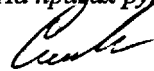


На правах рукописи



СОКОЛОВА СВЕТЛАНА ВЛАДИМИРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ
ЖАРОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ РАСТВОРАМИ ФОСФАТОВ**

Специальность 05.23.05- Строительные материалы и изделия

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
технических наук**

Самара 2006

Работа выполнена в Самарском государственном архитектурно-
строительном университете

Научный руководитель: доктор технических наук
Хлыстов Алексей Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Абдрахимов Владимир Закирович
кандидат технических наук
Горин Владимир Михайлович

Ведущая организация: ЗАО «Волгаогнеупор» г. Самара

Защита состоится «15» декабря 2006 г. в 13.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.213.01 в Самарском государственном
архитектурно-строительном университете по адресу: 443001, г. Самара,
ул. Молодогвардейская, 194, ауд. 0407

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского
государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан «10» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор

Коренькова —

Коренькова С.Ф.

Общая характеристика работы

Актуальность

Повышение производительности тепловых агрегатов зависит от той части футеровки, которая в большей степени подвержена химико-термическому воздействию агрессивной среды. Увеличение межремонтного периода, сокращение продолжительности капитального и текущего ремонтов являются существенным резервом повышения производительности промышленных печей и других тепловых агрегатов.

Одним из перспективных направлений решения данной проблемы – это применение новых огнеупорных футеровочных материалов: жаростойких бетонов и растворов.

По сравнению с традиционными огнеупорами они обладают многими преимуществами. Из жаростойких бетонов можно получить монолитную прочную футеровку любой конфигурации и любых размеров. Жаростойкие бетоны и растворы дают возможность полной механизации работ при изготовлении футеровки тепловых агрегатов.

При ремонтах существующих тепловых агрегатов применяют огнеупорные покрытия, выполняемые на основе жаростойких растворов в виде защитных обмазок. Это приводит к тому, что в некоторых случаях нецелесообразно изготавливать крупные блоки из жаростойких бетонов. Для повышения срока службы тепловых агрегатов, выполненных из штучных огнеупоров, также возможно нанесение огнеупорных обмазок на существующую футеровку.

Жаростойкая защитная обмазка позволяет резко сократить расходы на дорогостоящие огнеупоры, а ремонт теплового агрегата сводится к очистке старого выработанный слоя обмазки и нанесению нового без разборки основной кладки.

Работа выполнена в соответствии с научно-технической программой Министерства образования и науки РФ «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» (Подпрограмма «Архитектура и строительство») и по плану НИР СГАСУ.

Цель и задачи диссертационной работы. Основной целью диссертационной работы является разработка научных и практических основ структурно-химической модификации огнеупорных футеровочных материалов, позволяющей значительно повысить физико-термические показатели футеровки и увеличить ее стойкость и долговечность.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- теоретически обосновать возможность использования фосфатных связок в качестве растворов – модификаторов огнеупорных футеровочных материалов;
- разработать механизм повышения физико-термических свойств штучных керамических огнеупоров и жаростойких бетонов путем структурно-химической модификации растворами фосфатных связок;
- разработать технологию структурно – химической модификации огнеупорных футеровочных материалов, определяющую их долговечность;

- изучить изменение структуры твердой фазы модифицированных огнеупорных футеровочных материалов в зависимости от температуры;
- исследовать влияние электрофизических параметров модифицированных огнеупорных футеровочных материалов на их долговечность;
- разработать технологию ремонтных работ огнеупорных футеровок с помощью растворов – модификаторов;
- провести производственную проверку разработанного способа ремонта футеровки тепловых агрегатов, основанного на структурно – химической модификации огнеупорных футеровочных материалов.
- расчитать технико–экономическую эффективность разработанного способа ремонта футеровок.

Научная новизна работы

Научная новизна заключается в теоретическом обосновании применения химически активных фосфатных связей для структурной модификации огнеупорных футеровочных материалов. При этом:

- установлено влияние структурно-энергетических параметров фосфатов на их свойства при высоких температурах;
- выявлена основная структурно-энергетическая характеристика гидроксидов металлов, определяющая их химическую активность по отношению к фосфатным связкам;
- разработана классификация гидроксидов металлов исходя из величин энергии кристаллической решетки по их взаимодействию с ортофосфорной кислотой;
- получена зависимость температуры плавления фосфатов от таких структурно-энергетических параметров как их средняя энергия связи и ионная плотность;
- установлена возможность применения фосфатных связей для поверхностной модификации огнеупорных футеровочных материалов.

