рисунок 3 – Кривые изменения прочности жаростойкого цементного камня от вида тонкомолотой добавки и от количества шлама ЩТА

Установлено, что введение 10 % шлама щелочного травления алюминия увеличивает остаточную прочность жаростойких составов на основе смешанных жаростойких вяжущих – R_{800}/R_{100} с 42 % до 55 %.

Упрочнение жаростойкого цементного камня на стадии НВТ подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 4). Во-первых, прочность при сжатии жаростойкого цементного камня на основе всех исследованных смешанных вяжущих при обычных температурах повышалась за счет уплотнения структуры вследствие удаления воды, адсорбированной шламом ЩТА, т.к. общеизвестно, что все шламы обладают высокой адсорбционной способностью, связывая 70-80 % воды, а, во-вторых, в результате усиленной кристаллизации

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, упрочняющей гелеобразную часть цементного камня (рисунок 4, б).

После нагрева контрольных образцов до 600 °С происходит дегидратация

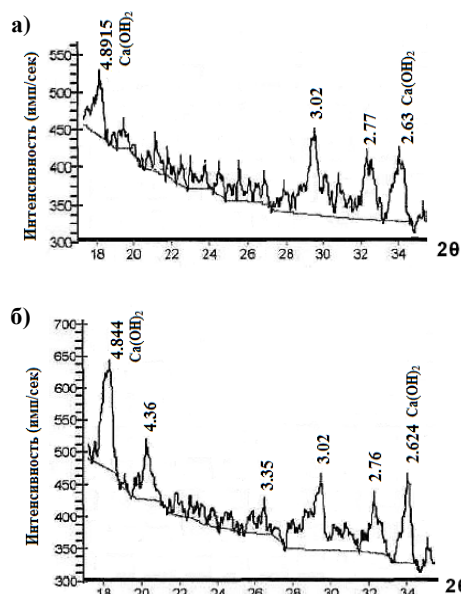


Рисунок 4 – Фрагменты РФА цементного камня на основе ПЦ 500-Д0 и ИМ-2201 после 7-ми суток (НВТ): а) контрольный состав; б) состав с добавкой 10 % шлама ЩТА

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакции: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$, а в образцах с 10 % шлама ЩТА в интервале температур от 600 °С до 700 °С идет активное связывание свободной извести CaO активными компонентами в виде оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 по следующим реакциям: $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \underline{n\text{CaO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3}$; $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \underline{n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2}$; $\text{CaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \underline{n\text{CaO} \cdot m\text{Cr}_2\text{O}_3}$. В результате данных реакций образуются высокотемпературные соединения, которые способствуют приобретению цементным камнем на основе портландцемента жаростойких свойств.

Результаты петрографического исследования композитов с наноразмерным наполнителем и без него показали, что структура цементного камня без наполнителя (контрольный состав) с большим В/Ц характеризуется повышенной пористостью по сравнению с образцами с пониженным В/Ц и с 10 % наноразмерного

наполнителя, которые образуют более плотную структуру (рисунок 5).

Были изучены образцы из этих же материалов после проведенной термической обработки при 800 °С и 1200 °С. На обожжённых при температуре 800 °С контрольных образцах (рисунок 5, б) четко наблюдается неравномерно-пористая структура с крупными трещинами. Размер пор колеблется от 0,1 до 1,0 мм. Нагревание образца с наполнителем до 800 °С вызвало уплотнение структуры (рисунок 5, д), а в цементирующей массе наблюдается голубовато-серое стекло с показателем преломления $N=1,68$ и слабым плеохроизмом, что соответствует начальной стадии кристаллизации новообразований.

Цементный камень на основе ПЦ 500-Д0 + ТОД ИМ2201 (контрольный состав)



Цементный камень на основе ПЦ 500-Д0 + ТОД ИМ2201 + наполнитель (10 % шлама)



Рисунок 5 – Сколы образцов цементного камня (увеличение $\times 56$):
а, г – НВТ; б, д – 800 °С; в, е – 1200 °С

Более глубокие изменения вызвало нагревание образцов до 1200 °С. Матрица (основная масса) образца без наполнителя (рисунок 5, в) представлена большей частью стекломассой, а в целом структура неравномерно-пористая с сообщающимися порами. Зерна размером от 0,02 до 0,3 мм более светлого оттенка серого цвета с матовым блеском с показателем преломления $N=1,71-1,72$ соответствуют трехкальциевому силикату – C_3S (алит). Кольцевые скопления с неправильными контурами, окружающими светлые зерна, имеют показатели преломления $N=1,73-1,74$, что соответствует двухкальциевому силикату – C_2S (белит).

В образце цементного камня с наноразмерным наполнителем (рисунок 5, е), как показало исследование иммерсионных препаратов, при этой же температуре в цементирующей массе наблюдаются голубовато-серые скопления с показателем преломления $N=1,67$, с прямым погасанием и слабым плеохроизмом, что соответствует муллиту ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и силлиманиту ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

Таким образом, при анализе образцов без добавки и с добавлением 10 % шлама ЦТА (наполнителя), обожженных при разных температурах, выявлено следующее: структура образцов с добавлением шлама уплотняется за счет уменьшения размера замкнутых пор и их равномерного распределения по всему объему образца; вещественный состав матрицы при повышении температуры об-

жиги меняется в сторону увеличения аморфно-кристаллического состава за счет увеличения стекломассы с новообразующимися кристаллами, которые армируют всю массу; уплотнение структуры и армирование аморфной составляющей новообразующимися кристаллами повышает прочность, огнеупорность, термостойкость, способность усиливать контактную зону с вмещающими наполнителями.

Аналогичные результаты были получены при введении наноразмерного наполнителя в виде шлама ЩТА в состав жаростойкой композиции на основе глиноземистого цемента. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что введение шлама в цементную композицию на основе глиноземистого вяжущего сопровождается формированием пластичной структуры с повышенными реологическими характеристиками, что связано с высокой адсорбционной способностью шлама и объясняется особенностями его молекулярно-дисперсной структуры. Так, при введении шлама ЩТА в количестве от 5 до 15 % в композицию ГЦ 40 + вода происходит резкое снижение водоцементного фактора с 28 % до 23,3 % и повышение первоначальной прочности при сжатии цементного камня в процессе НВТ (таблица 4).

