

М.В. Луханин, С.И. Павленко, Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАЛОЭНЕРГОЕМКИХ
ОГНЕСТОЙКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИИ**

Под общей редакцией
д.т.н., профессора С.И. Павленко



Издательство Ассоциации строительных вузов
Москва 2008

М.В. Луханин, С.И. Павленко, Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАЛОЭНЕРГОЕМКИХ
ОГНЕСТОЙКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИИ**

Под общей редакцией
д.т.н., профессора С.И. Павленко



Издательство Ассоциации строительных вузов
Москва 2008

УДК 666
ББК 38.331.9

Рецензенты:

Российская инженерная академия
(президент академии, чл.-корр. РАН, д.т.н., профессор *Б.В. Гусев*);
Кафедра Технологии вяжущих веществ и бетонов МГСУ
(д.т.н., профессор, *Л.А. Алимов*, д.т.н., профессор, *В.В. Воронин*);
Харьковский государственный технический университет
строительства и архитектуры
(д.т.н., заслуженный деятель науки и техники,
лауреат госпремии, профессор, Украины *А.В. Ушеров-Маршак*).

М.В. Луханин и др.

Теоретические основы создания новых малоэнергоемких огнестойких строительных материалов из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии: монография. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2008. – 104 с., с ил.

ISBN 978-5-93093-553-0

В монографии приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований и сформулированы теоретические основы и рекомендации механохимического синтеза новых жаростойких экологически чистых, малоэнергоемких композиционных строительных материалов и бетонов различного назначения из вторичных минеральных ресурсов с использованием методов механохимической активации смесей в суперскоростных мельницах планетарного типа нового поколения конструкции ИХТТИМ СО РАН.

Работа выполнялась по наряд-заказу (тематическому плану) Министерства образования и науки (2004–2006 гг.) и по гранту Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (МК.2686.2007.8 – 4 глава).

Монография рассчитана на научных и инженерно-технических работников в области строительства, стройиндустрии, предприятий других отраслей, преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

УДК 666
ББК 38.331.9

ISBN 978-5-93093-553-0

© Издательство АСВ, 2008
© Луханин М.В., и др., 2008

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа выполнялась по тематическому плану (заданию) Министерства образования и науки на 2004–2006 годы (заказ-наряд № 5, № госрегистрации 01200409403) на тему «Разработка теоретических основ механохимического синтеза новых жаростойких композиционных строительных материалов из вторичных минеральных ресурсов». Она явилась продолжением фундаментального научного исследования на тему «Разработка концепции создания новых композиционных огнеустойчивых бетонов и масс из вторичных минеральных ресурсов (ВМР) с использованием механохимии (2000–2003 годы) и изданной монографии [1].

Работа носила и носит, при ее продолжении, весьма актуальный характер, и в нескольких направлениях:

1. Получение новых знаний и возможностей в области механохимического синтеза (на уровне наноструктур) новой огнеустойчивой керамики и огнеупоров.
2. Создание в далекой перспективе наукоемких инновационных технологий в области ресурсо- и энергосбережения.
3. Необходимости в настоящее время значительного увеличения огнеустойчивости зданий и сооружений.
4. Решение проблем экологии и рационального использования природных ресурсов за счет использования вторичных минеральных ресурсов (ВМР) (отходов промышленности).
5. И в конечном итоге, в повышении качества и долговечности зданий и сооружений и снижении их стоимости.

Эта проблема весьма актуальна во всем мире, в нашей стране, и, особенно в Кузбассе, где по-прежнему отсутствует производство огнеустойчивой керамики и огнеупоров и только с 2007 года начинается освоение открытого Барзасского месторождения огнеупорных глин, которые мы намереваемся в своей дальнейшей работе исследовать, совместить с использованием ВМР и участвовать в создании нового производства. У нас уже имеется большой опыт в новых разработках и их применении на практике (зол и шлаков ТЭС, отвалных мартеновских шлаков, огнеупорных бетонов на металлургических предприятиях).

Полученные результаты работы и разработанные рекомендации предполагается использовать в практическом создании новых огнеустойчивых керамических материалов, бетонов и масс с суперпоказателями, при разработке технологий и технологических регламентов из ВМР, организации их производства на предприятиях выпускающих эти отходы (безотходное производство), а также в учебном процессе в преподавании курсов «Технология огнеупоров» и «Современные и перспективные технологии комплексной переработки отходов промышленности».

