

Научная статья
УДК 666.768 + 666.946.6 + 628.4.038
DOI: 10.14529/build240404

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Абызов, *abyzovva@susu.ru*

Н.Е. Посаднова, *natasha4545@mail.ru*

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Аннотация. Разработано алюмофосфатное связующее на основе дисперсных отходов шамотного производства и ортофосфорной кислоты. На основе разработанного связующего получена клеевая композиция со сроком хранения не менее 1 года, а также жаростойкий газобетон с температурой применения 1500 °С и средней плотностью 600...800 кг/м³. Разработан жаростойкий фосфатный газобетон с применением алюмосиликатных отходов шамотного производства в качестве активной добавки в количестве 10 % от массы сухих компонентов. Показано, что введение добавки в газобетон повышает прочностные показатели при сохранении средней плотности на прежнем уровне в сравнении с бездобавочным газобетоном.

Ключевые слова: алюмосиликатные отходы, техногенное сырье, алюмофосфатное связующее, клеевая композиция, жаростойкий газобетон

Для цитирования. Абызов В.А., Посаднова Н.Е. Применение дисперсных алюмосиликатных отходов в технологии фосфатных материалов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». 2024. Т. 24, № 4. С. 29–33. DOI: 10.14529/build240404

Original article
DOI: 10.14529/build240404

APPLICATION OF DISPERSED ALUMINOSILICATE WASTE IN PHOSPHATE MATERIALS TECHNOLOGY

V.A. Abyzov, *abyzovva@susu.ru*

N.E. Posadnova, *natasha4545@mail.ru*

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The paper presents an aluminophosphate binder based on dispersed waste from fireclay production and orthophosphoric acid. The developed binder helped to obtain an adhesive composition with a shelf life of at least 1 year, as well as heat-resistant cellular concrete with an application temperature of 1500 °C and an average density of 600...800 kg/m³. Heat-resistant phosphate cellular concrete was developed using aluminosilicate waste from fireclay production as an active additive in an amount of 10 % by weight of dry components. The paper demonstrates that the introduction of an additive into cellular concrete increases the strength characteristics while maintaining the average density at the same level in comparison with non-additive cellular concrete.

Keywords: aluminosilicate waste, technogenic raw materials, aluminophosphate binder, adhesive composition, heat-resistant, cellular concrete

For citation. Abyzov V.A., Posadnova N.E. Application of dispersed aluminosilicate waste in phosphate materials technology. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2024;24(4):29–33. (in Russ.). DOI: 10.14529/build240404

Введение

В различных областях промышленности на текущий день используется большое количество технологических процессов, связанных с нагреванием и тепловой обработкой. Для сохранения тепла внутри процесса, а также для безопасной работы людей на производстве промышленные агрегаты (печи, ванны, ковши и пр.) теплоизолируют

при помощи специальных материалов с низкой теплопроводностью. В зависимости от температуры, сопровождающей технологический процесс, промышленное оборудование нуждается в различных видах теплоизоляционных материалов от низко- до высокотемпературных [1, 2].

Производители предлагают широкий ассортимент теплоизоляционных материалов в виде

штучных и фасонных изделий, а также в неформованном виде (засыпки, волокнистые материалы, легкие и ячеистые бетоны и пр.) [3, 4]. Стремление к сокращению затрат на производство теплоизоляции, а также проведение работы по импортозамещению зарубежных компонентов ставит производителям задачу о необходимости разработки новых видов материалов с использованием более доступного местного сырья [5, 6]. Рациональным решением данного вопроса является разработка материалов с использованием вторичного (техногенного) сырья, которое является отходами или побочными продуктами различных видов промышленности (строительной, нефтехимической, горнодобывающей, металлургической, огнеупорной и т. д.) [7, 8]. Помимо решения основной задачи, связанной с производством теплоизоляции, применение техногенных отходов промышленности позволяет расширить базу сырьевых материалов, попутно утилизируя отходы, которые, как правило, складываются в отвалах, карьерах и хвостохранилищах, загрязняя окружающую среду.