Таблица 4 – Составы и свойства жаростойких композиций на основе ГЦ-40

№ состава	Тип основного гидравлического цемента и количество в % шлама ЩТА	Водоцементное отношение (нормальная густота, %)	Предел прочности при сжатии после НВТ, МПа	Огнеупорность, °С	Термостойкость, водные теплотемыны
1	Глиноземистый цемент ГЦ-40	28,0	40,5	1450	20
2	Глиноземистый цемент ГЦ-40 + 5 % шлама ЩТА	25,4	44,8	1530	22
3	Глиноземистый цемент ГЦ-40 + 10 % шлама ЩТА	23,3	48,4	1555	25
4	Глиноземистый цемент ГЦ-40 + 15 % шлама ЩТА	26,2	44,4	1580	28

С помощью петрографического анализа было выявлено, что поровое пространство жаростойкого цементного камня на основе бездобавочного глиноземистого цемента ГЦ-40 занимает значительный объем около 21 %, в то время как образец с 10 % добавкой шлама ЩТА имеет пористость 11 %. Также необходимо отметить факт присутствия в бездобавочных образцах незначительного количества просвечивающих кристаллов таблитчатого очертания с показателем преломления N от 1,64 до 1,66. Это позволяет предположить наличие моноалюмината кальция. Однако это не характерно для образца с добавкой шлама, что говорит о более высокой степени гидратации.

Введение шлама ЩТА позволяет повысить прочность цементного камня в 1,25 раза, благодаря снижению В/Ц и повышенному содержанию гидрата $Al(OH)_3$, способствующего упрочнению гелекристаллического каркаса образца. По данным рентгенофазового (РФА) (рисунок 6) и дифференциально-термического анализов (ДТА) в бездобавочном образце основные пики на рентгенограмме принадлежат гидратным соединениям CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{14} и гидроксиды алюминия $Al(OH)_3$, а в присутствии шлама повышенную интенсивность

дифракционных линий показали метастабильные гидроалюминаты $САН_{10}$ ($d(\text{Å}) - 14,06; 7,13; 5,48; 4,84; 2,48; 2,29$), $С_4АН_{14}$ ($d(\text{Å}) - 7,92; 3,47; 2,86; 2,736; 2,43$). Отсутствие на рентгенограмме цементного камня с добавкой шлама щелочного травления алюминия к трехсуточному возрасту таких гидратных соединений как $С_2АН_8$ и $С_3АН_6$ говорит о замедлении процессов кристаллизации гексагональных гидроалюминатов.

Рентгенограммы жаростойких образцов, нагретых до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 7), показывают, что наличие в составе цементного камня 10 % добавки шлама ЦТА приводит к интенсификации образования таких тугоплавких соединений, как $СА$ и $СА_2$, что подтверждается на рентгенограмме (рисунок 7, б), где интенсивность их максимумов закономерно повышается. Помимо выше перечисленных соединений были идентифицированы пики муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), что, вероятно, возможно объяснить присутствием активных компонентов глиноземистого и кремнеземистого состава в наполнителе, которые в результате термообработки и формируют данную фазу, наличие которой улучшает термостойкость и огнеупорность цементной композиции.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наночастицы наполнителя в составе смешанного жаростойкого вяжущего выполняют роль минерализатора. На основе оптимальных композиций жаростойких вяжущих были подобраны составы жаростойких растворов и бетонов с шамотным и муллитовым заполнителями.

Тяжелые бетоны классов И12 и И14 по ГОСТ 20910-90 были получены на основе смешанных жаростойких вяжущих гидравлического твердения. Отдельные составы и некоторые свойства тяжелых бетонов на смешанных жаростойких вяжущих приведены в таблице 5.

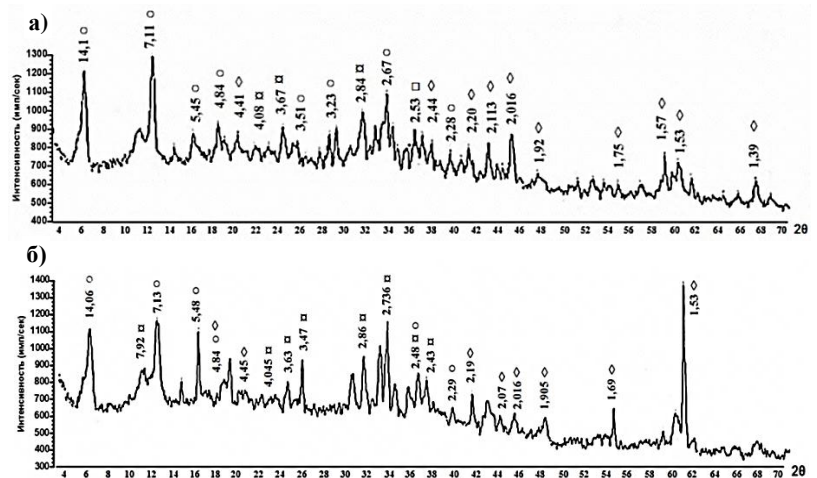


Рисунок 6 – РФА гидратированного цементного камня на основе ГЦ-40 после 3^х суток НВТ: а) бездобавочный цементный камень; б) с наполнителем; \diamond – $Al(OH)_3$; \circ – $САН_{10}$; \square – $С_4АН_{14}$; \square – $С_2АН_8$

