

На правах рукописи



Некрасова Ольга Константиновна

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ
ДИСПЕРГАТОРОВ ДЛЯ ЖАРОСТОЙКИХ И ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель	доктор технических наук, профессор Брыков Алексей Сергеевич
Официальные оппоненты:	Борисов Иван Николаевич , доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», заведующий кафедрой Куртенок Роман Владимирович , кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», доцент
Ведущая организация	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится 24 мая 2023 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/453>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Огнеупорные и жаростойкие бетоны, в которых в качестве связующего применяют бесцементные вяжущие, например, коллоидные растворы (или золи) кремнезема, в настоящее время получают все большее распространение. Использование коллоидного SiO_2 (кремнезоля) позволяет упростить процесс сушки материалов, а также позволяет получить высокопрочные изделия с высокой температурой применения. Для нашей страны актуальность этого направления обусловлена также возникшим дефицитом высокоглиноземистых цементов, прежде, в основном, поставляемых из-за рубежа.

Одной из основных проблем применения коллоидных связующих является отсутствие стабильного ассортимента совместимых с ними функциональных добавок, регулирующих реологические свойства бетонных растворов, так как многие диспергаторы, традиционно используемые в цементных огнеупорах, в высокодисперсных системах с отрицательно заряженными коллоидными частицами SiO_2 оказываются малоэффективными. Таким образом, существует необходимость в поисковых исследованиях эффективных добавок-диспергаторов, пластифицирующих такие системы.

Степень разработанности темы исследования. Согласно литературным данным, при оптимизации реологических характеристик высоконаполненных суспензий, содержащих субмикронные и микронные частицы высокотемпературных связующих (например, коллоидный кремнезем и алюминатный цемент) и наполнителей (корунд, муллит, микрокремнезем и реактивный глинозем), перспективными являются органические молекулы с небольшой молекулярной массой, имеющие в составе группы $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$, способные диссоциировать в воде (алифатические и ароматические оксикарбоновые кислоты, производные многоатомных фенолов); такие ионизированные и способные к образованию хелатных комплексов молекулы активно сорбируются на поверхности частиц твердой фазы, сообщая им отрицательный заряд. Тем не менее, систематические исследования, позволяющие сравнить эффективность низкомолекулярных органических соединений применительно к различным по составу жаростойким и огнеупорным дисперсиям, отсутствуют.

Цели и задачи работы. Цель представленной диссертационной работы состоит в исследовании влияния низкомолекулярных соединений – представителей алифатического и ароматического ряда, способных к хелатообразованию, а также традиционных диспергирующих добавок - на реологию и свойства жаростойких и огнеупорных композиций на основе коллоидных вяжущих дисперсий SiO_2 и кремнезем- и глиноземсодержащих наполнителей и заполнителей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) Исследовать влияние водорастворимых комплексо- и хелатообразующих низкомолекулярных веществ (лимонной кислоты, изомеров двухатомных фенолов (пирокатехина, резорцина, гидрохинона) и других органических соединений) и традиционных диспергаторов (триполифосфата натрия, поликарбоксилатных эфиров) на реологические характеристики и физико-механические свойства бесцементных высокотемпературных композиций со связующим на основе коллоидного SiO_2 , наполненных корунд- и муллитсодержащими полифракционными порошками;

2) Исследовать влияние диспергирующих веществ на фазово-минералогический состав бесцементных огнеупорных композиций;

3) Исследовать влияние хелатообразующих диспергаторов на гидратацию глиноземистого и высокоглиноземистого цементов;

4) Выполнить сравнительные физико-механические испытания низкоцементных, ультранизкоцементных огнеупорных бетонов на основе высокоглиноземистого цемента и бесцементных огнеупорных бетонов на основе коллоидной дисперсии SiO_2 , модифицированных низкомолекулярными диспергаторами.

Научная новизна

1. По сравнению с диспергаторами других типов, 1,2-дигидроксibenзол и его изомеры в дозировках (0,002–0,01) % масс. оказывают наиболее стабильный, возрастающий с увеличением дозировки, пластифицирующий эффект на огнеупорные композиции, содержащие муллитовые и корундовые заполнители в сочетании с микрокремнеземом и коллоидным раствором SiO_2 в качестве связующего;

2. С помощью методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии установлено, что низкомолекулярные диспергаторы не влияют на изменения фазово-минералогического состава огнеупорной матрицы, содержащей коллоидный кремнезем, муллитовый и корундовый заполнители, в процессе высокотемпературного обжига;

3. С помощью методов спектроскопии ИК пропускания и ЯМР установлено, что пирокатехин при дозировках от 0,002 % масс. и выше замедляет схватывание и твердение вяжущих композиций на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цементов, путем подавления гидратации фазы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в их составе и препятствования образованию устойчивых зародышей гидратных фаз.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. В суспензиях, содержащих стабилизированные коллоидные частицы SiO_2 , изомеры дигидроксibenзола наряду с увеличением подвижности растворных смесей способствуют также сохранению их подвижности во времени. Исследуемые добавки-диспергаторы других типов (триполифосфат натрия, поликарбоксилатный эфир, лимонная кислота) оказываются недостаточно эффективными вследствие флокуляционных процессов, несовместимости показателей pH или дестабилизирующего влияния на ДЭС вокруг частиц;

2. Установлено, что пирокатехин в количестве (0,002–0,01) % масс. является универсальным диспергатором, оказывающим пластифицирующий эффект как на цементные, так и на бесцементные огнеупорные массы, однако в случае глиноземистого и высокоглиноземистого цементов его практическое применение может быть ограничено сильным замедляющим действием на схватывание и твердение цементных композиций;

3. Разработаны составы корундового и муллитокорундового огнеупорных бетонов, содержащих в качестве связующего промышленную дисперсию SiO_2 отечественного производства и, в качестве пластифицирующей добавки, пирокатехин. Выпущены опытные партии и проведены их промышленные испытания. Муллитокорундовая огнеупорная смесь продемонстрировала хорошую подвижность, после затвердевания обеспечила начальную и конечную прочность соответственно не менее 13 МПа и 60 МПа, температуру применения не менее 1600 °С и термостойкость не менее 30 термосмен.

Методология и методы исследования. Исследование свойств огнеупорных бетонов и цементного теста (подвижности, сроков схватывания, плотности, прочности, термостойкости) проводили стандартными методами. Определение температуры

применения исследуемых композиций проводили в соответствии с ГОСТ 20910–2019 (оценка усадочных деформаций после термообработки). Для исследования фазового и химического состава изучаемых систем использовали методы твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si , спектроскопии ИК пропускания, дифференциально-термического и термогравиметрического анализа, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1) Влияние водорастворимых комплексо- и хелатообразующих низкомолекулярных соединений на реологические характеристики и физико-механические свойства бесцементных высокотемпературных композиций со связующим на основе коллоидного SiO_2 , в сравнении с традиционными диспергаторами (триполифосфат натрия, поликарбоксилатный эфир);

2) Влияние низкомолекулярных диспергаторов на фазово-минералогический состав бесцементного огнеупорного камня;

3) Гидратация и твердение глиноземистого и высокоглиноземистого цемента в присутствии низкомолекулярных хелатообразователей.

4) Физико-механические свойства низкоцементных, ультранизкоцементных и бесцементных огнеупорных композиций с диспергирующими добавками.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов подтверждена их повторяемостью и воспроизводимостью, применением стандартизованных методик и современных физико-химических методов анализа и соответствии результатов современному международному уровню научных публикаций в исследуемой области. Основные результаты диссертации представлены в виде устных докладов на всероссийских и международных конференциях:

- научная конференция «Традиции и инновации», посвященная 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (Санкт-Петербург, 2018 г.);

- VIII, IX и X научно-технические конференции Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) «Неделя науки» (Санкт-Петербург, 2018, 2019, 2020 гг.);

- XVII международная конференция огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2019 г.).

Основные результаты диссертации изложены в 3 публикациях, из них 2 – в журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

2 ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит обобщение и анализ современной литературы об основных тенденциях развития в технологии жаростойких и огнеупорных бетонов, о перспективных высокотемпературных связующих, применяемых для таких композиций, а также о механизмах диспергирования частиц в высоконаполненных системах и о химических добавках, применяемых в качестве диспергаторов для таких систем.

Во второй главе сформулированы цель и задачи исследования, а также представлены основные характеристики используемых в работе материалов.

Третья и четвертая главы посвящены комплексному исследованию технологических свойств цементных и бесцементных корундовых и муллитокорундовых огнеупорных композиций, содержащих в своем составе

низкомолекулярные соединения, рассматриваемые в качестве потенциальных диспергаторов (представителей органических гидроксикислот, изомеров дигидроксibenзола и других органических соединений), а также, в целях сравнения с традиционно используемыми диспергирующими добавками (триполифосфат натрия, поликарбоксилатный эфир).