В зависимости от происхождения техногенное сырье характеризуется различным составом – высокоглиноземистым, алюмосиликатным, карбидкремниевым, углеродсодержащим и т. д. Одним из самых распространенных и доступных являются промышленные отходы алюмосиликатного состава [9–11]. Данные отходы зачастую используют в технологии строительных и огнеупорных материалов в качестве заполнителей и наполнителей и не применяют при производстве гидравлических вяжущих из-за их инертности к воде. Однако алюмосиликатные отходы представляют большой интерес как компонент связующих поликонденсационного типа, поскольку проявляют активность по отношению к кислотам. Особое место среди вяжущих поликонденсационного типа занимают фосфатные связующие [12].

Связующие на основе ортофосфорной кислоты (ОФК) характеризуются высокими жаростойкими свойствами, сохранением прочности при сжатии на уровне начальной на протяжении почти всего интервала температур, вплоть до температуры применения, обеспечивают высокую термическую стойкость жаростойких материалов [13]. Это способствует получению теплоизоляционных изделий с высокими эксплуатационными свойствами.

Использование алюмосиликатного сырья в технологии фосфатных связующих известно с 1970-х годов [14], на чистых сырьевых материалах проводятся исследования подобных связок [15]. Тогда для изготовления фосфатного связующего было использовано природное сырье – огнеупорная глина [14]. Позднее было разработано фосфатное связующее и ячеистый бетон с применением техногенных отходов – алюмосиликатного огнеупорного волокна [16]. На текущий момент разработка фосфатного связующего и материалов на его основе с использованием отходов алюмосиликатного состава все еще актуальна.

Материалы и методы

Для разработки алюмофосфатного связующего из алюмосиликатного сырья (далее – связующее), клеевой композиции и жаростойкого газобетона было использовано несколько видов наполнителей и заполнителей – порошок шамота фракции до 1,25 мм, отработанный катализатор ИМ-2201 по ТУ 2173-017-73776139-2009 с удельной поверхностью не менее 3500 см²/г и алюмосиликатные отходы шамотного производства с удельной поверхностью 390 см²/г. Последние представляют собой глину, частично обожженную при небольшой температуре и осажденную системой аспирации мельниц шамота. Вследствие способа получения алюмосиликатные отходы шамотного производства обладают высокой дисперсностью и проявляют химическую активность по отношению к ОФК [17].

Физико-химические свойства порошковых сырьевых материалов представлены в табл. 1.

Для формирования пористой структуры в газобетон вводился металлический алюминий марки ПАП-2 по ГОСТ 5494-95. Изготовление фосфатного связующего производилось с использованием ортофосфорной кислоты термической по ГОСТ 10678-76.

Прочность склеивания клея определялась по прочности при сдвиге образцов, выпиленных из шамотного кирпича, склеенных разработанной клеевой композицией. Определение свойств газобетона производили в соответствии с ГОСТ 20910-2019.

Связующее и фосфатные клеи

Для разработки таких жаростойких фосфатных материалов, как клей и газобетон, необходимы

Таблица 1

Физико-химические свойства порошковых сырьевых материалов

Наименование	Массовая доля, %							
	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO+ Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	R ₂ O
Отходы шамотного производства	35–37	–	55–57	–	<5	<1.0	<0,5	–
Отработанный катализатор ИМ-2201	71–74	9–14	11–13	0,6–0,8	1,2–1,5	–	–	0,6–0,8
Порошок шамота	28–30	–	60–62	0,6–1	2,6–3	–	–	0,9–1,3

фосфатные связующие со степенями замещения от 0,25 до 1. С использованием в качестве источника глинозема алюмосиликатных отходов шамотного производства – пыли с электрофильтров – и ОФК было получено однозамещенное связующее. Для ускорения процесса повышения степени перехода глинозема в связующее производили нагрев смеси указанных отходов с 60%-ной ОФК. По завершении процесса отделяли жидкое связующее. Связующие со степенью замещения менее 1 получали путем смешивания с ОФК. Полученное связующее может храниться до 1 года без увеличения вязкости.

С использованием разработанного связующего была разработана клеевая композиция. Клей является дисперсно-наполненным связующим, обладающим высокой адгезией, что позволяет склеивать между собой однородные или разнородные материалы. Исследование фосфатных клеевых композиций представляет большой интерес, поскольку они являются малоизученными, при этом обладают высокими эксплуатационными свойствами [17]. Основные свойства клеевой композиции, полученной с использованием дисперсных алюмосиликатных отходов шамотного производства, представлены в табл. 2.