Новизна исследований подтверждена полученным патентом РФ № 2265780 «Способ ремонта футеровки тепловых агрегатов жаростойким бетоном»

Практическая ценность работы

- разработана технология текущего ремонта футеровок тепловых агрегатов, выполненных как на основе штучных огнеупоров, так и с применением жаростойких бетонов;
- разработан способ ремонта футеровки вращающихся керамзитобжигательных печей путем применения жаростойкого высокоглиноземистого бетона и его структурно-химической поверхностной модификации;
- разработана инструкция по технологии изготовления и нанесения огнеупорных покрытий на футеровку вращающихся керамзитобжигательных печей;
- разработаны рекомендации по повышению долговечности футеровки тепловых агрегатов за счет применения огнеупорных обмазок;
- подготовлен бизнес-план по теме: «Повышение стойкости и долговечности футеровки тепловых агрегатов за счет применения жаростойких бетонов».

Реализация научных исследований

Разработанные составы огнеупорных обмазок прошли производственные испытания и используются на керамзитовых заводах и других предприятиях г. Самары.

Для широкомасштабного внедрения научно-исследовательской работы разработана следующая нормативно-техническая документация: «Инструкция по технологии изготовления и нанесения огнеупорных покрытий на футеровку вращающихся керамзитообжигательных печей»; «Рекомендации по повышению стойкости и долговечности футеровки роторной вращающейся печи».

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных лабораторных исследований и промышленного внедрения используются в учебном процессе Самарского государственного архитектурно-строительного университета при подготовке инженеров по специальности 290 600, магистров и аспирантов.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на международных, всероссийских, региональных, межвузовских и областных конференциях и конгрессах, в том числе: Международной конференции «Экология и рациональное природопользование» (Хургада, Египет, 2004); Первой международной НТК «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» (Тольятти, 2003); Всероссийской научно – практической конференции «Процессы, технологии и оборудование для переработки отходов и вторичного сырья. Полигоны по захоронению отходов». (Самара 2003); VIII Академических чтений РААСН «Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения» (Самара 2004); X Академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения» (Пенза-Казань 2006); Региональных НТК «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика.» СГАСУ (Самара 2001, 2002, 2003, 2004).

Автор защищает

-теоретические и экспериментальные принципы повышения физико-термических параметров огнеупорных футеровочных материалов за счет их поверхностной модификации;

-технологические параметры структурно-химической поверхностной модификации штучных керамических огнеупоров и безобжиговых огнеупорных композитов (жаростойких бетонов) с целью повышения их эксплуатационных показателей;

-зависимости физико-термических показателей огнеупорных обмазок от их состава, технологических параметров и воздействия температур;

-технологии жаростойких бетонов и растворов, пригодных в качестве ремонтных масс для футеровки тепловых агрегатов;

-результаты внедрения разработанных технологий ремонта футеровок с помощью пропиточно-обмазочных масс;

-технико-экономическое обоснование эффективности производства и применения пропиточно-обмазочных масс для ремонта футеровок тепловых агрегатов.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 19 работ, в том числе 9 работ в центральной печати. Новизна технических решений подтверждена патентом РФ.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 154 листах машинописного текста и содержит 28 рисунков, 23 таблицы, приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе приводится литературный обзор и выполненный критический анализ опубликованных работ по вопросам применения жаростойких бетонов и пропиточно-обмазочных составов на фосфатных связующих для ремонта футеровок тепловых агрегатов.

Разработкой пропиточных композиций и эффективных технологий пропитки строительных материалов и, прежде всего, самого распространенного из них – бетона, занимаются давно (США, Япония, Франция, и др.), используя для этой цели различные композиции, в том числе на основе мономеров типа стирола, метилметакрилата, расплава серы. В РФ проблемами повышения долговечности бетонов и огнеупорных композитов занимались: П.П. Будников, К.Д. Некрасов, К.К. Стрелов, А.А. Новопашин, М.М. Сычев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Л.Б. Хорошавин, В.В. Жуков, Ю.И. Гончаров, Т.Б. Арбузова, Н.Г. Чумаченко, С.Ф. Коренькова, В.И. Калашников и др.