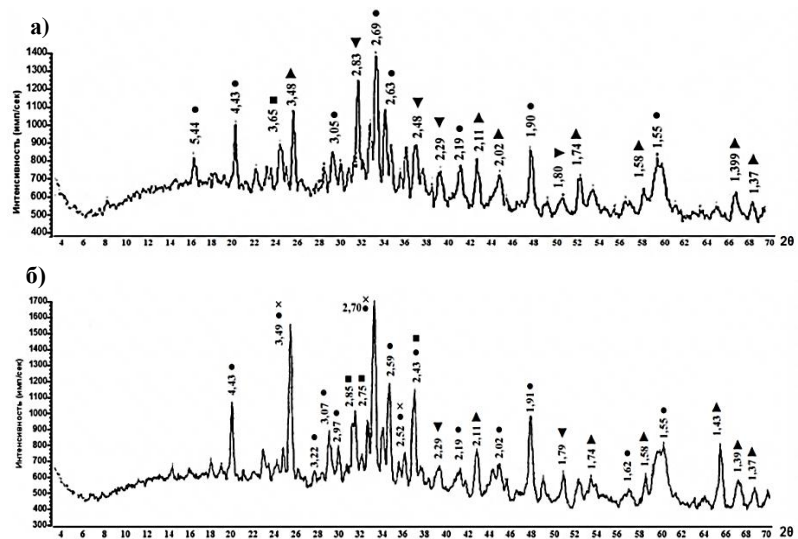


Рисунок 7 – РФА жаростойкого цементного камня на основе ГЦ-40 после термообработки ($1400\text{ }^\circ\text{C}$): а) бездобавочный цементный камень; б) с наполнителем; \blacktriangle – $\alpha-Al_2O_3$; \blacktriangledown – $\gamma-Al_2O_3$; \blacktriangleright – $\theta-Al_2O_3$; \bullet – $СА$; \blacksquare – $СА_2$; \times – $Al_6Si_2O_{13}$

Таблица 5 – Составы и свойства шамотных и муллитовых жаростойких бетонов на смешанных гидравлических вяжущих

№№ состава	Состав жаростойкого бетона, кг/м ³	Средняя плотность бетона в сухом состоянии, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа после твердения и обжига, °С				Температурная усадка при максимальной температуре обжига, %	Термостойкость, водные теплосмены
			20 (НВТ)	100	800	1200		
1	ПЦ 500-Д0 – 200 Тонкомолотый шамот – 200 Шлам ЩТА – 40 КЗ+МЗ – 650+750 Вода – 260	1965	28,5	32,4	15,1	21,6	-0,39	16
2	ГЦ-40 – 400 Шлам ЩТА – 40 КЗ+МЗ – 650+750 Вода – 240	1946	35,1	38,4	18,9	24,3	-0,34	24
3	ГЦ-40 – 400 Шлам ЩТА – 40 Муллитовый щебень – 690 Муллитовый песок – 790 Вода – 270	2095	38,4	39,6	21,1	27,4	-0,26	30

Примечание – КЗ – крупный заполнитель, фр. 5÷10 мм; МЗ – мелкий заполнитель, фр. 0,16÷5 мм. Заполнители приготовлены из шамотного огнеупорного лома.

Результаты испытаний жаростойких бетонов, приведённые в таблице 5, показывают высокую их эффективность по сравнению с бетонами на обычных гидравлических вяжущих. Применение шамотного заполнителя в составах бетонов на композиционном портландцементном вяжущем позволило повысить остаточную прочность огнеупорных композитов в зоне критических температур. Это обстоятельство существенно сказалось на термостойкости портландцементных жаростойких композитов и позволяет данным бетонам расширить область применения в футеровках тепловых агрегатов с температурой эксплуатации от 700 до 1200 °С.

Введение наноразмерного наполнителя в состав глинозёмистого цемента позволило также повысить практически все эксплуатационные характеристики тяжелых шамотного и муллитового жаростойких бетонов, увеличить температуру эксплуатации до 1300÷1450 °С с одновременным ростом их прочностных показателей в зоне критических температур.

С целью проверки влияния добавки шлама ЩТА на реологические характеристики смесей на жидком стекле были проведены экспериментальные исследования. Были получены результаты по степени влияния добавки шлама ЩТА на свойства смешанных связующих на основе жидкого стекла. Тонкомолотым огнеупорным компонентом в вяжущем на жидком стекле служил отработанный катализатор ИМ-2201 с толщиной помола $S_{уд} \geq 5500 \text{ см}^2/\text{г}$. Отвердителем натриевого жидкого стекла служил традиционный кремнефтористый натрий в одной серии составов. В другой серии жидкостекольных составов отвердителем служил глинозёмистый цемент. Нанотехногенное сырьё в виде шлама ЩТА вводилось в состав жидкостекольного связующего в сухом состоянии в количестве от 5 до 15 % по массе. Плот-

ность жидкого стекла была постоянной и составляла $\rho_{ж.ст.} = 1340 \text{ кг/м}^3$. Жидкое стекло вводилось в жаростойкие составы до получения теста нормальной густоты, определяемой по прибору Вика. Кремнефтористый натрий вводился в состав связующего в количестве 10 % от массы жидкого стекла. В сериях опытов, где отвердителем являлся глинозёмистый цемент, соотношение между огнеупорной тонкокомлотой составляющей и отвердителем составляло 3 : 1 по массе.

Исследование основных свойств смешанного связующего на жидком стекле выявило зависимость изменения его физико-термических показателей от количества введенного нанотехногенного сырья (шлама ЩТА) в его состав (таблица 6).