Жаростойкий газобетон

С использованием разработанного связующего был получен газобетон с марками по плотности D600, D800 [18]. Фазовый состав разработанного газобетона был изучен методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Установлено, что конечными фазами шамотного газобетона после нагрева до температуры применения

являются корунд, муллит и фосфат алюминия в кристобалитовой форме.

При разработке связующего было показано, что алюмосиликатные отходы шамотного производства активны по отношению к связующему. Следовательно, данные отходы могут быть введены в газобетон в качестве тонкодисперсной добавки. Установлено, что оптимальная доля отходов, используемых в качестве добавки, составило 10 % от массы сухих компонентов газобетона. Фазовый состав был изучен методами, аналогичными для бездобавочного газобетона. Показано, что при нагреве до температуры применения до 1500 °С набор конечных фаз соответствует бездобавочному газобетону. Однако доля муллита и фосфата алюминия несколько выше для газобетона с добавкой. С использованием разработанного связующего и добавки алюмосиликатных отходов шамотного производства был получен газобетон с марками по плотности D600, D800. Основные свойства разработанных газобетонов представлены в табл. 3.

Применение добавки алюмосиликатных отходов шамотного производства позволило повысить прочностные показатели при сохранении средней плотности на том же уровне. Это объясняется тем, что межпоровые перегородки в газобетоне с активной добавкой упрочняются при более интенсивной поризации газобетонной смеси.

Заключение

В результате исследований с применением дисперсных алюмосиликатных отходов шамотного производства разработаны различные жаростойкие фосфатные материалы – связующее, клей и газобе-

Таблица 2

Основные свойства клеевой композиции на разработанном связующем

Свойство	Значение
Предел прочности при сдвиге, МПа:	
– после сушки	2,5...3,0
– после нагрева до температуры применения	2,0...6,0
Температура применения, °С	1650...1750
Срок хранения в жидком виде	1 год

Таблица 3

Жаростойкие свойства фосфатного газобетона на разработанном связующем

Показатель	Ед. изм.	Марка по средней плотности			
		без добавки		с добавкой*	
		D600	D800	D600	D800
Прочность при сжатии после сушки при 105 °С	МПа	1,12	2,26	1,23	2,38
Прочность при сжатии после нагрева до температуры применения	МПа	1,12	2,14	1,20	2,23
Остаточная прочность при температуре 800 °С	%	113	119	116	124
Термическая стойкость при температуре 800 °С в воздушных теплосменах	теплосмены	14 T ₂ 10	18 T ₂ 15	14 T ₂ 10	19 T ₂ 15
Огнеупорность, не менее	°С	1750	1750	1750	1750
Предельная температура применения	°С	1500	1500	1500	1500

* – газобетон с добавкой алюмосиликатных отходов шамотного производства.

тон. Установлено, что алюмосиликатные отходы шамотного производства обладают активностью по отношению к ОФК. Указанные отходы были использованы для получения алюмофосфатного связующего, на основе которого разработана клеящая композиция со сроком хранения не менее 1 года и газобетона со средней плотностью 600–800 кг/м³

и температурой применения 1500 °С. Исследовано использование алюмосиликатных отходов шамотного производства в качестве активной добавки в технологии фосфатного газобетона. Применение активной добавки позволило повысить прочностные показатели при сохранении средней плотности на том же уровне.