Выполненная работа явилась основой для перехода к нанотехнологиям, выполнения следующей ступени в фундаментальном научном исследовании по тематическим планам Рособразования «Исследование механохимического синтеза как метода получения нанодисперсных частиц сложных оксидов и твердых растворов» (2007–2009 гг., регистрационный номер НИР 1.7.07) и докторской диссертационной работы «Механохимический (наноструктурный) синтез новой огнеустойчивой керамики и огнеупоров из природных и вторичных минеральных ресурсов» по гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-2686.2007.8 (договор от «09» апреля 2007 года № 02.120.11.21436).

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И НОВЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

1.1. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

В настоящее время керамика является незаменимым материалом во многих отраслях техники. Разработаны технологии получения керамики, построены заводы, выпускающие керамические изделия в нужном количестве и ассортименте. Однако, существуют проблемы совершенствования технологий и разработки новых составов и новых более экономичных способов их получения. Поскольку потребление ее растет, и особенно в больших количествах огнеупорной керамики требуется в производстве чугуна и стали на металлургических заводах. В хорошо освоенных районах Западной Сибири (Омская, Томская, Новосибирская, Кемеровская, Алтайский Край) сосредоточено значительное количество месторождений таких минералов, как кварцит, тальк, каолинит, циркон-ильменитовых рудных песков, рутил, лейкоксен, монацит, и другие, которые могут служить в качестве исходных компонентов для керамики [2]. На повестке дня стоят также проблемы экологии и утилизации огромного количества имеющихся в настоящее время твердых отходов промышленности, содержащих компоненты, пригодные для получения керамики. Таким образом, актуальность разработки новых методов создания керамики на базе имеющихся ресурсов определяется потребностями развития Сибирского региона и необходимостью сохранения природы от экологических бедствий. В данной работе авторы предлагают новые методы получения огнеупорной керамики с использованием ресурсов месторождений каолина, талька, глин, расположенных в Кемеровской области, и твердых промышленных отходов (шлаков, зол и др.) в качестве исходного материала для получения огнеупорных керамических материалов. При написании работы учитывался имеющийся в научной литературе огромный материал по получению керамики термическими методами. Но в последние годы получили широкое распространение методы механической активации твердых материалов и их смесей в измельчительных аппаратах, обеспечивающие не только активацию, но и протекание реакций синтеза. Механохимический синтез рассматривается сегодня как серьезная альтернатива используемому повсеместно керамическому синтезу. С его помощью можно производить исходные материалы для спекания – конечной стадии в производственном процессе изготовления изделий из керамики самого разного назначения. Активированное спекание, так же как и синтез, рассматриваются в настоящее время, как наиболее перспективные механохимические технологии. Интересы авторов настоящей работы лежат в области научных основ синтеза и спекания неорганических материалов с применением механической активации. В данной работе излагаются не только конкретные результаты исследований, описанные в литературе или

выполненные авторами, но и рассматривается возможность практической реализации ряда перспективных процессов.

Самыми распространенными отходами являются золы после сжигания углей и шлаки металлургических производств. В них содержатся оксиды кальция, алюминия, кремния, магния, железа, марганца, титана, силикаты, карбонаты, ферриты, алюмоферриты кальция и др. и они используются преимущественно для производства различных строительных материалов (цемента, заполнителей для бетонов, шлакоблоков и др.). В меньшей мере они используются для производства керамики, хотя в них содержатся такие минералы, как анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, браунмиллерит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, ферритохромиты кальция $\text{CaO}(\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_3$, фторапатит $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$ и другие, которые являются компонентами керамических изделий.