Для проведения исследования использовались следующие материалы: коллоидное связующее на основе SiO₂ Лэйксил 30А (НТЦ «Компас»); высокоглиноземистый цемент SRB-710 («Imeris Aluminates»); полифракционные порошки муллита М-70 (НК «RTL») и корунда ПКПЛ-98,5 («Казогнеупор»); реактивный глинозем NO 725-10 («Nabaltec»); микрокремнезем 971U («Elkem»).

Состав базовой рецептуры огнеупорной композиции для сравнительного исследования диспергирующей эффективности низкомолекулярных соединений: наполнитель (муллит или корунд) фр. (0–3) мм – 65 % масс.; тонкодисперсный корундовый наполнитель фр. (0–0,063) мм – (20–30) % масс.; реакционно-активный наполнитель с размером частиц менее 45 мкм (микрокремнезем и/или реактивный глинозем) – (5–10) % масс. В качестве связующего использовали: коллоидное связующее – (0–8) % масс. или высокоглиноземистый цемент – (0–5) % масс.

В качестве потенциальных диспергаторов были использованы: двухатомные фенолы (три изомера: пирокатехин, резорцин, гидрохинон), алифатические и ароматические гидроксикарбоновые кислоты и аминокислоты (лимонная кислота, салициловая и аминокислота), а также представители других групп соединений (сахароза, ванилин, уротропин). В целях сравнения использовались обычные диспергирующие добавки – триполифосфат натрия и поликарбоксилатный эфир. Исследуемые добавки вводились в состав в количестве (0–0,1) % масс.

Результаты определения исходной подвижности (ГОСТ 310.4-81, п.1.3) муллитокорундовой огнеупорной массы с представителями органических кислот различных типов представлены на рисунке 1. Видно, что из этих соединений только лимонная кислота демонстрирует пластифицирующий эффект, который, однако, не усиливается существенно с увеличением ее дозировки. Между тем, салициловая кислота, относящаяся к ароматическому ряду, снижает подвижность огнеупорной массы, вплоть до полной потери подвижности при максимальной дозировке; глицин (аминокислота) практически на нее не влияет.

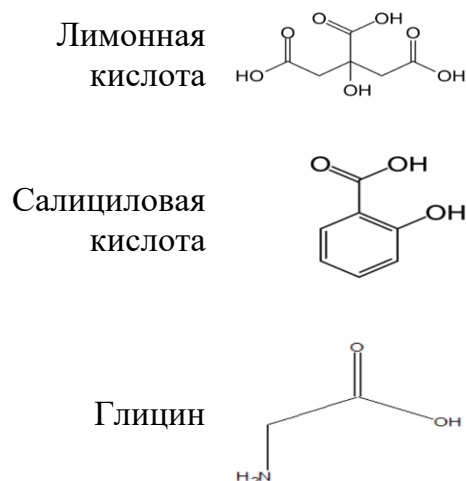
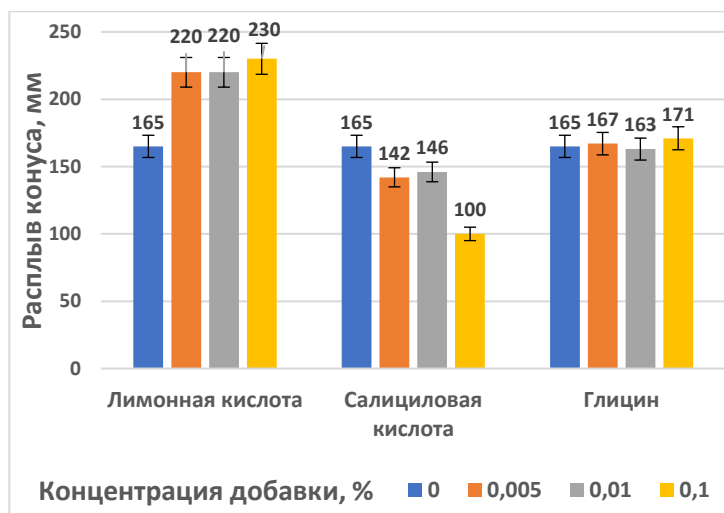


Рисунок 1 – Влияние органических кислот на подвижность огнеупорной массы, диаметр конуса – 100мм.

Все три изомера двухатомных фенолов (рисунок 2) обладают диспергирующим действием, однако наилучшие показатели подвижности (не только среди этих трех изомеров, но и среди всех исследуемых в работе соединений) обеспечивает орто-изомер (1,2-дигидроксibenзол, или пирокатехин), который, как известно, обладает способностью образовывать хелатные комплексы с различными катионами.

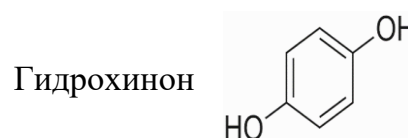
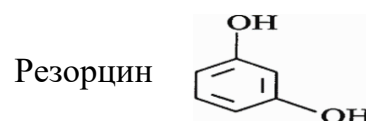
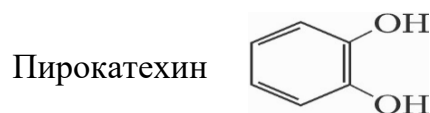
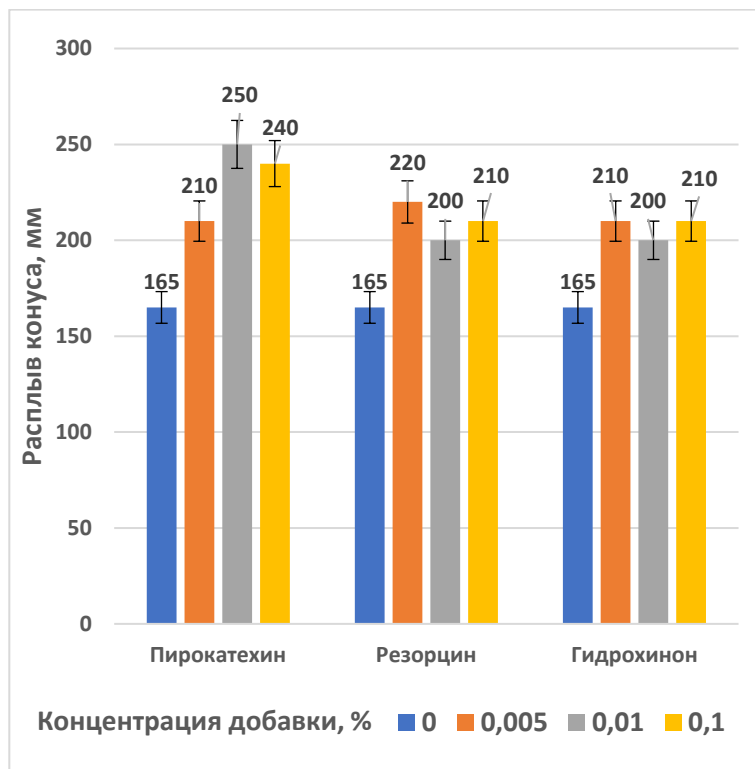
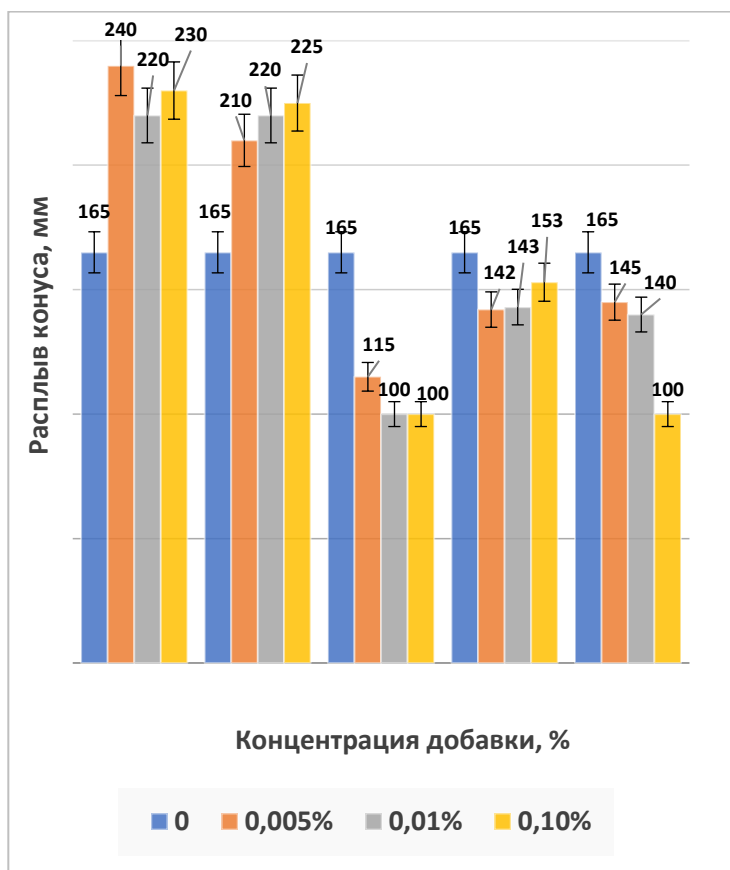


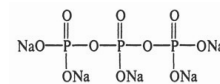
Рисунок 2 – Влияние двухатомных фенолов на подвижность огнеупорной массы, диаметр конуса – 100мм.