Таблица 6 – Составы и свойства жаростойких композиций на основе жидкого стекла

№№ состава	Состав вяжущего, кг/м^3	Жидкостно-твердое отношение, ж/т	$R_{сж.}$, МПа, после трех суток воздушного твердения	Огнеупорность смешанного вяжущего, °С	Термостойкость, водные тепломены
1	ИМ-2201 – 1350 Кремнефтористый натрий – 65 Жидкое стекло – 650	0,46	27,5	1540	22
2	ИМ-2201 – 1215 Шлам ЩТА – 135 Кремнефтористый натрий – 62 Жидкое стекло – 606	0,43	37,4	1560	25
3	ИМ-2201 – 1050 ГЦ-40 – 350 Жидкое стекло – 650	0,46	32,1	1580	27
4	ИМ-2201 – 945 ГЦ-40 – 315 Шлам ЩТА – 140 Жидкое стекло – 615	0,44	40,5	1610	30

С целью определения оптимального содержания шлама щелочного травления алюминия в вяжущих на основе жидкого стекла было проведено математическое планирование эксперимента и получена математическая двухфакторная квадратичная модель (рисунок 8). В качестве варьируемых факторов были приняты: шлам ЩТА (X_1) в пределах от 5 до 15 % и соотношение между количеством жидкости и порошка (X_2). В программе регрессионного анализа «STATISTICA 10.0» было получено уравнение регрессии второго порядка от двух факторов. Уравнение регрессии функции «у» после расчета коэффициентов, найденных с помощью t-критерия Стьюдента, принимает следующий вид:

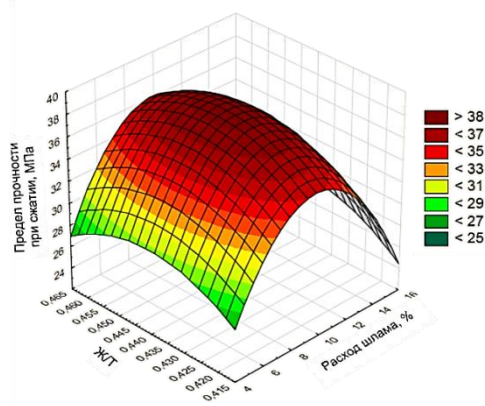


Рисунок 8 – Зависимость отклика «у» от факторов X_1 и X_2

$$y(R_{сж.}^{НВТ}) = -853,7333 + 3,7933X_1 + 3950,833X_2 - 0,262x_1^2 + 3X_1X_2 - 4500x_2^2.$$

Выбранная математическая модель адекватно с доверительной вероятностью 0,95 описывает исследуемую систему, и было выявлено, что большее влия-

ние на прочность при сжатии оказывает расход шлама ЦТА.

На рисунке 9 представлены графические зависимости прочности жаростойких композиций на основе жидкого стекла. Установлено, что применение традиционного вяжущего на жидком стекле позволило значительно повысить физико-термические показатели жаростойких композиций. Применение ГЦ-40 в качестве отвердителя в составах на основе жидкого стекла существенно отразилось на таких их важных эксплуатационных характеристиках как огнеупорность (рисунок 10) и термостойкость. Следует отметить, что замена кремнефтористого натрия как легкоплавкого вещества и вещества, участвующего в составах легкоплавких эвтектик, таким высокоогнеупорным соединением как глинозёмистый цемент, значительно повысило не только первоначальные прочностные показатели, но и эксплуатационные.

На основе смешанных вяжущих на жидком стекле были разработаны составы тяжелых жаростойких бетонов с температурой применения 1350 °С и 1450 °С. С применением шамотного заполнителя и муллитового были подобраны составы тяжелых жаростойких бетонов (таблица 7).

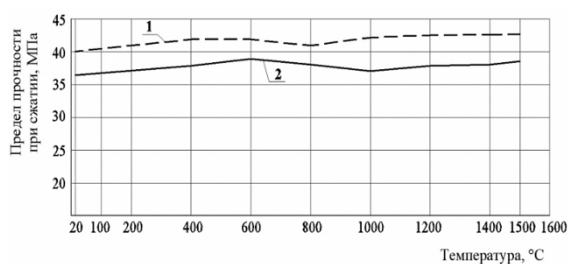


Рисунок 9 – Зависимости изменения прочностных показателей жаростойких композиций: 1 – жидкое стекло с ГЦ-40; 2 – жидкое стекло с Na_2SiF_6

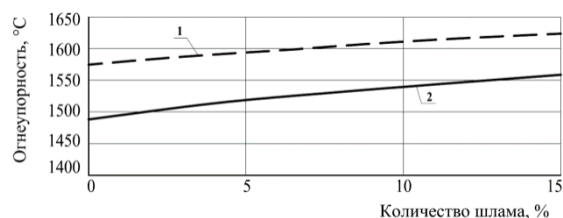


Рисунок 10 – Огнеупорность вяжущего на жидком стекле в зависимости от вида отвердителя и количества шлама ЦТА: 1 – отвердитель ГЦ-40; 2 – отвердитель Na_2SiF_6

Таблица 7 – Составы тяжелых жаростойких бетонов и их свойства

Заполнитель	Расход на 1 м ³ бетона, кг					Средняя плотность, кг/м ³ в сухом состоянии	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения, сушки и обжига при температуре, °С				
	жидкое стекло	отвердитель	ИМ-2201	шлам ЦТА	крупный и мелкий заполнитель		20	100	800	1200	max
Шамот (ШБ)	380	38 (Na_2SiF_6)	400	40	650+750	2190	$\frac{32,0}{94}$	$\frac{34,1}{100}$	$\frac{31,5}{92}$	$\frac{33,6}{98}$	$\frac{34,1}{100}$ (1300)
Муллит (МЛС-62)	365	100 (ГЦ)	300	40	700+800	2290	$\frac{38,6}{98}$	$\frac{39,2}{100}$	$\frac{34,5}{88}$	$\frac{35,9}{92}$	$\frac{39,1}{99}$ (1400)

Разработанные тяжелые жаростойкие бетоны имеют первоначальные прочностные показатели, соответствующие классам В22,5 и В25. Термостойкость разработанных тяжелых жаростойких бетонов на смешанных вяжущих на основе жидкого стекла соответствовала маркам Т₁20 и Т₁30 по ГОСТ 20910-90. Также была разработана широкая гамма составов легких жаростойких бетонов на пористых заполнителях с плотностью от 500 до 700 кг/м³, применяемых в качестве эффективной теплоизоляции футеровок тепловых агрегатов.