1.1.1. Основные классы керамических материалов и их классификация

В основу классификации технической керамики, как правило, закладывается признак наличия в изготовленном материале определенного химического вещества, кристаллическая структура которого преобладает в этом виде керамики. В соответствии с указанным признаком выделяют 6 классов технической керамики [3]:

I. Керамика из высокоогнеупорных оксидов (оксидная керамика).

II. Керамика на основе силикатов и алюмосиликатов.

III. Керамика на основе диоксида титана, титанатов, цирконатов и соединений с подобными свойствами.

IV. Керамика на основе шпинелей.

V. Керамика на основе тугоплавких бескислородных соединений.

VI. Керамико-металлические материалы – керметы.

В соответствии с поставленной задачей и целями работы объектами рассмотрения является керамика II-IV классов, остальные классы рассматриваются только как компоненты композиционных материалов. Для оксидной керамики требуются применение в качестве исходного сырья главным образом искусственно полученных материалов в виде оксидов, солей и других химических соединений и повышенные требования к чистоте исходных материалов, а как указывалось выше, данная работа сориентирована на использование твердых отходов.

1.2. ЖАРОСТОЙКИЕ И ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Известно, что общий объем выпуска огнеупорной продукции в мире составляет 22–25 млн. т, причем преимущественно в виде формованных (прессованных) обжиговых изделий (до 70 %). Кроме того, основная масса их производства осуществляется из дорогостоящих органических природных ресурсов (магнезиты, доломиты, огнеупорные глины, кварциты, природные корунды, каолин, муллиты, периклаз, графит и др.) и искусственно созданных материалов по высокоэнергоемким технологиям, применяемых в качестве связки (цементы, в том числе глиноземистые, магнезиальные, жидкое стекло, канцерогенные фосфаты, пеки, смолы), отвердителей

(кремнефтористый натрий, фосфаты), в качестве заполнителей спеченные или электроплавленные огнеупорные материалы и т.д.

На территории страны за Уралом до Дальнего Востока по существу отсутствует производство огнеупоров и огнестойких бетонов для футеровок высокотемпературных агрегатов, а их доставка значительно удорожает стоимость продукции (кокса, чугуна, металлопроката, алюминия и др.) до 20 % в себестоимости. Применяемые огнестойкие бетонные массы содержат в своем составе канцерогенные вещества, пагубно влияющие на организм человека (каменноугольные смолы, пек, кокс, фтористые, фосфатные и сернистые соединения). Требуется создание новых огнестойких бетонов и масс по приемлемым ценам для строительства уникальных объектов, противостоящих огню и взрывам.

Все эти вопросы требуют теоретического и практического решения, создания новых, малоэнергоёмких технологий, замены природного сырья на техногенное, которого у нас предостаточно, увеличения процента неформованных бетонов и масс с ликвидацией двойного обжига материалов и изделий, значительно сократить удельный расход огнеупоров на единицу выпускаемой продукции и свести к минимуму транспортные расходы, решить экологические проблемы.

Для решения этих проблем, на наш взгляд, необходимо в первую очередь провести теоретические и экспериментальные исследования их создания с использованием местных материалов и техногенных отходов (вторичных минеральных ресурсов – ВМР) со значительным улучшением экологических показателей, снижением стоимости и применения штучных изделий (на примере Кузбасса).

Мы уже имеем 20-летний опыт экспериментальной работы в этом направлении, сотрудничая с предприятиями металлургической, энергетической и горнорудной отраслей промышленности в Кузбассе, Казахстане, Украине, Новосибирской и Омской областях, на Урале (ОАО «УралНИИСтромпроект»). Нашим творческим коллективом разработаны и апробированы на предприятиях техническое жидкое стекло (ТЖС) [4, 5, 6] основе микрокремнезема (отхода, а теперь продукта ОАО "Кузнецкие ферросплавы"), многие составы с применением ВМР.

В тесном сотрудничестве, начиная с 1999 г., с институтами Сибирского отделения Российской академии наук в рамках Федеральной целевой программы "ИНТЕГРАЦИЯ" (ФЦП "ИНТЕГРАЦИЯ") (Объединенный институт геологии, геофизики минералогии – ОИГГиМ и Институт химии твердого тела и механохимии – ИХТГиМ) нам удалось значительно усилить фундаментальность разработок и свои знания, используя имеющиеся в их распоряжении аналитические центры, лаборатории уникальное современное оборудование (в том числе планетарные, виброцентробежные и проточные мельницы) [7, 8] начаты работы по синтезу новых огнестойких материалов и бетонов из ВМР не уступающих по показателям традиционным из природных ресурсов.