Как видно из рисунка 3, диспергирующим действием на данную систему обладают триполифосфат натрия (традиционный диспергатор, применяемый в различных задачах) и уротропин (азотсодержащий алифатический гетероцикл), однако в присутствии последнего время сохранения подвижности огнеупорной массы сократилось. Возможно, это обусловлено нестабильностью уротропина в щелочной среде.

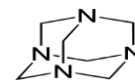
Добавление поликарбоксилатного эфира, другого традиционного для цементных растворов и огнеупорных масс типа диспергаторов, в данном случае не только не обеспечивает эффекта диспергирования, но напротив, приводит к уменьшению растекаемости и быстрой полной потере подвижности огнеупорной массы (рисунок 3). Очевидно, что в присутствии карбоксилатных полимерных молекул в коллоидной системе имеет место процесс флокуляции заряженных частиц SiO_2 , заключающийся в агрегации частиц при участии полимерных добавок. Применение других веществ (сахарозы и ванилина) также оказалось неэффективным, привело к снижению подвижности системы и резкому сокращению времени жизни огнеупорной массы.



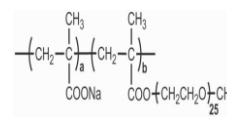
Триполифосфат натрия (ТПФ)



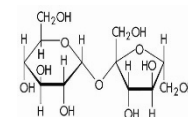
Уротропин



Поликарбокси- латный эфир (ПКЭ)



Сахароза



Ванилин

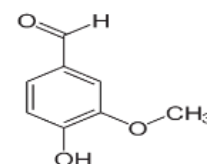
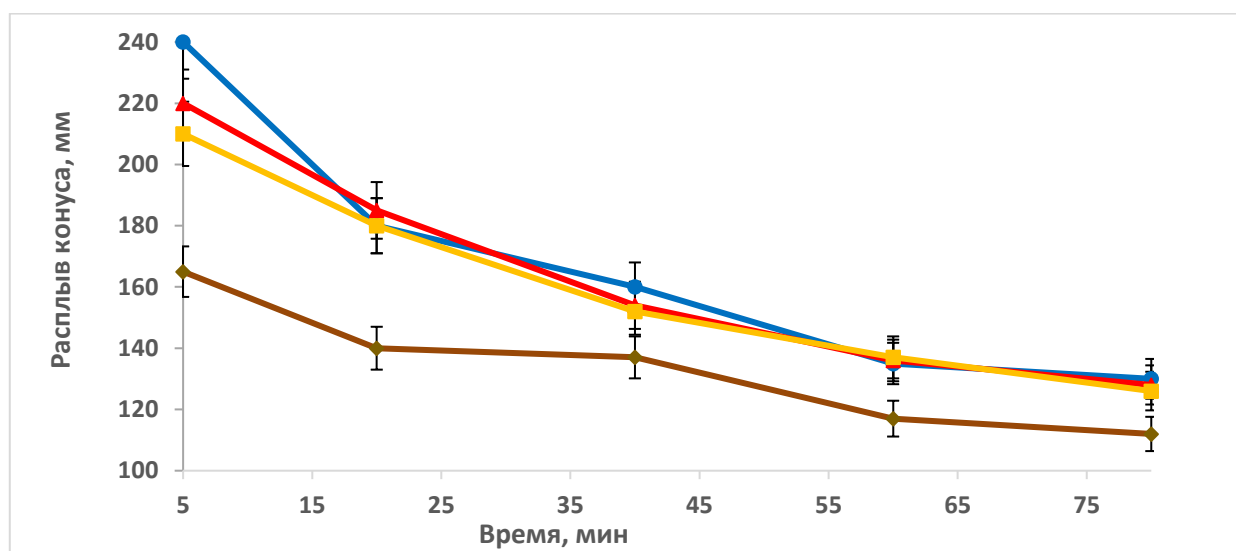


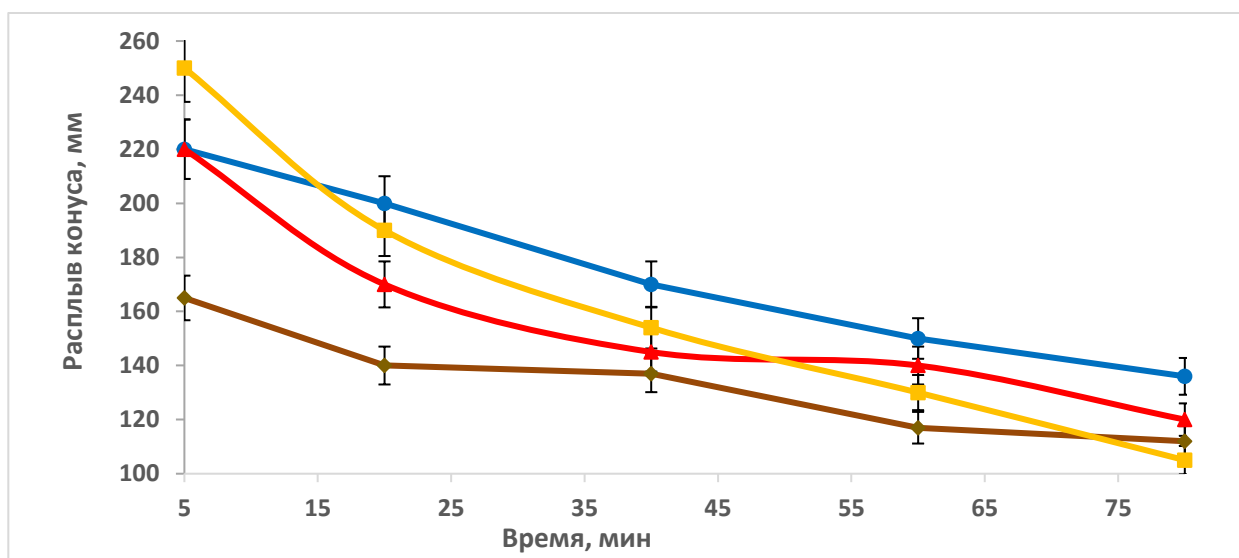
Рисунок 3 – Влияние триполифосфата натрия и органических соединений различных классов на подвижность огнеупорной массы, диаметр конуса – 100мм.

Для наиболее эффективных представителей из рассмотренных соединений на рисунке 4 продемонстрировано, как происходит изменение подвижности огнеупорной массы во времени и какова ее динамика в целом.

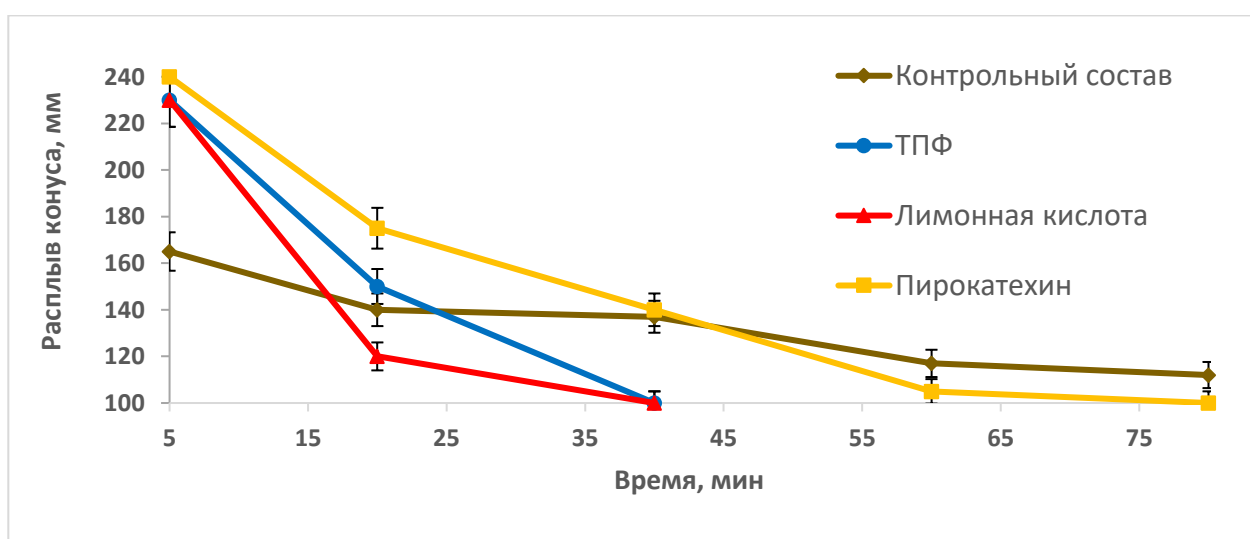
При минимальной дозировке (0,005 % масс.) темпы изменения подвижности и время ее сохранения примерно одинаковы для всех трех добавок. При увеличении дозировки до 0,01 % масс. пирокатехин обеспечивает огнеупорной массе максимальную исходную подвижность, но немного уступает триполифосфату натрия по обеспечению сохранения подвижности во времени. Однако, при максимальной дозировке (0,1 % масс.) триполифосфат натрия и лимонная кислота вызывают довольно быстрое сокращение времени нахождения композиции в состоянии подвижности (до 40 мин). Это объясняется тем, что эти две добавки участвуют в двух конкурирующих процессах: с одной стороны, препятствуют агломерации высокодисперсных частиц матричной части огнеупорной композиции, но с другой стороны – способствуют дестабилизации коллоидного связующего. Вторым эффектом становится преобладающим при высоких дозировках и может быть обусловлен дестабилизирующим влиянием на ДЭС (в случае триполифосфата натрия) или несовместимостью показателей pH добавки и связующего (в случае лимонной кислоты). Следует также заметить, что влияние триполифосфата натрия на подвижность исследуемых составов, в отличие от пирокатехина, оказалось очень чувствительно к чистоте тонкодисперсных компонентов, так при повышении содержания щелочных оксидов в составе тонкодисперсного наполнителя уменьшается подвижность и сокращается время жизни.