Аналогичные работы по получению смешанных жаростойких вяжущих бы

ли проведены с композициями на основе безводного силиката натрия. Вначале в результате совместного помола силикат-глыбы с шамотным и муллитовым компонентами были получены силикат-натриевые жаростойкие вяжущие. Соотношение между силикат-глыбой и огнеупорным компонентом было взято традиционное, а именно 20 : 80 %. Как показали испытания, введение шлама ЦТА в количестве 10 % в составы силикат-натриевых композиций за счёт пластифицирующего эффекта снижает водотвердое отношение на 12÷14 %, что сказывается на повышении первоначальных прочностных показателей. Некоторые физико-термические показатели жаростойких силикат-натриевых композиций приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-термические свойства жаростойких силикат-натриевых композиций с добавкой шлама щелочного травления алюминия (наполнителя)

Показатели качества		Количество наполнителя (шлам ЦТА), % по массе				
		0	5	10	15	
1. Предел прочности при сжатии, МПа, после термообработки при 200 °С		$\frac{29,1}{32,6}$	$\frac{31,1}{35,1}$	$\frac{33,4}{37,2}$	$\frac{25,0}{33,8}$	
2. Средняя плотность, кг/м ³ , после термообработки при 200 °С		$\frac{1935}{2210}$	$\frac{1890}{2170}$	$\frac{1905}{2198}$	$\frac{1865}{2154}$	
3. Предел прочности при сжатии, МПа, после обжига при температурах, °С	800	$\frac{28,6}{31,9}$	$\frac{31,6}{33,7}$	$\frac{34,2}{38,1}$	$\frac{28,1}{31,7}$	
		1000	$\frac{28,7}{32,1}$	$\frac{41,4}{43,6}$	$\frac{42,4}{47,2}$	$\frac{38,1}{42,9}$
	1100		$\frac{32,8}{35,1}$	$\frac{42,9}{49,1}$	$\frac{48,1}{49,4}$	$\frac{42,6}{41,1}$
		1200	$\frac{31,6}{34,8}$	$\frac{43,9}{47,7}$	$\frac{48,9}{49,7}$	$\frac{40,8}{43,9}$
	1300		$\frac{27,4}{30,1}$	$\frac{39,8}{43,6}$	$\frac{41,8}{45,6}$	$\frac{36,6}{38,7}$
		1400	$\frac{-}{30,9}$	$\frac{-}{34,7}$	$\frac{-}{36,7}$	$\frac{-}{29,9}$
	4. Огневая усадка, %, при максимальной температуре применения		$\frac{0,32 (1200)}{0,27 (1300)}$	$\frac{0,35}{0,31}$	$\frac{0,39 (1200)}{0,34 (1400)}$	$\frac{0,41}{0,38}$
	5. Термостойкость, водные теплосмены		$\frac{23}{25}$	$\frac{25}{27}$	$\frac{26}{28}$	$\frac{23}{25}$
	6. Огнеупорность, °С		$\frac{1420}{1560}$	$\frac{1430}{1580}$	$\frac{1480}{1630}$	$\frac{1490}{1645}$
	Примечание – В числителе приведены данные для шамот-силикат-натриевых композиций; в знаменателе – для муллит-силикат-натриевых композиций					

Как видно из данных таблицы 8, максимальное значение предела прочности при сжатии у шамот-силикат-натриевых и муллит-силикат-натриевых композиций наблюдается после обжига при температуре 1200 °С, при этом необходимо отметить, что механическая прочность жаростойких композиций с 10 % добавкой шлама щелочного травления алюминия более чем в 1,5 раза превышает прочность при сжатии исходных бездобавочных композиций (контрольный состав). Объяснение такому характеру изменения прочности было получено в ходе петрографических исследований. Исследования проводили на образцах, подвергнутых

термообработке 1200 °С (рисунки 11 и 12), на поляризационном микроскопе в проходящем и отраженном свете.

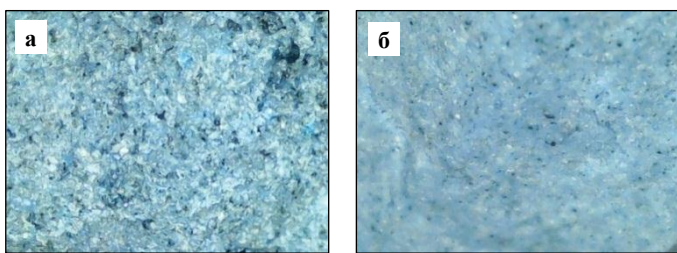


Рисунок 11 – Сколы образцов шамот-силикат-натриевых композиций на основе силикат-глыбы (увеличение $\times 64$): а – контрольный состав; б – состав с добавкой 10 % шлама ЩТА

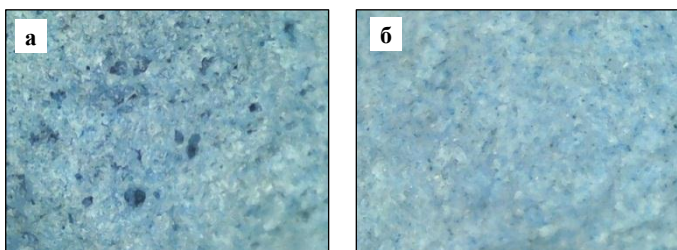


Рисунок 12 – Сколы образцов муллит-силикат-натриевых композиций на основе силикат-глыбы (увеличение $\times 64$): а – контрольный состав; б – состав с добавкой 10 % шлама ЩТА

Оптические исследования показали, что структура контрольных бездобавочных образцов (рисунки 11, а и 12, а) неравномерно зернистая и неравномерно пористая. Четко различаются включения белого цвета в аморфной массе. Включения размером от 0,05 до 0,3 мм по контуру оплавлены и состоят из минеральных новообразований в виде муллита. Поровое пространство образцов занимает значительный объем, около 20–25 %. Поры неправильной формы, чаще щелевидные, изолированные и неравномерно распределены в аморфной массе. Размер пор колеблется от 0,01 до 1,0 мм.