Прежде чем описывать состояние проблемы, уточним понятия, сформулированные в названии темы исследований и конечных результатов научно-исследовательской работы «Теоретические основы создания новых

малознергоемких огнестойких строительных материалов из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии».

Под огнестойкостью [9, с. 928] – способность изделия, конструкции или элемента сооружения сохранять при пожаре несущую и огнепреграждающую способность. Высокую огнестойкость имеют конструкции из камня, кирпича, бетона, низкую (около 0,25 часа) из стали. Этому понятию адекватно в определенных пределах понятие огнеупорность (там же и жаростойкость [10], способность некоторых материалов (главным образом огнеупоров) противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур.

Огнеупоры – материалы и изделия, изготавливаемые главным образом на основе минерального сырья, обладающие огнеупорностью выше 1580°C. Применяются для кладки промышленных печей, топок и др. тепловых агрегатов. Изготавливаются в виде штучных изделий (фасонных и нормальных кирпичей), порошков, обмазок и т.д. Главные виды огнеупоров: шамотные, диносовые, магнезиальные [9, 10].

Огнеупорные бетоны – новый вид технических материалов, которые по физико-химическим свойствам являются огнеупорами, а по методам изготовления и способам применения могут быть отнесены к бетонам. Огнеупорным бетоном называют безобжиговый композиционный материал огнеупорностью от 1580 °С и выше, состоящий из огнеупорного заполнителя, связки (вяжущего) и (в необходимых случаях) добавок (пластифицирующих, регулирующих скорость схватывания, структурообразующих и т.п.), приобретающий заданные свойства в результате твердения при нормальной температуре или нагреве не выше 600 °С.

По физическому состоянию к огнеупорным бетонам относятся:

- бетонные изделия, имеющие определенную геометрическую форму и размеры (формованные огнеупоры);
- бетоны неформованные, т.е. не имеющие определенной формы и размеров: готовые к применению (массы) или употребляемые после смешения с затворителем (смеси).

В Японии выделяют особую, третью группу – высокотемпературные материалы [11]. Они же предлагают и свою химическую классификацию огнеупоров (приводится в таблице 1 ниже).

По характеру термической обработки огнеупорные изделия классифицируют на обожженные, безобжиговые и плавнелитые. Обожженные или обычные огнеупоры упрочняются и уплотняются за счет обжига сформованных изделий, при котором происходит спекание компонентов. У безобжиговых упрочнение, заданные огнеупорные и другие свойства приобретаются в процессе их изготовления в результате образования определенных химических соединений. Примером такой продукции служат, в частности, армированные безобжиговые магнезиальные изделия в металлических кассетах. Электроплавленные литые изделия получают с помощью нагрева смеси сырых материалов до полного расплавления с последующей разливкой по формам. Затем отлитые изделия отжигают. Специфической особенностью плавнелитых изделий является сохранение стабильной формы.

Химическая классификация огнеупоров

Классификация по типу окисла	Типичные огнеупорные изделия	Основной химический состав	Основные минералогические составляющие
Кислые (общая формула окисла RO_2)	Кремнеземистые	SiO_2	Кристаллит, тридимит, кварц
	Полукислые (песчаноглинистые)	SiO_2, Al_2O_3	Кристаллит, тридимит, кварц, муллит
	Алюмосиликатные: пиррофиллитовые шамотные	SiO_2, Al_2O_3 SiO_2, Al_2O_3	Муллит, кристаллит Муллит, кристаллит
Карбиды	Цирконовые	ZrO_2, SiO_2	Циркон
	Карбидокремниевые	SiC	Карбид кремния
		Si_3N_4	Нитрид кремния
Нейтральные (R_2O_3)	Высокоглиноземистые ¹	Al_2O_3, SiO_2	Муллит, корунд
	Хромитовые	$Cr_2O_3, Al_2O_3, MgO, FeO$	Хромит, шпинель
	Шпинелидные	Al_2O_3, MgO	Шпинель
	Графитовые	C	Графит
Основные (RO)	Форстеритовые	MgO, SiO_2	Форстерит (периклаз)
	Хромомагнетитовые	$MgO, Cr_2O_3, Al_2O_3, FeO$	Хромит (периклаз)
	Магнезиальные	MgO	Периклаз
	Доломитовые ²	CaO, MgO, SiO_2	Периклаз, трикальций силикат ($3CaOSiO_2$)