а) Концентрация добавок – 0,005 % масс.



б) Концентрация добавок – 0,01 % масс.



в) Концентрация добавок – 0,1 % масс.

Рисунок 4 – Влияние добавок на подвижность огнеупорной массы в зависимости от времени, диаметр конуса – 100мм

Таким образом, действие пирокатехина оказывается наиболее устойчивым при варьировании его дозировки в широких пределах. Водные растворы пирокатехина, имеющие практически нейтральный показатель pH, неспособны дестабилизировать коллоидную систему, стабилизированную в щелочной области pH-значений. При объяснении эффективности пирокатехина в качестве диспергатора можно учитывать и то, что константа его кислотности сопоставима с показателем pH коллоидных дисперсий SiO_2 . Из литературных источников известно, что максимальная адсорбция добавки достигается, когда показатель pH суспензии и константа кислотной диссоциации добавки оказываются сопоставимы.

Далее были изучены свойства бесцементных муллитокорундовых огнеупорных образцов бетона на коллоидном связующем после твердения и после термообработки при разных температурах. Результаты определения прочности при сжатии по ГОСТ 4071.1–2021, представленные на рисунке 5, показывают, что лимонная кислота снижает исходную прочность образцов. Однако все различия нивелируются после термообработки.

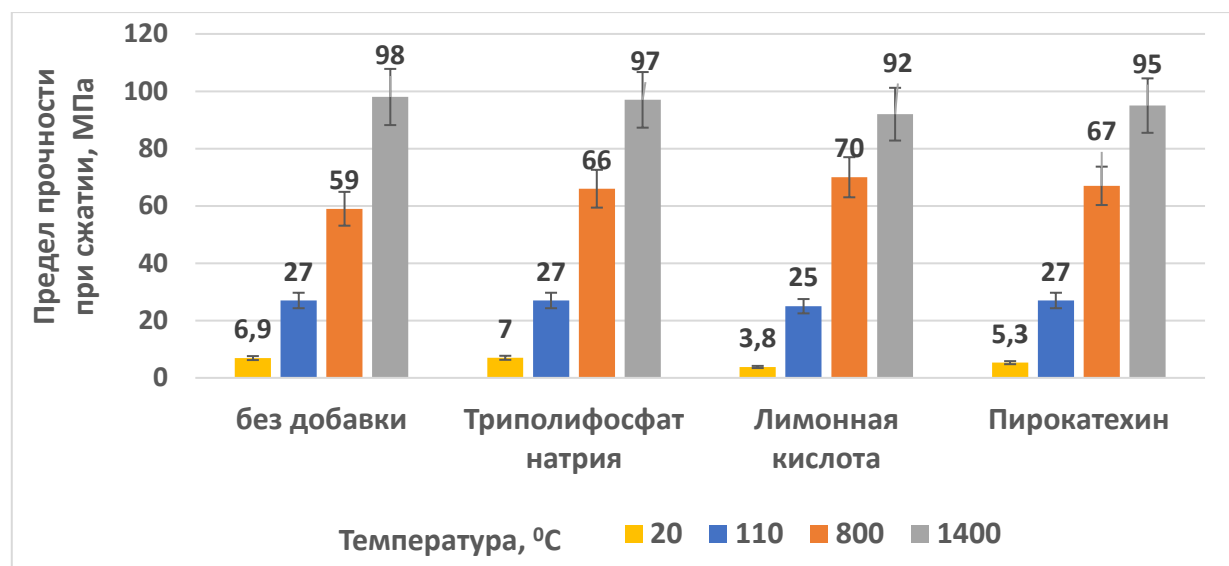
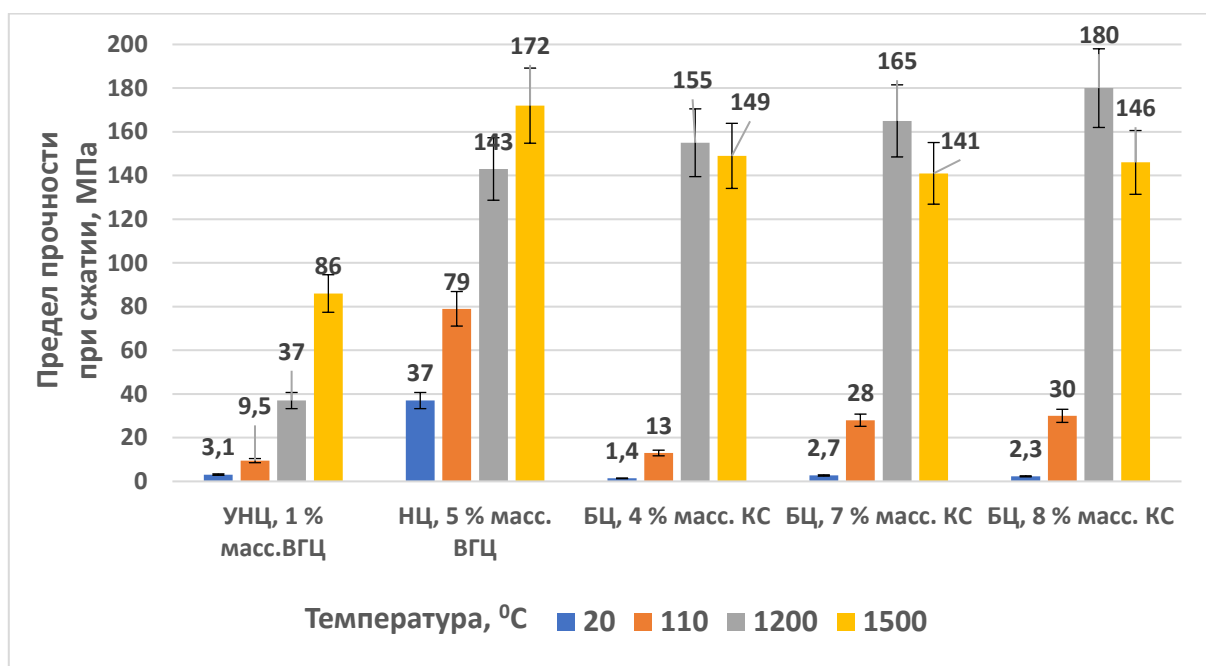


Рисунок 5 – Предел прочности при сжатии образцов бесцементного муллитокорундового бетона при концентрации добавки 0,005 % масс.

При исследовании огнеупорных композиций на корундовом заполнителе были проведены сравнительные испытания бесцементных (БЦ) составов (на коллоидном связующем) с низкоцементными (НЦ) и ультранизкоцементными (УНЦ) бетонами (на высокоглиноземистом цементе). В качестве диспергатора использовался пирокатехин, в случае бесцементного состава, и поликарбоксилатный эфир, в случае низкоцементного и ультранизкоцементного составов. Показатели прочности бесцементного бетона (рисунок 6) в исходном и высушенном состоянии ниже, чем у низкоцементного бетона, но сопоставимы или превышают показатели ультранизкоцементного состава, особенно при увеличении дозировки связующего. В результате высокотемпературной обработки прочность образцов бесцементного бетона существенно превосходит показатели ультранизкоцементного бетона и сопоставима с показателями низкоцементного состава. Следует обратить внимание, что в случае коллоидного связующего (КС), при увеличении температуры термообработки от 1200 °C до 1500 °C, происходит сравнительно незначительный спад прочности, по-видимому, обусловленный усадочными деформациями.