Список литературы

1. Теплоизоляционные материалы и конструкции / Ю.Л. Бобров и др. М.: ИНФРА-М, 2003. 265 с.
2. Соков В.Н. Энергоэффективная скоростная технология получения высокотемпературных теплоизоляционных материалов: моногр. М.: МГСУ, 2014. 328 с.
3. A quantitative comparison on the use of thermal insulation materials in three European countries through the TEnSE approach: Challenges and opportunities / F. Frasca, B. Bartolucci, J.L. Parracha et al. // Elsevier Ltd: Building and Environment, 2023. Vol. 245.
4. Wang X., Wenbo G., Lu H. Effects of three-dimensional pore structure on effective thermal conductivities of thermal insulation materials // Elsevier Ltd: International communications in heat and mass transfer, 2022. Vol. 139.
5. Байбасарова А.Р., Умыржан Н.Н. К вопросу эффективности применения современных теплоизоляционных материалов // VII Международная научно-практическая конференция. Энергетика и энергосбережение: сб. науч. тр. Кемерово: КузГТУ, 2023. С. 106-1–106-4.
6. Сапожников А.А., Елесин М.А. Анализ современных тенденций развития теплоизоляционных строительных материалов, стойких в суровых эксплуатационных условиях // Научный Вестник Арктики. Заполярный государственный университет им. Н.М. Федоровского, 2023. С. 68–76.
7. Влияние дисперсности измельченной песчаниковой вскрышной породы угледобычи на свойства теплоизоляционного материала / Б.К. Карасал, А.Н. Стрельников, А.А. Натпит-Оол, Б.О. Саая // Естественные и технические науки. 2023. № 2 (177). С. 189–194.
8. Effects of three-dimensional pore structure on effective thermal conductivities of thermal insulation materials / Ö. Andiç-Çakır, A.E. Son, S. Sürmelioglu et al. // Elsevier Ltd: Case studies in construction materials, 2021. Vol. 15.
9. Абызов В.А., Клинов О.А. Жаростойкий фосфатный газобетон с огнеупорными волокнистыми промышленными отходами // Использование отходов горнодобывающей и перерабатывающей промышленности: сб. науч. ст. Челябинск: Челябинский Дом ученых, 2004. С. 80–82.
10. Перепелицын В.А., Яговцев А.В., Мерзляков В.Н. Перспективные техногенные минеральные ресурсы для производства огнеупоров // Новые огнеупоры. 2019. № 6. С. 12–16.
11. Fired electrical porcelain scrap (chamotte waste) recycling and reuse as an alternative raw material for sustainable porcelain stoneware production / J.F. López-Perales, R. Sánchez-Rodríguez, D.D. Suárez-Suárez, E.A. Rodríguez // Elsevier Ltd: Journal of cleaner production, 2024. Vol. 434.
12. Будников П.П., Хорошавин Л.Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М.: Metallurgia, 1971. 192 с.
13. Абызов В.А., Посаднова Н.Е. Фосфатное связующее и жаростойкий газобетон на основе дисперсных отходов шамотного производства // Новые огнеупоры. 2022. № 5. С. 15–16.
14. Замятин С.Р., Мамыкин П.С. Комплексные исследования глинисто-фосфатной связки // Журнал прикладной химии. 1972. Т. XLV, вып. 5. С. 956–960.
15. Zemlyanoi K.G., Kamenskih V.A. Dependence of properties of clay-phosphate binder on production technology // Refractories and industrial ceramics. 2010. No. 3. P. 206–209.
16. Клинов О.В. Жаростойкий газобетон на основе алюмосиликофосфатного связующего с добавкой огнеупорного волокна: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Челябинск, 2008. 22 с.
17. Абызов В.А., Посаднова Н.Е. Разработка и исследование жаростойких фосфатных клеев на основе алюмосиликатных и высокоглиноземистых дисперсных промышленных отходов // Огнеупоры и техническая керамика. 2017. № 9. С. 34–38.
18. Абызов В.А., Посаднова Н.Е. Жаростойкий фосфатный газобетон на связующем из техногенного алюмосиликатного сырья // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». 2023. Т. 23, № 1. С. 23–27.

References

1. Bobrov Yu.L. et al. *Tepliozolyatsionnye materialy i konstruktsii: uchebnik* [Thermal insulation materials and structures: textbook]. Moscow, INFRA-M, 2003. 265 p. (in Russ.)
2. Sokov V.N. *Energoeffektivnaya skorostnaya tekhnologiya polucheniya vysokotemperaturnykh tepliozolyatsionnykh materialov: monografiya* [Energy-efficient high-speed technology for producing high-temperature thermal insulation materials: monograph]. Moscow, MGSU, 2014. 328 p. (in Russ.)