Наряду с этим следует отметить, что образцы с 10 % добавкой шлама щелочного травления алюминия (рисунки 11, б и 12, б) обладают

более лучшими показателями, чем образцы без добавки шлама. Так, поровое пространство занимает всего около 8–12 %. При этом поры имеют замкнутую форму, близкую к изометрической, иногда овальной. Они изолированные и распределены в аморфной массе. Размер пор колеблется от 0,01 до 0,02 мм. В целом структура образцов уплотненная, аморфно зернистая, пористая. Включения белого цвета имеют размытые контуры в виде мелких пятен, которые равномерно распределены в однородной аморфной массе. Размер их в пределах 0,01–0,02 мм и состоят из минеральных новообразований в виде муллита и силлиманита. Таким образом, показано, что шлам щелочного травления алюминия может быть использован не только для интенсификации, но и для синтеза важных огнеупорных соединений, в том числе и силлиманита (Al_2SiO_5), что приводит к заметному повышению термомеханических показателей (огнестойкость, долговечность, прочность).

Высокие огнеупорность и термическая стойкость силикат-натриевых композиций позволили на их основе получить эффективные тяжелые жаростойкие бетоны. Применение шамотного и муллитового заполнителей в составах жаростойких бетонов на смешанных силикат-натриевых вяжущих, позволило получить огнеупорные композиты классов В25 и В30. Термостойкость разработанных тяжелых жаростойких бетонов на смешанных силикат-натриевых вяжущих соответствовала маркам Т₁20 и Т₁30 по ГОСТ 20910-90.

На основании выполненных исследований было проведено опытное внедрение, выявлен технический и получен экономический эффекты. Внедрение жаростойкого керамзитобетона и шамотного тяжелого бетона на глинозёмистом сме-

шанном вяжущем было выполнено на Бузулукском кирпичном заводе. Завод принял к внедрению разработанные составы жаростойких бетонов для изготовления футеровок вагонеток туннельных печей. В процессе внедрения было изготовлено 2,1 м³ легкого жаростойкого керамзитобетона, выполняющего роль теплоизоляционного слоя вагонеток и 1,36 м³ тяжелого шамотного бетона, работающего в верхнем слое вагонеток. При этом экономический эффект от внедрения составил 285358 руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. На основе теоретических и экспериментальных исследований доказана возможность получения смешанных жаростойких вяжущих на основе гидравлических цементов (портландцемент и глиноземистый цемент) и с применением жидкого стекла и диспергированной силикат-глыбы путем введения нанотехнологического сырья в виде шлама щелочного травления алюминия в качестве наполнителя полифункционального действия.

2. Установлено, что цементный камень на основе портландцемента с тонко-молотой огнеупорной добавкой и наноразмерным наполнителем характеризуется повышенной прочностью. При этом наибольший предел прочности при сжатии наблюдается при содержании 10 % наполнителя. Упрочнение жаростойкого цементного камня в 1,5 раза обусловлено физико-химическими превращениями, что подтверждено результатами петрографических исследований и РФА, на стадии НВТ и сушки за счет усиленной кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, упрочняющей гелеобразную часть цементного камня и уплотнения структуры вследствие снижения на 18 % В/Ц. После обжига в зоне критических температур (800÷1000 °С) остаточная прочность жаростойких композиций повышается с 42 % до 55 % в результате образования высокотемпературных соединений $n\text{CaO}\cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$; $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2$; $n\text{CaO}\cdot m\text{Cr}_2\text{O}_3$. При термообработке 1200 °С и выше в цементирующей массе наблюдаются минеральные новообразования муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) и силлиманита (Al_2SiO_5).

3. Добавление наноразмерного наполнителя в составы жаростойких композиций на основе глиноземистого цемента ГЦ-40 приводит к уменьшению в два раза объема порового пространства в результате снижения водоцементного фактора с 28 % до 23,3 %, а с помощью комплекса физико-химических методов анализа было выявлено, что повышенное содержание гидрата $\text{Al}(\text{OH})_3$ способствует упрочнению гелекристаллического каркаса образцов на стадии НВТ за счет замедления процессов кристаллизации гексагональных гидроалюминатов SAH_{10} , C_4AH_{14} . С повышением температуры до 1400 °С на рентгенограммах жаростойких образцов отмечается интенсификация образования тугоплавких соединений CA и CA_2 . Помимо выше перечисленных соединений были идентифицированы пики муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), что объясняется присутствием в наполнителе активных компонентов глиноземистого и кремнеземистого состава.

4. Показано, что разработанные жаростойкие тяжелые и легкие бетоны классов И11÷И14 по ГОСТ 20910-90 на основе оптимальных композиций вяжущих гидравлического твердения повысили свои прочностные показатели после

НВТ и сушки соответственно до 40 МПа и 3,25 МПа, а остаточная прочность после обжига при 800 °С составила 48÷50 %. Для всех составов бетона характерно равномерное увеличение усадки с ростом температуры нагрева, которая не превышает 0,4 % для тяжелых бетонов и 0,7 % для легких. Повышение термостойкости у легких бетонов до 15 воздушных теплосмен, а у тяжелых до 30 водных теплосмен позволило расширить область их применения с температурой эксплуатации от 1100 °С до 1450 °С.

5. Разработаны составы жаростойких растворов различного назначения, эффективно работающие в условиях высоких температур (температура до 1400 °С):

- жаростойкие кладочные растворы на основе смешанных гидравлических вяжущих характеризуются следующими свойствами: средняя плотность смеси – 1915÷1925 кг/м³; прочность при сжатии при максимальной температуре обжига – 22,8÷26,7 МПа; адгезия (прочность сцепления в зоне критических температур) – 1,39÷1,84 МПа; термостойкость – до 22 циклов;

- жаростойкие теплоизоляционные растворы на основе смешанных гидравлических жаростойких вяжущих характеризуются следующими свойствами: средняя плотность – 1215 кг/м³; прочность при сжатии при максимальной температуре обжига – 2,6 МПа; адгезия (прочность сцепления в зоне критических температур) – 0,76 МПа; термостойкость – 16 воздушных теплосмен.