*в БЦ состав с 7 % масс. КС добавлено 0,01 % масс. пирокатехина

Рисунок 6 – Предел прочности при сжатии образцов корундового бетона на разных видах связующего

Присутствие добавок-диспергаторов не влияет на фазово-минералогический состав исследуемых образцов, что подтверждается данными РФА (рисунок 7) и электронной микроскопии (рисунок 8): материал бесцементной матричной составляющей (без крупных фракций) муллитокорундовых бетонов со всеми исследуемыми добавками после термообработки при 1400 °C практически идентичен и состоит только из муллита и корунда. Таким образом, весь SiO_2 в процессе термообработки прореагировал полностью с Al_2O_3 (из реактивного глинозема и тонкомолотого корунда) с образованием муллита. Косвенно данный факт подтверждается положительным изменением линейных размеров образцов муллитокорундового бетона при 1400 °C вследствие фазовых превращений, происходящих с увеличением объема.

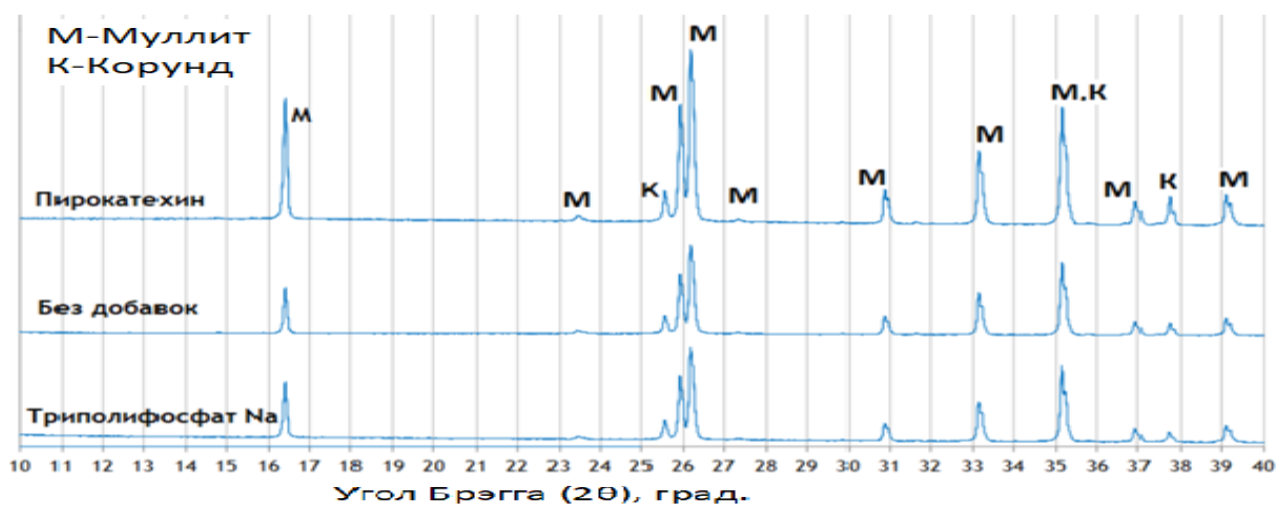
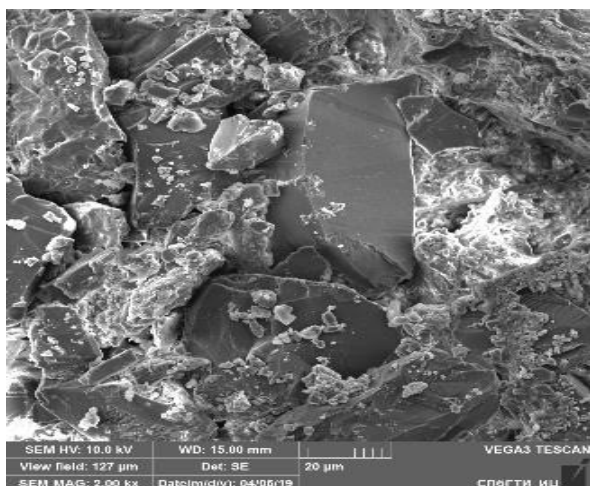
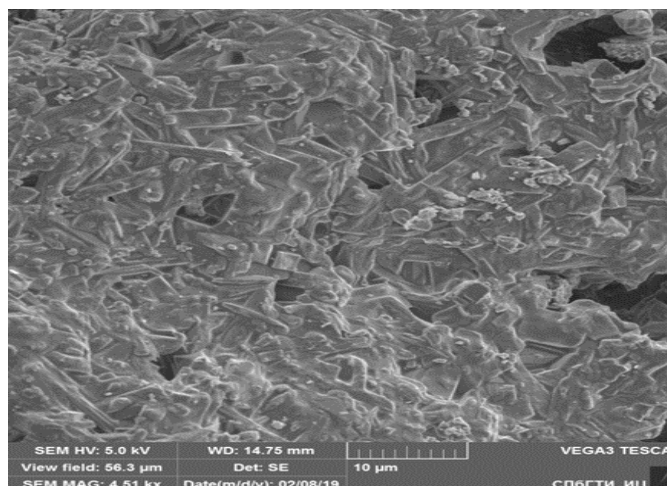


Рисунок 7 – Дифрактограммы матричной составляющей исследуемых муллитокорундовых бесцементных бетонов после термообработки при 1400 °C



а) исходная матрица



б) матрица термообработанная при 1400 °С

Рисунок 8 – СЭМ-изображения микроструктуры матричной составляющей исследуемых муллитокорундовых бесцементных бетонов

Положительным эффектом от муллитизации матричной составляющей бесцементного бетона является повышение его термостойкости. В рамках данной работы были проведены сравнительные испытания термостойкости (ГОСТ 20910–2019, приложение В) бесцементного муллитокорундового и низкоцементного бетонов, которые показали (таблица 1), что термостойкость бесцементного бетона более чем в два раза превышает показатели низкоцементного бетона.

Таблица 1 – Термостойкость муллитокорундовых бетонов (1000 °С – вода)

Показатель	Низкоцементный бетон, 5 % масс. высокоглиноземистого цемента	Бесцементный бетон, 8 % масс. коллоидного связующего
Внешний вид перед началом проведения испытания		
Количество циклов	15	более 30
Внешний вид при окончании испытания		

В результате проведенных исследований были разработаны рецептуры бесцементных огнеупорных бетонов на высокоглиноземистых заполнителях, на основе которых на производственной площадке ООО «Алитер-Акси» были выпущены опытно-промышленные партии.

1. Муллитокорундовый бесцементный бетон с содержанием Al_2O_3 – не менее 70 % масс.; температурой применения - не менее 1600 °С; пределом прочности при сжатии (после 800 °С) - не менее 60 МПа; термостойкостью - не менее 30 смен. Выпущена опытно-промышленная партия (10 т), подтверждающая высокие эксплуатационные характеристики. Основное применение: крышки промковшей, горелочная амбразура.

2. Муллитокорундовый бесцементный бетон с содержанием Al_2O_3 – не менее 80 % масс.; температурой применения - не менее 1600 °С; пределом прочности при сжатии (после 800 °С) - не менее 70 МПа. Была выпущена опытно-промышленная партия (6 т) для ремонта печи с шагающими балками. На данный момент проходят испытания опытной партии такого состава также для ремонта стекловаренной печи.

3. Корундовый бесцементный бетон с содержанием Al_2O_3 – не менее 90 % масс.; температурой применения - не менее 1650 °С; пределом прочности при сжатии (после 800 °С) - не менее 60 МПа. Была выпущена опытно-промышленная партия (1 т) для замены набивной корундовой массы в рабочем слое ковша для разлива чугуна малой емкости.

В пятой главе исследовано влияние 1,2-дигидроксibenзола на свойства цементного теста из глиноземистого и высокоглиноземистого цемента, а также исследовано его влияние на гидратацию глиноземистого цемента с помощью физико-химических методов анализа.

Дефицит специальных диспергирующих добавок импортного производства, разработанных для огнеупорных бетонов на основе высокоглиноземистого цемента, обуславливает поиск альтернативных решений. Эффективность пирокатехина и его изомеров в качестве диспергаторов для коллоидных высоконаполненных бесцементных суспензий послужила обоснованием для исследования его действия на глиноземистый и высокоглиноземистый цементы. К этому следует добавить, что в ранее проводимых отечественных и зарубежных исследованиях уже была продемонстрирована способность пирокатехина эффективно пластифицировать портландский цемент и в то же время вызывать его быстрое схватывание. В связи с этим, далее изложены результаты исследования пирокатехина, как наиболее интересного для химии вяжущих веществ представителя двухатомных фенолов, на гидратацию алюминатных цементах различного состава.