Основными операциями в процессе приготовления бетонополимеров являются сушка бетона, пропитка его мономером и полимеризация последнего в теле бетона. Пропитка обычного бетона, который является типичным капиллярно-пористым телом, происходит главным образом под действием капиллярного давления.

При пропитке бетона мономером с его последующей полимеризацией в порах и капиллярах бетона происходят сложные физико-химические процессы, в результате которых в несколько раз возрастает прочность материала. Увеличение прочности и стойкости бетона в этом случае обусловлено рядом факторов, наиболее существенными из которых являются: уменьшение общей пористости материала за счет заполнения пор и капилляров бетона полимером; «залечивание» дефектов в структуре бетона и снижение вследствие этого концентрации напряжений;

наличие объемного полимерного каркаса, обжимающего бетонный скелет и работающего совместно с бетоном; увеличение сцепления между цементным камнем и заполнителем; физико-химическое взаимодействие полимера и твердой высокоразвитой поверхности цементного камня в бетоне; наличие полимерной пленки на поверхности порового пространства, затрудняющей образование микротрещин и многочисленных тонких волокон полимера, образующихся в капиллярах бетона и обладающих повышенными прочностью и модулем упругости.

Структура бетонополимеров определяет их свойства и долговечность. Она зависит как от структуры подвергаемого обработке бетона, так и от режима обработки и применяемых полимеров. При пропитке бетона мономером с последующей полимеризацией его в теле бетона в материале возникает особая структура, которая состоит из затвердевшего цементного камня, скрепляющего зерна в единый монолит, и разветвленной системы нитей и включений полимера.

Недостаточная изученность технологических параметров получения модифицированных бетонов с помощью фосфатных связок и ограниченная сырьевая база сдерживают широкое внедрение этих прогрессивных материалов в промышленность. Поэтому разработка технологии получения модифицированного фосфатными связками огнеупорных композитов, в том числе жаростойкого бетона с использованием недорогих материалов, особенно отходов промышленности, является важнейшей научной и народно-хозяйственной задачами. Внедрение данной технологии будет способствовать освобождению земель от шлако- и шламоотвалов и улучшению экологии страны.

Улучшить свойства керамических огнеупоров и жаростойких бетонов можно с помощью их структурно-химической модификации. Она значительно повышает не только прочность огнеупорных композитов, но и их плотность, снижает проницаемость для жидкостей и газов, увеличивает атмосферостойкость, стойкость к воздействию агрессивных сред. Для структурной модификации огнеупорных композитов могут применяться химически активные неорганические полимеры. Перспективным для этого является использование ортофосфорной кислоты или фосфатных связок.

Во второй главе рассмотрены теоретические основы применения фосфатных связующих в качестве структурного модификатора огнеупорных композитов.

Из всех известных жаростойких вяжущих фосфатные связующие позволяют получить огнеупорные композиты с наибольшими термической стойкостью и химической сопротивляемостью. Известно, что гидроксиды металлов являются более химически активными по сравнению с оксидами. Они присутствуют в большом количестве во многих промышленных отходах (отработанные катализаторы, шлак щелочного травления алюминия и др.). Были произведены расчеты энергии кристаллической решетки ряда гидроксидов некоторых металлов с применением теории профессора Новопашина А.А. На основании полученных данных разработана классификация гидроксидов по степени взаимодействия их с

ортофосфорной кислотой. Результаты расчетов энергии структуры наиболее часто используемых для синтезирования фосфатных связующих гидроксидов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Энергия кристаллической решетки гидроксидов некоторых металлов

Гидроксиды некоторых металлов	Истинная плотность, г/см ³	Ионная плотность, P _i	ΣE^{214}	Энергия кристаллич. решетки, Дж/г
Al(OH) ₃	2,424	0,603	21,22	246,58
Fe(OH) ₃	3,4 - 3,9	0,741	21,22	221,75
Be(OH) ₂	1,9 - 2,4	0,471	4,44	72,40
Mg(OH) ₂	2,35 - 2,46	0,554	4,44	63,45
Ca(OH) ₂	2,24	0,510	4,44	46,02
Fe(OH) ₂	3,4	0,526	4,44	39,17
Li OH	1,43	0,356	1,0	22,36
Ba(OH) ₂	4,5	0,551	4,44	21,53
Na OH	2,130	0,463	1,0	17,43
Pb(OH) ₂	7,592	0,572	4,43	15,84
Cs OH	3,675	0,608	1,0	6,10

n- число катионов;

E- заряд катионов.