6. Применение шлама ЩТА в составах смешанных жаростойких вяжущих на основе жидкого стекла с применением в качестве отвердителя кремнефтористого натрия и глиноземистого цемента позволило снизить их жидкостно-твердое отношение (Ж/Т), что привело к повышению в 1,4 раза предела прочности при сжатии. С целью оптимизации составов данных жаростойких композиций проведено математическое планирование эксперимента, в результате чего получена двухфакторная квадратичная модель прочности при сжатии с расходом шлама 10 % при Ж/Т=0,44. Жаростойкие композиции на жидком стекле имеют следующие термические показатели:

- композиции, где в качестве отвердителя использовался традиционный кремнефтористый натрий: огнеупорность – 1560 °С; термостойкость – 25 циклов;

- композиции, где в качестве отвердителя использовался глиноземистый цемент ГЦ-40: огнеупорность – 1610 °С; термостойкость – 30 циклов.

7. Установлено, что применение шамотного и муллитового заполнителей в составах бетонов в композиции со смешанными связующими на основе жидкого стекла позволило получить тяжелые жаростойкие бетоны с классами по прочности В25 и В30. Термостойкость шамотных жаростойких бетонов соответствует марки Т₁20, а муллитовых – Т₁30 по ГОСТ 20910-90.

8. Предложены жаростойкие композиции на основе диспергированной силикат-глыбы, включающие нанотехногенное сырье в виде шлама ЩТА в качестве наполнителя в количестве от 5 % до 15 %, что позволило снизить на 14 % водосодержание и количество плавня. Это позволило повысить в 1,5 раза прочность при сжатии у композиций с добавкой 10 % наполнителя. Максимальное значение предела прочности при сжатии у смешанных жаростойких силикат-натриевых композиций наблюдается при температуре 1200 °С и равно 49,7 МПа, что объясняется интенсификацией фаз муллита (Al₆Si₂O₁₃) и появлением силлиманита.

9. Установлено, что содержание шлама ЩТА в количестве 10 % в смешанных жаростойких силикат-натриевых композициях позволяет повысить подвижность бетонной смеси с $1,7 \div 2$ до $3,5 \div 3,8$ см, при этом снижая ее жесткость с $20 \div 23$ до $9 \div 12$ с. Одновременно отмечено, что при увеличении расхода шлама ЩТА до 15 % повышается усадка бетонных образцов, а при введении шлама в количестве 5 % не происходит должного пластифицирующего эффекта. Возможность регулирования реотехнологических свойств бетонной смеси позволила получить на основе смешанных силикат-натриевых вяжущих огнеупорные композиты классов В25 и В30, термостойкость которых соответствовала маркам Т₁20 и Т₁30.

10. Опытные-промышленные испытания и внедрение разработанных составов жаростойких бетонов установили возможность снижения себестоимости блоков и изделий, необходимых для футеровки вагонеток туннельных печей на Бузулукском кирпичном заводе (Оренбургская область) и увеличения межремонтного пробега кирпичных вагонеток. Экономический эффект от внедрения составил 285358 руб./год.

Рекомендации. Результаты исследований рекомендованы к внедрению в учебный процесс СамГТУ при подготовке бакалавров по направлению «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», а также магистров по направлению «Строительство».

Временную технологическую инструкцию по применению жаростойких бетонов на смешанных вяжущих в футеровках вагонеток туннельных печей рекомендуется внедрить на заводах кирпичного производства.

Перспективой дальнейшей разработки темы исследования является совершенствование составов жаростойких композитов (растворов, бетонов) за счет применения в процессах получения вяжущих шламоподобного сырья с другим химсоставом, а также за счет использования огнеупорного лома муллитокорундового, хромомagneзитового и корундового составов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

В рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России:

1. Чумаченко, Н.Г. Применение высокоглиноземистых шламов в технологических процессах производства безобжиговых огнеупоров и клинкерных керамических материалов / Н.Г. Чумаченко, А.И. Хлыстов, С.В. Пастушков, **А.В. Власов** // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №7-8. – С. 47–50. (ИФ РИНЦ – 0,336; 0,25/0,063)

2. Хлыстов, А.И. Получение комплексного жаростойкого вяжущего на основе алюмосиликатных и высокоглиноземистых отходов промышленности / А.И. Хлыстов, Л.Н. Безгина, **А.В. Власов**, А.И. Линев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – №7-8. – С. 52–56. (ИФ РИНЦ – 0,324; 0,313/0,125)

3. Хлыстов, А.И. Жаростойкие бетоны на жидком стекле повышенной долговечности / А.И. Хлыстов, И.В. Горюшинский, **А.В. Власов** // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №4-5. – С. 23–28. (ИФ РИНЦ – 0,329; 0,375/0,125)

4. Хлыстов, А.И. Применение высокоглиноземистых шламов в технологических процессах производства обжиговых и безобжиговых огнеупоров / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов**, М.В. Коннов // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – №5. – С. 218–222. (ИФ РИНЦ – 0,329; 0,375/0,125)

5. Хлыстов, А.И. Высокоглиноземистое шламоподобное нанотехногенное сырье – комплексный модификатор в составах огнеупорных футеровочных материалов / А.И. Хлыстов,

А.В. Власов, Е.М. Власова // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – №11. – С. 33–38. (ИФ РИНЦ – 0,608; 0,375/0,125)

6. Хлыстов, А.И. Высокоглиноземистое шламоподобное сырье – современный комплексный модификатор жаростойких вяжущих и бетонов на их основе / А.И. Хлыстов, М.Н. Баранова, С.В. Соколова, **А.В. Власов** // Огнеупоры и техническая керамика. – 2018. – №7-8. – С. 17–24. (ИФ РИНЦ – 0; 0,5/0,25)

В изданиях, входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus:

7. Hlystov, A.I. Efficiency improvement of heat-resistant concrete through the use of sludge technogenic raw material /A.I. Hlystov, V.A. Shirokov, **A.V. Vlasov** // XXIV R-S-P seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (24RSP). 2015. Procedia Engineering. – P.290–296.