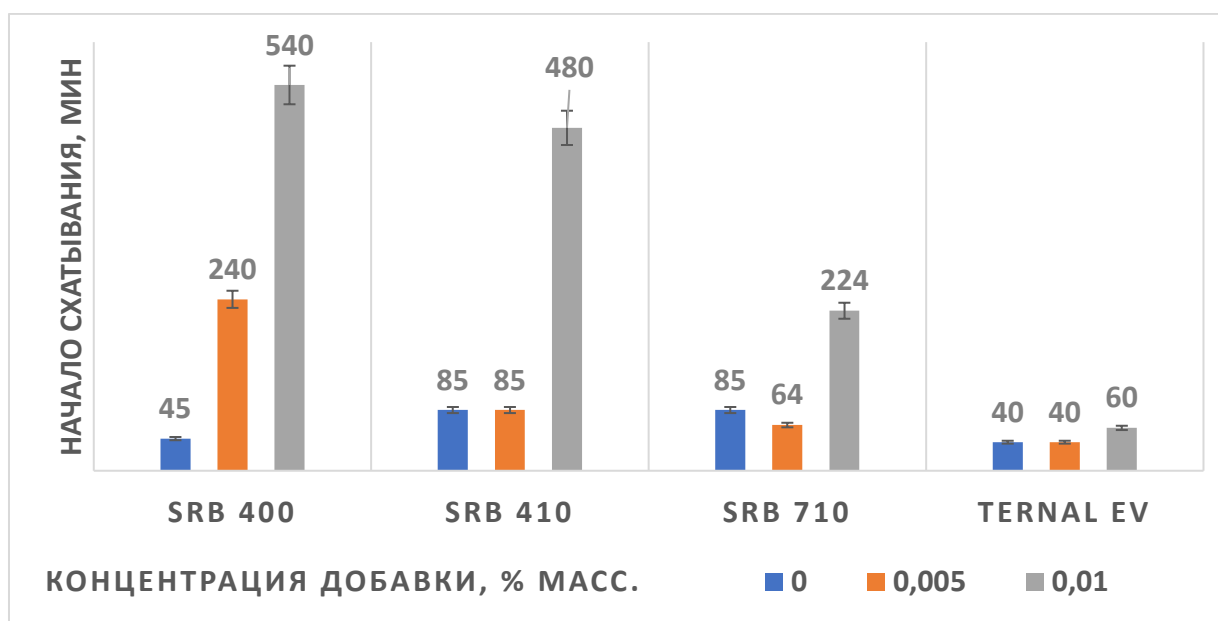
В работе использовали глиноземистые и высокоглиноземистый цементы различного химического состава («Imeris Aluminates»), отличающиеся по содержанию главных оксидов (таблица 2).

Таблица 2 – Химический состав исследуемых цементах (по данным производителя)

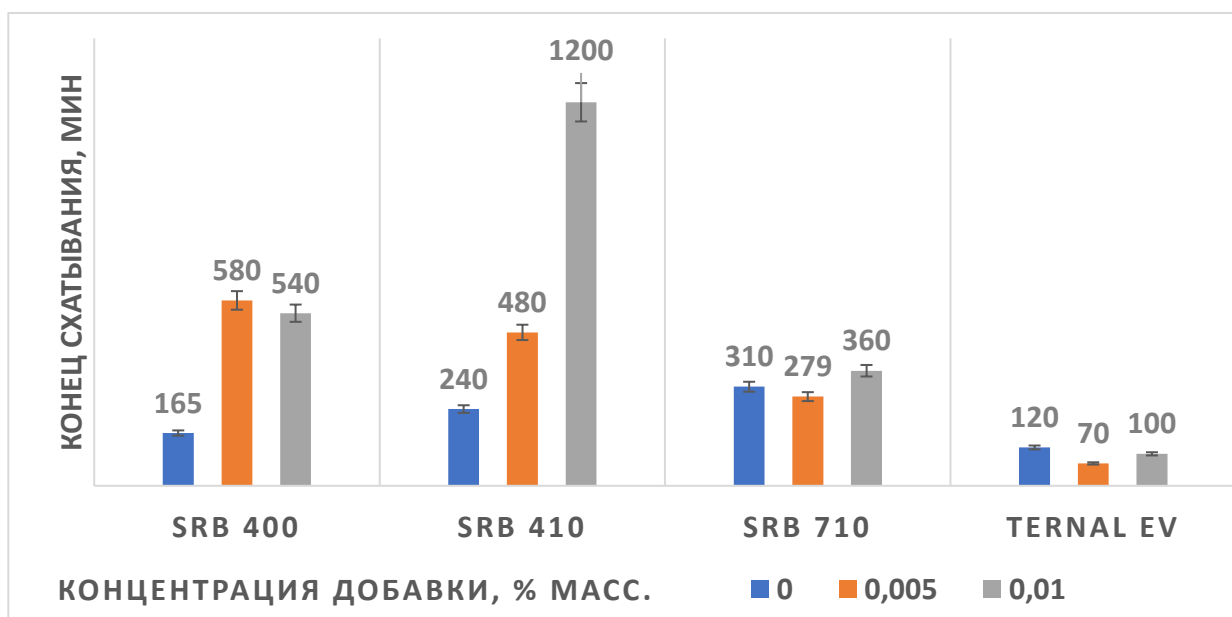
Тип цемента	Содержание основных оксидов, % масс.			
	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3
SRB 400	35,5 – 41,0	37,0 – 43,0	4,5 – 7,5	10,0 – 16,0
SRB 410	37,5 – 41,0	35,5 – 39,0	4,5 – 5,5	13,0 – 17,5
SRB 710	68,7 – 70,5	28,5 – 30,5	0,8	0,5
Ternal EV	33,5 – 37,5	47,5 – 50,5	3,5 – 6,0	6,5 – 9,0

Согласно результатам РФА фазовый состав исследуемых рядовых глиноземистых цементов (SRB 400, SRB 410) представлен прежде всего минералом СА, кроме него в состав этих цементов входит $C_{12}A_7$, C_4AF , C_2S , C_2AS . Высокоглиноземистый цемент (SRB 710) представлен двумя фазами: СА и CA_2 . Специальный цемент Ternal EV содержит в своем составе высококальциевые алюминаты: преобладает $C_{12}A_7$, в незначительном количестве присутствуют C_3A и C_4AF . Фаза СА полностью отсутствует.

Результаты определения сроков схватывания (ГОСТ 310.3-76) и подвижности (ГОСТ Р 58277–2018) образцов цементного теста, приготовленных из исследуемых цементов с добавлением пирокатехина в концентрациях от (0,002 до 0,01) % масс., представлены на рисунках 9 и 10.



а. Начало схватывания



б. Конец схватывания

Рисунок 9 – Сроки схватывания цементного теста в зависимости от концентрации добавки пирокатехина

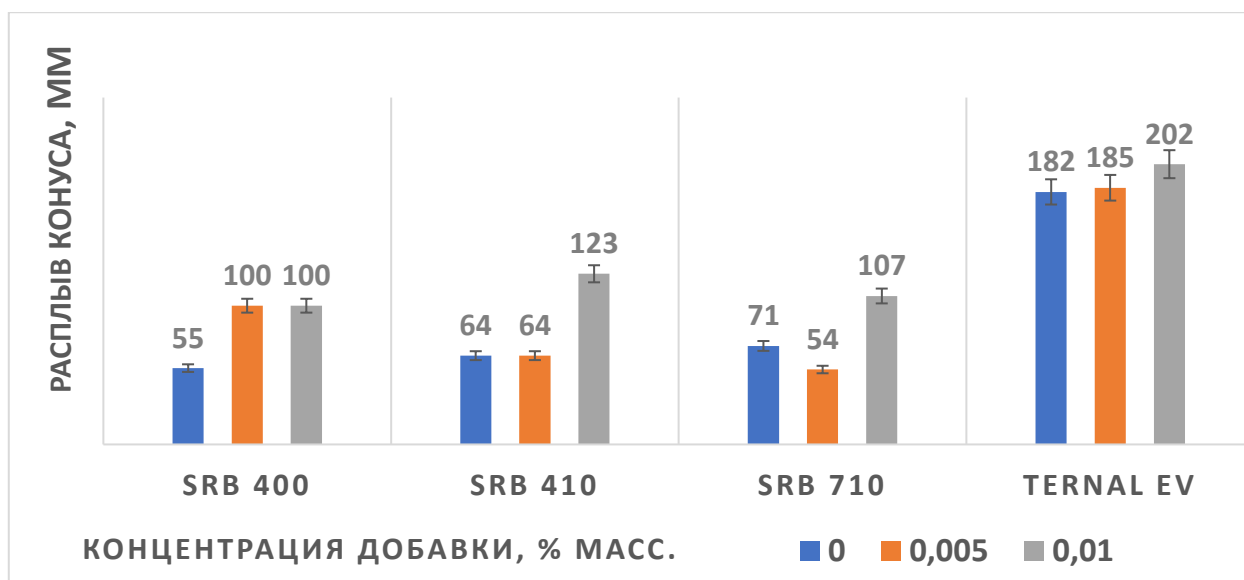


Рисунок 10 – Подвижность цементного теста в зависимости от концентрации добавки пирокатехина, диаметр конуса 50мм

Влияние добавления пирокатехина на скорость набора прочности (рисунок 11) оценивали по изменению предела прочности при сжатии образцов кубов (30х30х30) мм цементного камня из глиноземистого цемента марки SRB 400.