Исходя из величин энергии кристаллической решетки гидроксиды металлов по их взаимодействию с ортофосфорной кислотой можно разделить на бурновзаимодействующие, нормальнотвердеющие и твердеющие при нагревании (таблица 2).

Таблица 2

Классификация гидроксидов металлов по степени их взаимодействия с H₃PO₄

№ группы	Характер взаимодействия гидроксидов с ортофосфорной кислотой	Энергия структуры кристаллической решетки, Дж/г
I	Бурновзаимодействующие	221,75-246,58
II	Нормальнотвердеющие	39,17-72,40
III	Твердеющие при нагревании	6,10-22,36

Температура плавления фосфатов, в частности трехзамещенных, также зависит от многих структурно-энергетических показателей. Так, на температуру плавления (t_{пл}) фосфатов в значительной степени влияет радиус модифицирующего катиона (r_к), их ионная плотность (P_i) и средняя энергия связи (E_{ср}).

Определение величины ионной плотности веществ при температуре плавления представляет значительные трудности, так как неизвестны плотность материала и радиусы составляющих его ионов. Однако с известным приближением о температуре плавления можно судить по величинам P_i и E_{ср}, рассчитанным для

веществ при нормальной температуре, т.е. температура плавления фосфатов является функцией от P_i и E_{cp} :

$$t_{пл} = f(P_i^n \cdot E_{cp}) \quad (1)$$

Обработка диаграмм состояния фосфатных систем, а также литературных данных о температуре плавления трехзамещенных ортофосфатов позволила вывести формулу для определения фактора плавкости фосфатов F :

$$F = 100/P_i^{1/3} E_{cp} \quad (2)$$

где: P_i – ионная плотность соответствующего фосфата типа $R_m(PO_4)_n$,

E_{cp} – средняя энергия связи фосфата типа $R_m(PO_4)_n$.

В таблице 3 представлена зависимость температуры плавления фосфатов металлов от их структурно-энергетических характеристик. Фосфаты металлов расположены по группам, соответствующим их валентностям. Они отвечают следующему уравнению:

$$t_{пл} = 376,8 nF \quad (3)$$

где: n – валентность катиона;

F – фактор плавкости.

Наиболее высокую тугоплавкость имеют фосфаты трехвалентных металлов, а именно Al^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} и другие. Высокая температура плавления объясняется, по-видимому, кристаллохимическим строением данных фосфатов и высокой тугоплавкостью соответствующих оксидов.

Таблица 3

Зависимость температуры плавления фосфатов металлов от их структурно-энергетических характеристик

Валентность	Название вещества	Химическая формула	Температура плавления, °С	Фактор плавкости
III	Фосфат бора	BPO_4	1010	1,18
	Фосфат железа	$FePO_4$	1300	1,3
	Фосфат иттрия	YPO_4	1700	1,45
	Фосфат хрома	$CrPO_4$	1760	1,46
	Фосфат алюминия	$AlPO_4$	2000	1,5
	Фосфат лантана	$LaPO_4$	2180	1,7
II	Фосфат бериллия	$Be_3(PO_4)_2$	1200	1,6
	Фосфат бария	$Ba_3(PO_4)_2$	1630	2
	Фосфат стронция	$Sr_3(PO_4)_2$	1700	2,03
	Фосфат кальция	$Ca_3(PO_4)_2$	1830	2,08
I	Фосфат лития	Li_3PO_4	820	2,6
	Фосфат натрия	Na_3PO_4	1490	3,61
	Фосфат цезия	Cs_3PO_4	1830	4

В третьей главе изложен материал, содержащий описание методик исследований и характеристик исходных материалов.