3. Frasca F., Bartolucci B., Parracha J.L. et al. A quantitative comparison on the use of thermal insulation materials in three European countries through the TEnSE approach: Challenges and opportunities. *Elsevier Ltd: Building and Environment*, 2023, vol. 245.
4. Wang X., Wenbo G., Lu H. Effects of three-dimensional pore structure on effective thermal conductivities of thermal insulation materials. *Elsevier Ltd: International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2022, vol. 139.
5. Bajbasarova A.R., Umyrzhan N.N. [On the issue of the effectiveness of using modern thermal insulation materials]. *VII Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya. Energetika i energosberezhenie: sbornik nauchnykh trudov* [VII International Scientific and Practical Conference. Energy and Energy Saving: Collection of Scientific Papers]. Kemerovo, KuzGTU, 2023, pp. 106-1–106-4. (in Russ.)
6. Sapozhnikov A.A., Elesin M.A. [Analysis of current trends in the development of heat-insulating building materials that are resistant to harsh operating conditions]. *Nauchnyj Vestnik Arktiki* [Scientific Bulletin of the Arctic], 2023, pp. 68–76. (in Russ.)
7. Karasal B.K., Strel'nikov A.N., Natpit-Ool A.A., Saaya B.O. [Influence of dispersion of crushed sandstone overburden rock from coal mining on the properties of thermal insulation material]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and Technical Sciences], 2023, no. 2 (177), pp. 189–194. (in Russ.)
8. Andiç-Çakır Ö., Son A.E., Sürmelioglu S. et al. Effects of three-dimensional pore structure on effective thermal conductivities of thermal insulation materials. *Elsevier Ltd: Case studies in construction materials*, 2021, vol. 15.
9. Abyzov V.A., Klinov O.A. [Heat-resistant phosphate aerated concrete with fire-resistant fibrous industrial waste]. In: *Ispol'zovanie otkhodov gornodobyvayushchey i pererabatyvayushchey promyshlennosti: sb. nauch. statey* [Use of Waste From Mining and Processing Industries: Collection of Scientific Articles]. Chelyabinsk: Chelyabinskiy Dom uchenykh, 2004. pp. 80–82. (in Russ.)
10. Perepelicyn V.A., Yagovcev A.V., Merzlyakov V.N. [Promising technogenic mineral resources for the production of refractories]. *Novye ognepory* [New Refractories], 2019, no. 6, pp. 12–16. (in Russ.)
11. López-Perales J.F., Sánchez-Rodríguez R., Suárez-Suárez D.D., Rodríguez E.A. Fired electrical porcelain scrap (chamotte waste) recycling and reuse as an alternative raw material for sustainable porcelain stoneware production. *Elsevier Ltd: Journal of Cleaner Production*, 2024, vol. 434.
12. Budnikov P.P., Khoroshavin L.B. *Ogneupornye betony na fosfatnykh svyazkakh* [Refractory concrete with phosphate binders]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1971, 192 p. (in Russ.)
13. Abyzov V.A., Posadnova N.E. [Phosphate binder and heat-resistant aerated concrete based on dispersed waste from fireclay production]. *Novye ognepory* [New Refractories], 2022, no. 5, pp. 15–16. (in Russ.)
14. Zamyatin S.R., Mamykin P.S. [Comprehensive studies of clay-phosphate binder]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1972, vol. XLV, no. 5, pp. 956–960. (in Russ.)
15. Zemlyanoi K.G., Kamenskih V.A. Dependence of properties of clay-phosphate binder on production technology. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2010, no. 3, pp. 206–209.
16. Klinov O.V. *Zharostoykiy gazobeton na osnove alyumosilikofosfatnogo svyazuyushchego s dobavkoy ognepornogo volokna: avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Heat-resistant aerated concrete based on an aluminum silicophosphate binder with the addition of refractory fiber. Abstract of cand. sci. diss.]. Chelyabinsk; 2008. 22 p. (in Russ.)
17. Abyzov V.A., Posadnova N.E. [Development and research of heat-resistant phosphate adhesives based on aluminosilicate and high-alumina dispersed industrial waste]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Technical Ceramics], 2017, no. 9, pp. 34–38. (in Russ.)
18. Abyzov V.A., Posadnova N.E. [Heat-resistant phosphate aerated concrete with a binder made from technogenic aluminosilicate raw materials]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 23–27. (in Russ.)

Информация об авторах:

Абызов Виктор Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; abyzovva@susu.ru

Посаднова Наталья Евгеньевна, аспирант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; natasha4545@mail.ru

Information about the authors:

Victor A. Abyzov, PhD in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Building materials and products, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; abyzovva@susu.ru

Natalia E. Posadnova, Post-graduate Student, Department of Building materials and products, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; natasha4545@mail.ru

Статья поступила в редакцию 19.09.2024, принята к публикации 25.09.2024.

The article was submitted 19.09.2024, approved after reviewing 25.09.2024.