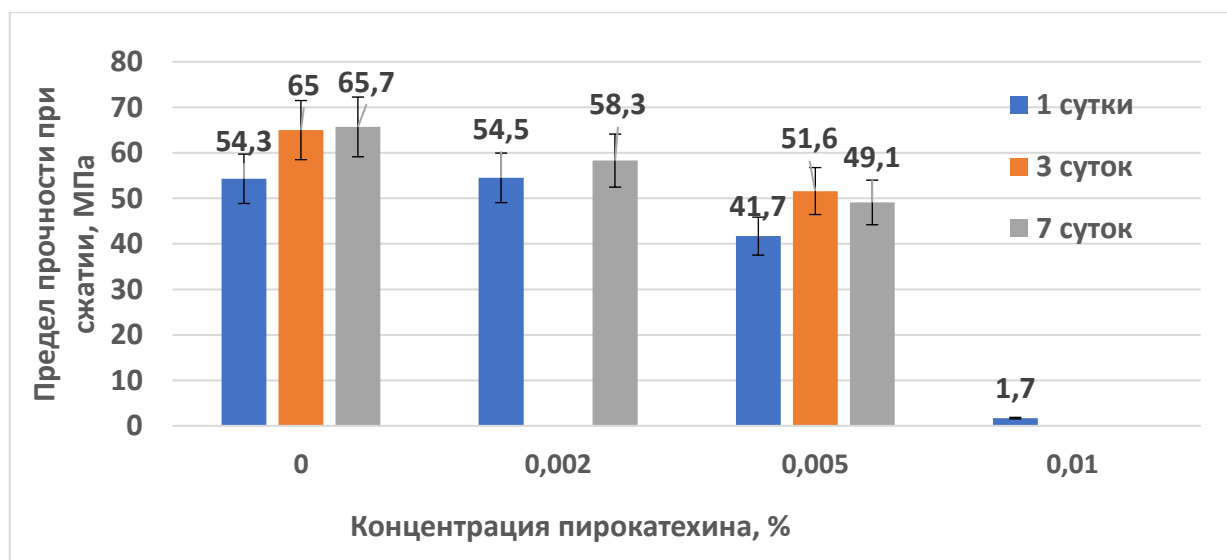
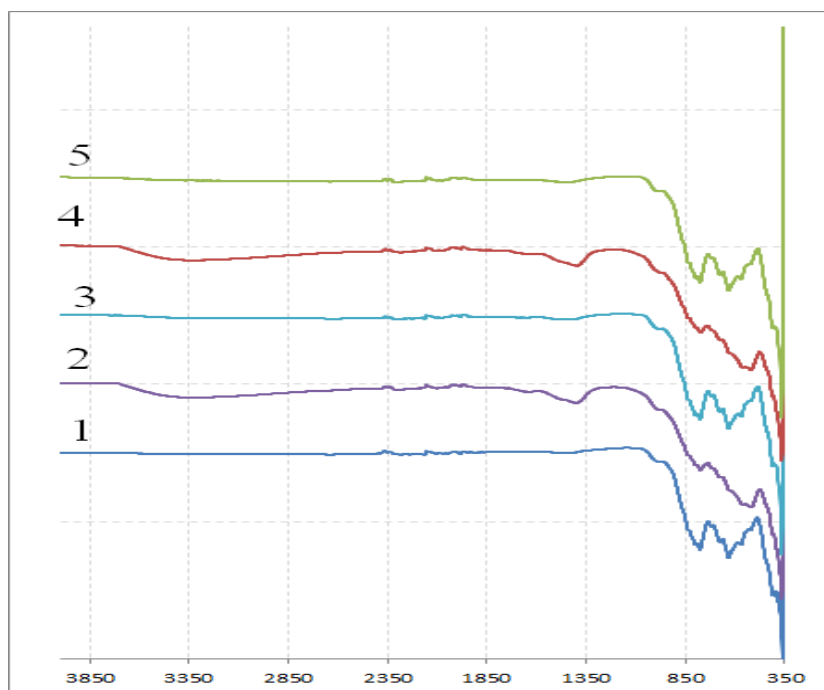


Рисунок 11 - Скорость набора прочности цементного теста SRB 400 в зависимости от концентрации добавки пирокатехина и времени твердения

Согласно полученным результатам, пирокатехин оказывает сильный эффект диспергирования на глиноземистый и высокоглиноземистый цементы, но при этом вызывает существенное замедление схватывания и набора прочности, причем даже в мизерных дозировках. В связи с этим следует обратить внимание, что известные и применяемые в практических задачах органические замедлители, как правило, замедляют схватывание и твердение обоих типов цементов (как портландского цемента, так и глиноземистого цемента). Пирокатехин является примером редкого исключения, оказывая на гидратацию портландского цемента ярко выраженное стимулирующее действие.

На рисунках 12 и 13 представлены спектры ИК пропускания и твердотельные спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al исходного цемента SRB 400 и цементного теста в возрасте 4 часов с момента начала гидратации. В тесте без добавки пирокатехина к этому времени уже наступило схватывание, а тесто с добавкой пирокатехина все еще находится в пластичном состоянии.



1 – исходный цемент SRB 400;

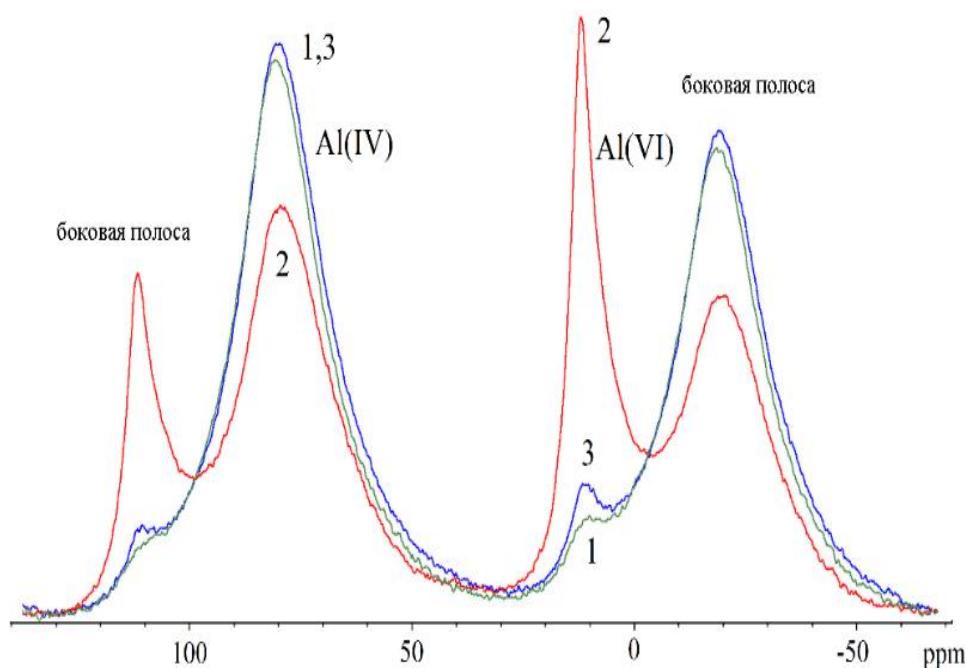
2 – цементное тесто через 1 час;

3 – цементное тесто с добавкой пирокатехина спустя 1 час;

4 – цементное тесто через 4 часа;

5 – цементное тесто с добавкой пирокатехина спустя 4 часа.

Рисунок 12 – ИК спектр пропускания исходного цемента SRB 400 и цементного теста в возрасте (1 и 4) часа с момента начала гидратации (с добавкой 0,01 % масс. пирокатехина и без добавки).



1 – исходный цемент SRB 400;

2 - цементное тесто SRB 400 спустя 4 часа;

3 – цементное тесто SRB 400 с добавкой 0,01 % масс. пирокатехина спустя 4 часа.

Рисунок 13 – Твердотельные спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al исходного цемента SRB 400 и цементного теста в возрасте 4 часов с момента начала гидратации (с добавкой 0,01 % масс. пирокатехина и без добавки).