Изучение состава и свойств сырьевых материалов, а также образцов огнеупорных обмазок и модифицированных фосфатами изделий проводились с применением комплекса современных методов исследований: химического, петрографического, дифференциально-термического и рентгенографического. Для

разработки способа повышения долговечности покрытия проводились и dilatометрические исследования образцов. В работе использованы как стандартные методики, так и специально разработанные для решения возникавших в процессе работы задач. Была разработана методика измерения электропроводности модифицированных фосфатами огнеупорных композитов и предложена методология исследования высокотемпературных футеровочных материалов с целью оптимизации их состава по такому критерию долговечности как изменение электросопротивления при нагревании. На рисунке 1 представлена принципиальная схема определения электросопротивления огнеупорных футеровочных материалов, подвергнутых структурно-химической модификации с помощью пропиточно-обмазочных составов.

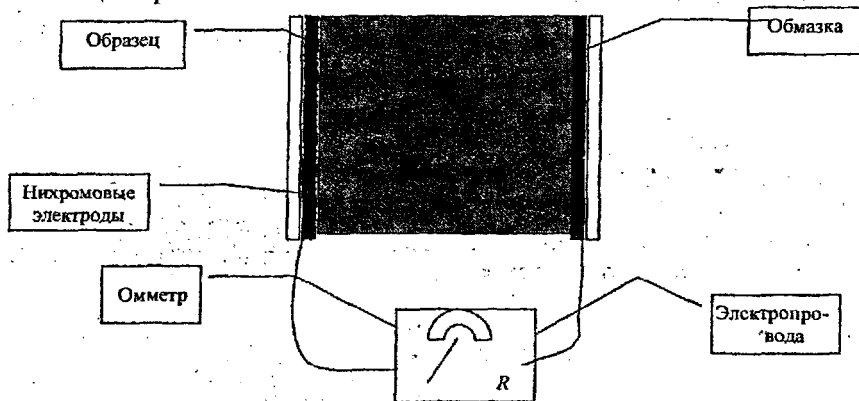


Рис.1. Схема определения электросопротивления модифицированных огнеупорных футеровочных материалов.

Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4

Изменение электросопротивления модифицированного шамотного огнеупора в зависимости от типа пропиточно-обмазочного состава и температуры нагревания

Пропиточно-обмазочные составы	Удельное электросопротивление, ρ , Ом.см при t в $^{\circ}\text{C}$			
	600	800	1000	1200
1. H_3PO_4 (70% конц.)	$3 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (70% конц.)	$4 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^4$
3. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (70% конц.)	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$
4. $\text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (70% конц.)	$5,4 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^4$
5. Отработанный алумохромистый катализатор ИМ-2201 + H_3PO_4 (70% конц.)	$4,8 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4$

Опираясь на вышеописанный метод, предлагается определять электросопротивление футеровочных материалов и в производственных условиях.

Четвертая глава посвящена исследованию огнеупорных защитных обзоек для штучных огнеупоров на основе фосфатных связующих, обладающих повышенными физико-термическими показателями: механической прочностью, огнеупорностью, термической стойкостью и химической устойчивостью, абразивостойкостью к действию керамзита.

Составы обзоек были разработаны на основе алюмосиликатных и высокоглиноземистых тонкодисперсных материалов.

В качестве тонкомолотых компонентов использовались высокоглиноземистый мертель ММЛ-62 (состав 1) и шамотный мертель МШ-39 (состав 2) (таблица 5).

Мелким заполнителем служил шамотный песок. В таблице 5 приведены основные физико-механические показатели фосфатных обзоек.

Таблица 5

Физико-механические показатели огнеупорных защитных обзоек

№ состава	Подложка	Толщина покрытия в мм	Предел прочности при сжатии в МПа после обжига 1000°С	Предел прочности при разрыве в МПа после обжига 1000°С	Характер разрушения покрытия
1	Высокоглиноземистый огнеупор МЛС-62 ГОСТ 24704-94	2	20,0	2,0	По обзайке;
	Высокоглиноземистый огнеупор МЛС-62	4	20,0	2,0	По обзайке;
	Высокоглиноземистый огнеупор МЛС-62	15	20,0	0,0	Разрушилось при обжиге
2	Высокоглиноземистый огнеупор МЛС-62	2	18,0	3,6	По обзайке
	Высокоглиноземистый огнеупор МЛС-62	4	18,0	3,6	По обзайке
	Шамотный кирпич ША ГОСТ 390-96	2	19,0	4,0	По обзайке
	Шамотный кирпич ША	4	19,0	4,0	По обзайке
	Шамотный кирпич ША	15	19,0	0,0	По зоне сцепления с подложкой

Пятая глава содержит исследования процессов структурно-химической модификации керамических огнеупоров и безобжиговых жаростойких бетонов.

