**Вилшкерст, Янис Янович. Огнеупорные клеи на основе отработанного алюмохромового катализатора и фосфатных связующих : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.11.- Рига, 1988**

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И**

**ЛА**

**СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**РИЖСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Я ПЕЛЬШЕ**

**На правах рукописи УДК 691:666.768**

**Вилшкерст Янис Янович**

**ОГНЕУПОРНЫЕ КЛЕИ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННОГО АЛХМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА И ФОСФАТНЫХ**

**СВЯЗУЮЩИХ**

**Специальность 05.17\*11 - технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов**

**Диссертация**

**на соискание ученой степени кандидата технических**

**наук**

**д.т.н., профессор Эйдук Ю.Я.**

**Рига - 1988**

**4**

**8**

**9**

**12**

**15**

**17**

**22**

**28**

**32**

**32**

**33**

**36**

**50**

**51**

**58**

**СОДЕРЖАНИЕ**

**ВВЕДЕНИЕ ......**

**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .................**

**2.1. Некоторые вопросы теории адгезии**

**. и склеивания ................**

**2.2. Полимерная природа неорганических клеев . . .**

**2.3. Физико-химические основы получения**

**огнеупорных клеев на основе отходов катализаторов и фосфатных связующих**

**2.3.1. Физико-химические характеристики и термические превращения**

**фосфатных связующих . .**

**2.3.2. Фосфатные системы с оксидами алюминия,**

**хрома и кремния . .**

**2.4. Технические требования и опыт применения фосфатных огнеупорных**

**клеев**

**ЭКСПЕРШЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .............**

**3.1. Характеристика исходных компонентов**

**3.2. Методика исследований . .**

**3.3. Исследование проявления вяжущих свойств**

**в системе отработанный алюмохромовый катализатор - фосфатные связующие**

**3.4. Исследование свойств композиций-: отходы алюмохромового катализатора - фосфатные связующие - глинистые добавки . . .**

**3.4.1. Влияние вида и количества глинистых**

**добавок на термомеханические свойства огнеупорных клеев .....**

**3.4.2. Исследование влияния концентрации и**

**содержания фосфатных связующих на физико-механические свойства клеевых композиций . . . . .**

**3.4.3. Регулирование сроков схватывания и актив¬ности огнеупорных фосфатных клеев ....**

**- з -**

**Стр.**

**3.4.4\* Исследование термомеханических**

**свойств фосфатных клеев • .•,•••••• 72**

**3.5\* Физико-химические исследования клеящих композиций: отработанный алюмо- хромовый катализатор - глинистые добавки - фосфатные связующие .\*.\*• ... 84**

**3.5.1. Дифференциально-термический и термо¬гравиметрический анализы 85**

**3.5.2\* Рентгенофазовый анализ ......... 90**

**3.5.3, Исследование макроструктуры и кристалло¬оптический анализ • 97**

**3.5.4, Электронно-микроскопические**

**исследования ...... •• 101**

**3.5.5, Хроматографические исследования 108**

**4, ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНОГО МЕЯ**

**И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОМЫШЛЕННОГО**

**ВНЕДРЕНИЯ ..................... III**

**4.1. Оптимизация промышленного состава**

**огнеупорного клея III**

**4.2. Технология изготовления и применения**

**огнеупорного клея ..••••••••,••• II5**

**4.3. Экономические показатели производства**

**и внедрения огнеупорного клея • 120**

**5, ВЫВОДЫ ............ ....... 121**

**6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . 125**

**7. ПРИЛОЖЕНИЯ 150**

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности взаимодействия промышленного от­хода - отработанного алюмохромового катализатора с фосфатными связующими, теоретически обоснована и экспериментально доказана целесообразность создания на его основе огнеупорных клеев про­мышленного назначения.
2. Комплексными физико-химическими исследованиями разрабо­таны научные основы технологии фосфатных клеев и установлены основные закономерности "состав - структура - свойства", позво­ляющие заранее прогнозировать технические характеристики полу­чаемого огнеупорного клея.
3. Установлено, что отработанный алюмохромовый катализатор взаимодействует с фосфатными связующими (ортофосфорная кислота, алюмоборфосфатное связующее, алюмохромфосфатное связующее) при нормальной температуре, в системе проявляются вяжущие свойства и происходит отвердевание. PgOg связывается преимущественно в водорастворимые соединения, связывание происходит не полностью - в затвердевших композициях присутствует свободная НдРО^.
4. Взаимодействие отработанного катализатора с различными видами фосфатных связующих происходит по разному. В случае с АХФС фосфатные новообразования находятся в рентгеноаморфном состоянии, в композиции с АЕФС наблюдается слабая кристаллиза­ция кислых и гидратированных алюмофосфатов, в системе с НдРО^ характерна интенсивная кристаллизация новообразований, преобла­дающей фазой в которых является A^HgCPO^^.I-s^HgO.
5. Введение в композиции: отработанный катализатор - фос­фатные связующие огнеупорной глины или каолина в количестве 13-15% улучшает технологические свойства и термомеханические характеристики огнеупорного клея. Связывание PgOg в этих сис­темах зависит от температуры и продолжительности термической обработки. При температуре 200-300°С практически полное связы­вание PgOg в водонерастворимые соединения завершается в тече­ние **1-2** часов.
6. Исследованы реологические свойства и установлены опти­мальная плотность и соотношение ж/т .для клеевых композиций на трех фосфатных связующих. НдРО^ целесообразно использовать с плотностью 1,50-1,55 г/см**3** при ж/т 0,79-0,85; для АХФС и АБФС эти величины составляют соответственно 1,52-1,54 и 1,56-1,58 при ж/т 0,88-0,93. Установленные параметры обеспечивают опти­мальную растекаемость в пределах 70-90 мм.
7. Термомеханическими исследованиями установлено, что для всех клеевых композиций характерно снижение прочности при пер­вичном нагревании в интервале температур 700-800°С, связанное с началом кристаллизации аморфной фазы, вторичное нагревание до П00°С снижения прочности не вызывает.
8. Дилатометрические исследования в интервале температур 20-700°С аномалий в термическом расширении не выявили, коэффи­циенты линейного термического расширения для композиций на