Спектры ИК и ЯМР цементного теста с добавкой пирокатехина в исследуемый период практически не отличаются от спектров исходного сухого цемента, что является признаком отсутствия гидратационных процессов в этой системе. К этому времени в бездобавочном образце цементного теста успевают произойти довольно существенные изменения, связанные с процессами гидратации алюминатных фаз цемента – в ИК-спектрах уменьшается интенсивность полос в области 800 см^{-1} , принадлежащих ионам алюминия в координации 4 в составе исходных кальцевоалюминатных фаз, при этом сигналы валентных и деформационных колебаний с участием групп ОН, входящих в структуру продуктов гидратации, уже весьма отчётливы (соответственно, в области 3400 см^{-1} и 1400 см^{-1}). В ЯМР-спектре бездобавочного образца также видны достаточно глубокие изменения: интенсивность сигнала, принадлежащего алюминатным фазам цемента, существенно уменьшается по сравнению с первоначальным состоянием; вместе с тем существенно возрастает интенсивность сигнала, принадлежащего гидроалюминатным фазам. Таким образом, оба метода свидетельствуют, что пирокатехин замедляет гидратацию фазы СА в составе глиноземистого и высокоглиноземистого цементов и образование гидратных фаз, обеспечивающих схватывание цементного теста и набор прочности. Между тем, в случае портландского цемента, как было установлено ранее, пирокатехин ускоряет схватывание за счет стимулирования гидратации фазы C_3A в составе портландского цемента. Таким образом, пирокатехин по-разному влияет на гидратацию высококальциевых алюминатов, таких как C_3A , в составе портландского цемента, и низкоосновных, типа СА в составе глиноземистого и высокоглиноземистого цементов.

Чтобы объяснить различный эффект пирокатехина на гидратацию портландского цемента и алюминатных цементов, следует принять во внимание принципиально различные механизмы растворения высокоосновных и низкоосновных алюминатных фаз в воде.

Взаимодействие моноалюминатов кальция (главной фазы алюминатных цементов) с водой является характерным примером развития гидратации по так называемому «сквозьрастворному» механизму. Растворение СА, приводит к достижению определенной величины пересыщения жидкой фазы цементного теста в отношении продуктов гидратации (гидроалюминатов кальция), при которой становится возможным формирование центров нуклеации, способных к дальнейшему росту. Соответственно, продолжительность индукционного периода и нахождения цементного теста в пластичном состоянии определяется временем, необходимым для формирования устойчивых центров нуклеации; завершение индукционного периода обуславливает начало схватывания цементного теста.

Для глиноземистых цементов, в составе которых доминирует фаза СА, действие пирокатехина, образующего с ионами алюминия и кальция очень прочные хелатные комплексы, заключается в препятствии образования устойчивых зародышей гидратных фаз или подавлении их роста. В этом случае пирокатехин действует как типичный замедлитель, причем при очень низких дозировках. При этом он значительно эффективнее других замедлителей, используемых в настоящее время на практике.

Фаза C_3A в составе портландцемента ведет себя принципиально иначе. При контакте C_3A с водой на его поверхности сразу образуется слой из первичных продуктов гидратации, лимитирующий взаимодействие этой фазы с водой. Предполагается, что материал первичного слоя состоит из термодинамически нестабильных фаз, превращение которых в термодинамически устойчивый гидрат увеличивает проницаемость первичного слоя, что способствует ускорению

гидратации. Соответственно, соединения, стимулирующие конверсию первичных гидратов в термодинамически устойчивые модификации, должны ускорять гидратацию. Пирокатехин, способный образовывать устойчивые, растворимые в воде, хелатные комплексы с ионами кальция и алюминия, очевидно, оказывает дестабилизирующее влияние на первичный гидратированный слой, пассивирующий фазу C_3A .

Примечательным выглядит поведение цемента Ternal EV, состоящего преимущественно из $C_{12}A_7$, который находится в «промежуточном» положении между C_3A и CA . Данный цемент не имеет выраженной тенденции в отношении действия на него пирокатехина в исследуемом диапазоне значений концентраций.

Результаты исследования показывают, что при использовании пирокатехина в качестве пластифицирующего средства, несмотря на его эффективность в этом отношении, необходимо учитывать исключительно сильный замедляющий эффект, оказываемый им на цементы с преобладанием фазы CA (глиноземистые и высокоглиноземистые типы цементов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Двухатомные фенолы, и в особенности *орто*-изомер - 1,2-дигидроксibenзол (пирокатехин), в дозировках (0,002–0,01) % масс. оказывают наиболее стабильный, возрастающий с увеличением дозировки, пластифицирующий эффект на огнеупорные композиции, содержащие муллитовые и корундовые заполнители и стабилизированный коллоидный раствор SiO_2 в качестве высокотемпературного бесцементного связующего, по сравнению с диспергаторами других типов.

2. Наряду с увеличением подвижности растворных смесей, содержащих стабилизированные коллоидные частицы SiO_2 , двухатомные фенолы и, в особенности пирокатехин, способствуют также сохранению подвижности смесей во времени. Исследуемые диспергаторы других типов (триполифосфат натрия, поликарбоксилатный эфир, лимонная кислота) оказываются при этом менее эффективными вследствие флокуляционных процессов, несовместимости показателей pH или дестабилизирующего влияния на ДЭС вокруг частиц.

3. Диспергирующий эффект, оказываемый на огнеупорные массы исследуемыми добавками, усиливается присутствием микрокремнезема (в дозировке до 5 % масс.), который в дальнейшем целиком участвует в образовании фазы муллита в результате высокотемпературной обработки.

4. Присутствие диспергаторов и их природа не оказывают существенного влияния на прочность при сжатии (за исключением лимонной кислоты) и фазово-минералогический состав матричной части огнеупорных образцов после высокотемпературного обжига.

5. Пирокатехин при дозировках начиная от 0,002 % масс. и выше, наряду с пластифицирующим действием, замедляет схватывание и твердение вяжущих композиций на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цементов, действуя на фазу $CaO \cdot Al_2O_3$ в их составе и препятствуя образованию устойчивых зародышей гидратных фаз и подавлению их роста. Вследствие этого, данная добавка не может рассматриваться в качестве эффективного диспергатора для композиций, содержащих глиноземистый и высокоглиноземистый цемент.

6. Разработан муллитокорундовый огнеупорный состав со связующим на основе коллоидного кремнезема, обладающий высокой подвижностью, начальной прочностью 13 МПа, достаточной для дальнейшего технологического передвижения через 24 часа, конечной прочностью более 60 МПа, температурой применения не менее 1600 °С и термостойкостью не менее 30 термосмен. Выпущена опытно-промышленная партия в количестве 10 т, проведены промышленные испытания, подтверждающие соответствие состава заявленным характеристикам.

7. Разработан огнеупорный бесцементный корундовый состав со связующим на основе золя кремнезема. Выпущена опытно-промышленная партия в количестве 1 т. Проведены промышленные испытания подтверждающие высокие эксплуатационные характеристики.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Brykov, A. Peculiar Set-Retarding Effect of Miserly Amounts of Pyrocatechol on Calcium Aluminate Cement Hydration / A. Brukov, M. Voronkov, O. Nekrasova, M. Mokeev // Materials Sciences and Applications. – 2018. – Vol. 9. – P.455-463.

2. Некрасова, О.К. Влияние пирокатехина на гидратацию глиноземистого цемента / О.К. Некрасова, С.С. Павлов, А.А. Кунакужина // Сборник тезисов VII научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки-2018» в СПбГТИ(ТУ). – СПб.: 2018. – С. 142.

3. Некрасова, О.К. Влияние пирокатехина на свойства огнеупорных бетонных смесей на основе коллоидных связующих / О.К. Некрасова, А.С. Брыков, М.Е. Воронков // Материалы научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 102.

4. Воронков, М.Е. Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных бетонных смесей на основе кремнеземсодержащих коллоидных связующих / М.Е. Воронков, А.С. Брыков, О.К. Некрасова, С.С. Павлов // Новые огнеупоры. – 2018. – № 10. – С.49-52.

5. Некрасова, О.К. Влияние пирокатехина на гидратацию высокоглиноземистого цемента / О.К. Некрасова, Е.А. Кузнецова, С.С. Павлов // Сборник тезисов IX Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2019» – СПб.: 2019. – С. 160.

6. Сафина, А.В. Влияние пирокатехина на смеси портландского и глиноземистого цемента / А.В. Сафина, О.К. Некрасова // Сборник тезисов IX Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2019» - СПб.: 2019. – С. 167.

7. Некрасова, О.К. Муллитовые огнеупоры с нанодисперсными компонентами и дефлокулянтами / О.К. Некрасова, А.С. Брыков, М.Е. Воронков // Материалы XVII международной конференции огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2019), опубликованные в журнале «Новые огнеупоры». – 2019. - № 5. – С. 47.

8. Некрасова, О.К. Влияние пирокатехина и других дефлокулянтов на свойства огнеупорных бетонов на коллоидном связующем / О.К. Некрасова, Е.А. Кузнецова, С.С. Павлов, М.Е. Воронков // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2019. – № 50 (76). – С.28-31.

9. Кузнецова, Е.А. Влияние наличия микрокремнезема в составе муллитокорундовых огнеупоров на эффективность дефлокулянтов / Е.А. Кузнецова, О.К. Некрасова, С.С. Павлов// Сборник тезисов X Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2020». – СПб.: 2020. – С. 179.