Результаты испытаний, приведенные в таблице 6, показывают, что пропитка плотного и пористого шамота положительно влияет на их термохимические свойства.

Прочность пропитанного плотного шамота при сжатии после нагрева возросла в 1,5-2 раза, а средняя плотность уменьшилась на 1-1,5 % за счет возгонки P_2O_5 .

Таблица 6

Влияние пропитки керамических материалов ортофосфорной кислотой и последующего нагрева на их физико-механические свойства

Заполнитель	Средняя плотность, $г/см^3$ в числителе и предел прочности при сжатии, МПа в знаменателе образцов после термообработки, при 200°С и последующего нагрева до температуры, °С.					
	200	500	800	1000	1200	1500
Шамот, не пропитанный	1,93/20,60	2,01/19,70	2,08/23,70	2,05/20,80	2,03/19,60	Образцы деформировались
Шамот, пропитанный H_3PO_4	2,15/47,60	2,18/41,00	2,10/36,80	2,12/34,00	2,10/39,50	2,00/40,7
Пеношамот ШБЛ-06, не пропитанный	0,59/2,41	0,58/2,39	0,56/2,77	0,57/2,19	0,57/2,15	Образцы деформировались
Пеношамот ШБЛ-06, пропитанный H_3PO_4	0,64/2,59	0,63/2,47	0,62/2,39	0,62/2,33	0,62/2,31	0,61/2,27

Рентгеноструктурный анализ образцов огнеупорных керамических материалов, прошедших структурную модификацию (пропитка, а затем термообработка) позволил установить присутствие следующих минералов пика муллита, кварца, гематита, а также $AlPO_4$ - кристобафита и $FePO_4$ – фосфата железа.

Электросопротивление образцов, алюмосиликатных огнеупоров, модифицированных ортофосфорной кислотой возросло на целый порядок.

Аналогичные результаты получены и с модификацией жаростойких бетонов на гидравлических цементах (ПЦ; ГЦ).

Таким образом, проведенные лабораторные исследования позволяют сделать вывод о том, что применение химически активных фосфатных растворов для структурной модификации огнеупорных композитов (штучных огнеупоров, жаростойких бетонов и др.) способствует повышению их физико-термических свойств, определяющих их долговечность.

В шестой главе описаны результаты производственной проверки пригодности структурно-химической модификации огнеупорных футеровочных материалов на производстве.

В ООО «Ресал» (филиал Самарского металлургического завода) был осуществлен ремонт футеровки роторной вращающейся печи с помощью жаростойкого бетона на жидком стекле повышенной термостойкости. При дальнейшем нанесении пропиточно-обмазочных масс на фосфатном связующем осуществлялась частичная модификация ремонтируемой поверхности. Долговечность отремонтированной футеровки значительно возросла.

В ОАО «Завод им. В.А.Тарасова» (г. Самара) была изготовлена футеровка тигельных индукционных печей для плавки алюминиевых сплавов шамотным жаростойким бетоном на жидком стекле.

После набора бетоном марочной прочности была произведена его поверхностная модификация с помощью пропиточно-обмазочного состава на фосфатном связующем. В результате значительно повысилась термическая стойкость и химическая сопротивляемость футеровки.

Расчет экономической эффективности произведен согласно действующему положению по определению использования новых технологий в народном хозяйстве и новой техники.

Годовая потребность в жаростойком бетоне только на ООО «Ресал» составляет 50 м³. Фактический годовой экономический эффект при этом составил более 600 тыс. рублей.

Выводы

1. Доказана возможность улучшения физико-термических свойств керамических огнеупоров и жаростойких бетонов с помощью их структурно-химической модификации растворами фосфатных связей.

2. Проведенные дилатометрические исследования огнеупорных материалов с целью определения коэффициента термического расширения (КТР), позволили оценить возможность разрушения огнеупора при взаимодействии его с силикатным расплавом при обжиге керамзита. Применяемое защитное покрытие футеровки с низкой пористостью позволило увеличить сопротивление ее воздействию силикатного расплава.