г

НдР04, АБФС и АЖ! составляют соответственно 8,1.10 ,

7,З.Ю**"6** и **6**,**6**.Ю**“6** град"1.

1. Определение температуры деформации под нагрузкой, огне­упорности и термостойкости показали преимущества клея на АХФС перед композициями на других фосфатных связующих. Оптимальный состав на АХФС характеризуется огнеупорностью более 1750°С, температурой деформации под нагрузкой 1430°С и термостойкостью более **20** воздушных теплосмен.
2. Дифференциально-термическим анализом в комплексе с термогравиметрией установлено, что в композициях: отработанный катализатор - каолин (огнеупорная глина) с Н**3**РО**4** и АХФС взаимо­действуют оба:жомпонента. Взаимодействие наполнителя с Н**3**РО**4** отличается от взаимодействия с АХФС, в последнем случае обра­зуется дополнительная фаза, разлагающаяся в низкотемпературной области (Т = 40 и 80°С). При взаимодействии каолинсодержащей композиции с АХФС образуется фаза, разлагающаяся при 580°С с потерей 6,7$ массы.
3. Рентгенофазовым анализом установлено, что отражения кристаллических фаз исходного катализатора (кроме - А^^з)

присутствуют во всех композициях до И00°С включительно, взаимодействие с фосфатными связующими осуществляется за счет его рентгеноаморфной части. В интервале 300-700°С продукты взаимодействия в основном рентгеноаморфны, за исключением сос­тавов на Н**3**РО**4**, в которых уже при 300°С фиксируются слабые от­ражения смеси кристобалитовой и тридимитовой форм А^РО^. При 700-800°С начинается кристаллизация аморфной части фазового состава, которая усиливается в введением каолина и повышением температуры. Новообразования в интервале 7Q0-II00°C представлены фосфотридимитом и фосфокристобалитом. В высокотемпературном фазовом составе преобладают термически стабильные кристалличес­кие ортофосфаты А£, что обусловливает высокие термические свой­ства исследованных клеящих композиций при эксплуатации.

1. Исследованиями макроструктуры, кристаллооптическим ана­лизом и электронной микроскопией установлено, что фазовый сос­тав фосфатных новообразований у клеевых композиций на Н**3**РО**4** и АХФС аналогичен, только составы на АХФС содержат больше стекло- фазы\* После термообработки при 300°С кристаллическая часть фазового состава представлена А№0д) в формах В и А,

AfHgCPO^Og. ttHgO, А№0^. HgO, **AtPOg** - берлинитом. После термо­обработки при П00°С обнаружены только кристаллы А^РО^ ромби­ческой модификации и смесь фосфокристобалита и фосфотридимита, в составах на АХФС возможно присутствие об- СгРО^. Электронно­микроскопические исследования показали, что при низких темпе­ратурах в клее на АЖ преобладают аморфные новообразования, а в составе на НдРО^ - кристаллические соединения, С повышением температуры кристаллизация усиливается, однако в составах на АЖ после термообработки при П00°С остается значительное ко­личество стеклофазы, чем можно объяснить их более высокую проч­ность.

1. На основе исследований созданы оптимальные промышленные составы и технология изготовления и применения огнеупорных клеев, а также осуществлена широкая программа внедрения фосфат­ных клеев при футеровке тепловых агрегатов промышленности строи­тельных материалов,
2. Объем производства огнеупорного клея на основе отрабо­танного алюмохромового катализатора и фосфатных связующих в 1986г. на заводе строительной: керамики "Спартак" ШСМ ЛатвССР составил 246 т, годовой экономический эффект от производства и использования на предприятиях - 117 тыс.руб.