Публикации в других изданиях и сборниках:

8. Хлыстов, А.И. К вопросу о применении высокоглинозёмистых шламовых отходов в составах жаростойких бетонов / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов** // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 67-й Всерос. науч.-техн. конф. по итогам НИР 2009 года; Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. – Самара : СГАСУ. – 2010. – С. 244–245.

9. Хлыстов, А.И. Повышение эффективности жаростойких композитов за счёт применения химических связующих / А.И. Хлыстов, С.В. Соколова, **А.В. Власов** // Технологии бетонов. – 2010. – №9-10 (50-51). – С. 30–33.

10. Хлыстов, А.И. Минеральное тугоплавкое техногенное сырье - надежная сырьевая база для производства жаростойких материалов / А.И. Хлыстов, М.В. Коннов, **А.В. Власов**, Е.А. Чернова // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. – Самара : СГАСУ. – 2011. – №4. – С. 87–92.

11. Хлыстов, А.И. Ресурсосберегающие технологии в производстве огнеупорных футеровочных материалов / А.И. Хлыстов, Э.Н. Бородачева, **А.В. Власов** // Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии. Материалы XV академических чтений РААСН – Международной научно-технической конференции. – Казань : КГАСУ. – 2011. – Т.2. – С. 206–209.

12. **Власов, А.В.** Высокоглинозёмистые шламы – новая полифункциональная добавка в составах жаростойких бетонов / **А.В. Власов**, А.И. Хлыстов // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 68-й всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2010года; Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. – Самара : СГАСУ. – 2011. – С. 548–549.

13. Хлыстов, А.И. Повышение эффективности жаростойких материалов за счет применения жидкого стекла и фосфатных связующих / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов**, М.В. Коннов, Е.А. Чернова // Проблемы прочности и долговечности бетона и железобетона: материалы научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора Полака Алексея Филипповича; Уфимский. гос. нефтяной технический ун-т. – Уфа : УГНТУ. – 2011. – С. 188–193.

14. Хлыстов, А.И. Аллюминатные шламы в составах жаростойких бетонов / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов** // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 69-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2011года; Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. – Самара : СГАСУ. – 2012. – С. 168–169.

15. Хлыстов, А.И. Глиноземсодержащие шламовые отходы – добавка полифункционального действия в составах жаростойких бетонов / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов** // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 70-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2012года; Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. – Самара : СГАСУ. – 2013. – Ч.II. – С. 131–133.

16. Хлыстов, А.И. Жаростойкие бетоны на основе гидравлических цементов повышенной долговечности / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов** // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 71-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2013года; Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. – Самара : СГАСУ. – 2014. – С. 590–593.

17. Хлыстов, А.И. Повышение эффективности жаростойких вяжущих на основе портландцемента за счёт применения высокоглинозёмистых шламовых отходов / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов** // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 72-й Всерос-

сийской научно-технической конференции по итогам НИР 2014 года; Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. – Самара : СГАСУ. – 2015. – С. 76–80.

18. **Власов, А.В.** Высокоглиноземистые шламы в составах жаростойких вяжущих и бетонов / **А.В. Власов**, А.И. Хлыстов // 2-ая Международная научно-техническая конференция, посвященная 45-летию архитектурно-строительного факультета ОГУ «Инновационные строительные технологии. Теория и практика»: Материалы конференции. – 29-30 октября 2015 г. – Оренбург, Россия : ООО ИПК «Университет», 2015. – С. 247–251.

19. Хлыстов, А.И. Минеральные промышленные отходы Самарской области – надежная сырьевая база в производстве жаростойких бетонов / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов**, В.А. Широков, Е.А. Чернова, Д.И. Исаев // Материалы международной научной конференции, посвященной 60-летию Оренбургского государственного университета «Наука и образование: Фундаментальные основы, технологии, инновации» – 15-17 сентября 2015 г. – Оренбург : ООО ИПК «Университет», 2015. – С. 204–210.

20. **Власов, А.В.** Модифицированные жаростойкие вяжущие на основе глиноземистого цемента / **А.В. Власов** // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: материалы X Международной конференции молодых учёных. – Пенза : ПГУАС, 2015. – С. 33–36.

21. Хлыстов, А.И. Модифицированные жидкостекольные жаростойкие связующие / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов** // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 73-й Международной научно-технической конференции по итогам НИР 2015 года; Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. – Самара : СГАСУ. – 2016. – С. 51–54.

22. Хлыстов, А.И. Модификация жаростойких вяжущих – способ повышения физико-термических характеристик материалов на их основе / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов** // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Казахстанцы – нация единого будущего». – Уральск : Западно-Казахстанский инновационно-технологический университет, 2016. – С. 118–121.

23. Хлыстов, А.И. Высокоглиноземистые промышленные отходы промпредприятий Самарской области в составах жаростойких бетонов / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов**, В.А. Широков, Е.М. Власова // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона: сборник научных трудов по материалам V международной научно-практической конференции. – Саратов : СГТУ, 2017. – 424 с. – ISBN 978-5-7433-3151-2.

24. Хлыстов, А.И. Высокоглиноземистые шламовые отходы – нанотехногенная добавка – модификатор жаростойких вяжущих / А.И. Хлыстов, **А.В. Власов**, Е.М. Власова // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: материалы XII Международной научно-технической конференции молодых ученых, посвященной памяти профессора В.И. Калашникова. – Пенза : ПГУАС, 2017. – С. 152–156.

Власов Алексей Васильевич

ЖАРСТОЙКИЕ ВЯЖУЩИЕ И БЕТОНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАМОВОГО ОТХОДА

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 01.07.2019. Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная. Печать лазерная.

Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 796.

Отпечатано в АНО «Бузулукский центр содействия СМИ»
461040 Оренбургская обл., г. Бузулук, ул. О. Яроша, 65.