3. Проведенный комплекс физико-химических исследований показал, что на ранних стадиях обжига образцов фосфатных обмазок их микроструктура представлена кристаллами берлинита и кристобафита. Дальнейшее увеличение температуры обжига характеризуется ростом кристаллов всех типов с одновременным появлением метафосфатного стекла.

4. Фосфатные связующие обладают повышенными термической стойкостью и химической сопротивляемостью по сравнению с другими жаростойкими связующими. Установлено, что гидроксиды металлов являются наиболее химически активными к H_2PO_4 по сравнению с оксидами. Расчеты энергии кристаллической решетки гидроксидов ряда металлов позволили классифицировать по степени их взаимодействия с ортофосфорной кислотой. Исходя из величины энергии кристаллической решетки гидроксиды металлов по их взаимодействию с ортофосфорной кислотой можно подразделять на бурновзаимодействующие, нормальнотвердеющие и твердеющие при нагревании.

5. Определение удельного электросопротивления модифицированных огнеупорных футеровочных материалов (керамических огнеупоров и жаростойких бетонов) при нагревании в производственных условиях позволило с большей достоверностью оптимизировать технологические параметры их поверхностной модификации за счет нанесения огнеупорных обмазок.

6. Установлено, что увеличение прочности керамических огнеупоров и жаростойкого бетона, пропитанных ортофосфорной кислотой, объясняется образованием в порах при термообработке прочных минералов $AlPO_4$, $FePO_4$, $CrPO_4$ и др. Появление в структуре огнеупорных композитов тугоплавких фосфатов $AlPO_4$ (кристобалит в шамотном огнеупоре) и $FePO_4$ – (фосфат железа в пористой керамике) повышает их физико-термические показатели.

7. Опробована технология структурно-химической модификации при ремонте футеровок тепловых агрегатов, выполненных как из штучных керамических огнеупоров, так и из монолитных жаростойких бетонов с помощью активных пропиточно-обмазочных составов. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что применение химически активных растворов способствует повышению физико-термических свойств штучных огнеупоров и жаростойких бетонов, что ведет к увеличению долговечности футеровки.

8. Разработана технология ремонта футеровок тепловых агрегатов, выполненных как из штучных огнеупоров, так и с применением жаростойких бетонов. Эта технология отличается простотой, т.к. для приготовления ремонтных масс используется обычное технологическое оборудование, что существенно снижает энергозатраты. Такие производственные участки можно организовать на предприятии потребителя.

9. На основании результатов промышленных испытаний были оборудованы участки по производству ремонтных масс из жаростойкого бетона на ряде предприятий. Применение разработанных пропиточно-обмазочных составов при ремонте футеровок позволяет получить значительный экономический эффект.

10. Разработана нормативно-техническая документация на изготовление и применение пропиточно-обмазочных составов при ремонте футеровок тепловых агрегатов и внедрена новая технология ремонта футеровок.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Хлыстов А.И., Соколова С.В. Способ ремонта футеровки тепловых агрегатов жаростойким бетоном // Патент на изобретение № 2265780, заявка № 2004102127/03 (002108) от 26.01.2004, опублик. 10.12.2004.

2. Хлыстов А.И., Божко А.В., Соколова С.В., Рязов Р.Т. Получение эффективных огнеупорных футеровочных материалов на основе отходов производства // Успехи современного естествознания №2, 2004г. Материалы научных конференций с международным участием, с. 131-133. Хургада, Египет, 2004.

3. Хлыстов А.И., Божко А.В., Соколова С.В., Рязов Р.Т. Получение прогрессивных и эффективных огнеупорных футеровочных материалов // First International Scientific-Technical Conference "Ecology and life protection of industrial-transport complexes". Сборник трудов, с. 186-189. Тольятти 2003.

4. Соколова С.В. Влияние структурно-энергетических характеристик гидроксидов металлов на их химическое связывание ортофосфорной кислотой с целью получения фосфатных связующих для жаростойких бетонов // Огнеупоры и техническая керамика.-2004.-№9,с.29-31.

5. Соколова С.В., Хлыстов А.И. Структурная модификация огнеупоров – основа ремонта футеровок тепловых агрегатов//Современные представления об инвестиционных процессах и новые строительные технологии. Труды секции «Строительство» Российской инженерной академии. Вып. 5, ч. 2, с. 179-184. Москва, 2004.