Кроме указанных типичных примеров существуют следующие классификации огнеупоров:

- по виду сырья (динасовые, шамотные, пиррофиллитовые, силлиманитовые, магнезитовые, хромитовые, углеродистые и др.);
- по основному минералогическому составу (кварцевые, муллитовые, форстеритовые, магнезитовые, шпинельные, корундовые и т.п.);
- по применению (доменные, конверторные, ковшовые, огнеупоры для плавильных, коксовых, вращающихся печей, сифонный кирпич, огнеупоры для стекловаренных, атомных и других печей);
- по геометрической форме (прямоугольные нормальные, фасонные, тигельные, неформованные и т.п.);
- по торговым маркам, т.е. по фирменным названиям (синтеркорунд, корхарт, радекс, сименсит, GH, корунакоракс, арекс, катарон, райтекс).

Есть и другие классификации.

¹ Не менее 45 % Al_2O_3 , регламентировано JIS R2305.

² В Японии чисто доломитовых огнеупоров нет, доломитовыми называют огнеупоры, включающие вещества магнезито-доломитовой системы. Доломитовые огнеупоры разделяются на полустабильлизованные и стабилизированные, последние обозначаются двумя кружочками.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И НОВЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ЖАРСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ	4
1.1. Керамические материалы	4
1.1.1. Основные классы керамических материалов и их классификация	5
1.2. Жаростойкие и огнеупорные материалы.....	5
1.2.1. Огнеупорные бетоны	9
1.2.2. Пластичные огнеупорные массы.....	11
1.3. Механические методы активации твердых веществ как основа новых методов получения керамических и других строительных материалов из вторичного сырья.....	11
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ЖАРСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВМР (НА ПРИМЕРЕ СИНТЕЗА МУЛЛИТА)	17
2.1. Керамика на основе муллита	17
2.2. Синтез муллита из вторичных минеральных ресурсов	21
2.3. Синтез муллит-карбида кремния	23
2.4. Термодинамическое обоснование реакций, возможных в смесях на основе ВМР	26
2.5. Керамика на основе кордиерита.....	29
2.6. Керамика на основе алюмомагниево-шпинели	42
ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	47
3.1. Огнезащитные композиции на основе жидкого стекла и механически активированного оксида алюминия	47
3.2. Механохимический синтез заполнителей для огнестойких бетонов из вторичных минеральных ресурсов	54
3.2.1. Экспериментальные исследования	55
Выводы по главе 3	59
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ КУЗБАССА С ЦЕЛЬЮ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО (НАНОСТРУКТУРНОГО) СИНТЕЗА НОВОЙ ОГНЕСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ	60
4.1. Исследование природных глин Барзасского месторождения, талька Алгуйского месторождения и ВМР Кузбасских предприятий	60
4.1.1. Исследование глин	60
4.1.2. Исследование ВМР.....	70
4.2. Синтез муллито-кордиеритовой керамики.....	71
4.2.1. Синтез из природных компонентов	71
4.2.2. Синтез из смесей на основе золы	74
ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ	82
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	84
ПРИЛОЖЕНИЯ	93
	101

Научное издание

Михаил Владимирович Луханин
Станислав Иванович Павленко
Евгений Григорьевич Авакумов
Алексей Алексеевич Гусев

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАЛОЭНЕРГОЕМКИХ
ОГНЕСТОЙКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ
ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИИ**

Под общей редакцией С.И. Павленко

Компьютерная верстка: *В.В. Сергеев*
Дизайн обложки: *Н.С. Романова*

Лицензия ЛР № 0716188 от 01.04.98. Сдано в набор 12.04.07

Подписано к печати 20.06.07. Формат 60x90/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. 6,5 п.л. Тираж 1000 экз. Заказ №

Издательство Ассоциации строительных вузов (АСВ)
129337, Москва, Ярославское шоссе, 26, отдел реализации – оф. 511
тел., факс: (495)183-56-83,
e-mail: iasv@mgsu.ru, <http://www.iasv.ru/>