6. Хлыстов А.И., Божко А.В., Соколова С.В., Рязов Р.Т. Повышение эффективности и улучшение качества футеровочных конструкций из жаростойкого бетона // Огнеупоры и техническая керамика.-2004.- №3,с.26-31.

7. Хлыстов А.И., Соколова С.В., Марков Д.В. Повышение стойкости и долговечности алюмосиликатных огнеупоров в углеродсодержащей среде // Огнеупоры и техническая керамика.-2005.- № 11, с.47-49.

8. Хлыстов А.И., Соколова С.В. Структурная модификация керамических огнеупоров // Современные инвестиционные процессы и технологии строительства Труды секции «Строительство» Российской инженерной академии. Вып.3, ч.2., с. 110-117, М. 2002.

9. Хлыстов А.И., Соколова С.В., Марков Д.В. Химическое связывание неорганических отходов – один из способов их утилизации // Прогрессивные технологические и инвестиционные процессы в строительстве. Труды секции «Строительство» Российской инженерной академии. Вып.4, ч. 2., с. 83-87, М. 2003.

10. Хлыстов А.И., Соколова С.В.. Термодинамический принцип оценки пригодности техногенного сырья для синтеза фосфатных связующих // Башкирский химический журнал.-2004.-Т.11, №2, с. 27-29.

11. Соколова С.В. Связь структурно-энергетических характеристик гидроксидов металлов со свойствами жаростойких фосфатных связующих // Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения. VIII Академические чтения РААСН. Сборник трудов, с. 471-473. Самара 2004.

12. Хлыстов А.И., Соколова С.В. Глиноземсодержащие шламы и составы фосфатных связующих на их основе // Процессы, технологии и оборудование для переработки отходов и вторичного сырья. Полигоны по захоронению отходов. Труды II Всероссийской научно – практической конференции, с. 113-115. Самара 2003.

13. Хлыстов А.И., Соколова С.В. Структурное модифицирование жаростойких композитов растворами фосфатов // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика. Материалы региональной 59-ой научно-технической конференции, с. 157-159, Самара, 2002.

14. Соколова С.В., Хлыстов А.И. Оптимизация составов жаростойких бетонов по принципу первоначального электросопротивления // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика. Материалы 61-ой региональной научно – технической конференции по итогам НИР СамГАСА за 2003 г., ч. 1, с.174-177. Самара, 2004.

15. Хлыстов А.И., Чемоданов А.Ю., Соколова С.В., Божко А.В. Ремонт футеровки керамзитобжигательной вращающейся печи // Исследования в области архитектуры, строительства и охраны окружающей среды. Тезисы докладов областной 58-й научно-технической конференции, с. 64-65, Самара, 2001.

16. Хлыстов А.И., Соколова С.В. Подбор составов фосфатных связующих, применяемых в качестве модификаторов структур жаростойких композитов // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика. Материалы 60-ой юбилейной региональной научно – технической конференции по итогам НИР СамГАСА за 2002г., ч.1., с. 109-112., Самара, 2003.

17. Соколова С.В. Исследование структурно-энергетических характеристик фосфатов металлов с целью улучшения физико-термических свойств жаростойких бетонов // Повышение надежности и долговечности зданий и сооружений на железнодорожном транспорте. Сборник научных трудов СГАПС, Вып.3, с.32-38. Самара, 2005.

18. Хлыстов А.И., Соколова С.В. Физико-химические основы применения фосфатных связок при ремонте футеровок тепловых агрегатов // Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения. X Академические чтения РААСН. Сборник трудов, с.426-429. Пенза-Казань, 2006.

19. Хлыстов А.И., Соколова С.В. История возникновения научных исследований в области огнеупоров в Самарском Государственном архитектурно-строительном университете // Огнеупоры и техническая керамика.- 2005.№ 6.- с.48-49.

Подписано в печать 08.11.2006. Усл. печ. 1,0.

Тираж 100 экз. Заказ № 1220.

Отпечатано с оригинала заказчика в тип. «ООО СЦП-М».

443030 Самара, ул. Галактионовская, 79, тел. 33-33-812.

