

Статья поступила в редакцию: 13.09.2026

Статья принята к публикации: 18.09.2026

Статья опубликована: 28.09.2026

УДК 666.968: 666.76

Регулирование с помощью добавок сроков схватывания и реологических свойств огнеупорных алюмохромофосфатных клеевых композиций

Шамадинова Наргис Эркиновна

PhD, ст. преп

Ташкентский химико-технологический институт

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: nargisxon@mail.ru

Шарафутдинова Нозима Пулатовна

ст. преп

Филиал Российского государственного университета нефти и газа (НИУ)

имени И.М. Губкина

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: shnazima@mail.ru

Ганиева Сайера Хуршитовна

доц.

Филиал Российского государственного университета нефти и газа (НИУ)

имени И.М. Губкина

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: sayyora7420@gmail.com

Библиографическое описание: Шамадинова Н.Э., Шарафутдинова Н.П., Ганиева С.Х. Регулирование с помощью добавок сроков схватывания и реологических свойств огнеупорных алюмохромофосфатных клеевых композиций // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2026. 9(150). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/23419>

Regulation of setting time and rheological properties of refractory aluminochromophosphate adhesive compositions using additives

Shamadinova Nargis

senior lecturer

Tashkent Institute of Chemical Technology

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Sharafutdinova Nozima

senior Lecturer

Branch of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas (NRU) in Tashkent

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ganieva Sayyora

Associate Professor

Branch of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas (NRU) in Tashkent

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

В работе исследовано влияние химических добавок на кинетику твердения, растекаемость и технологическую жизнеспособность огнеупорных клеевых композиций на основе алюмохромофосфатного связующего. Целью работы является исследовать влияние добавок на сроки схватывания и реологические свойства огнеупорных алюмохромофосфатных клеевых композиций и определить их оптимальное содержание. В качестве регулирующих добавок изучены щавелевая кислота, поверхностно-активное вещество ОП-10 и технический глицерин. Исследования проводили на основе оптимизированной композиции, содержащей 15 % огнеупорной глины при соотношении жидкость/твердое Ж/Т = 0,9. Кинетические изменения технологических свойств оценивали по изменению диаметра расплыва клеевой массы во времени. Установлено, что эффективность ингибирования процесса твердения существенно зависит от природы и концентрации вводимой добавки. Наиболее стабильное сохранение подвижности композиции в течение 8 ч обеспечивается при введении 2–3 % щавелевой кислоты и 4–6 % эмульгатора ОП-10 от массы фосфатного связующего. Технический глицерин в концентрации 10–12 % способствует повышению начальной растекаемости, однако его применение сопровождается увеличением пористости и снижением прочности клеевого шва после термической обработки. Полученные результаты позволяют рекомендовать совместное применение щавелевой кислоты и ОП-10 для регулирования сроков схватывания и повышения технологической стабильности огнеупорных клеевых композиций.

Abstract

This study investigates the effect of chemical additives on the hardening kinetics, spreadability, and technological workability of refractory adhesive compositions based on an aluminochromophosphate binder. The aim of this study is to investigate the effect of additives on the setting time and rheological properties of refractory aluminochromophosphate adhesive compositions and to determine their optimal concentrations. Oxalic acid, the surfactant OP-10, and technical glycerol were studied as setting-regulating additives. The experiments were performed using an optimized composition containing 15 % refractory clay at a liquid-to-solid ratio (L/S) of

0.9. Changes in the technological properties were evaluated by monitoring the variation in the spread diameter of the adhesive mass over time. The results demonstrated that the inhibiting effect on the hardening process strongly depends on the nature and concentration of the additive. The most stable retention of the composition's workability for 8 h was achieved with 2–3 % oxalic acid and 4–6 % OP-10 emulsifier, calculated relative to the mass of the phosphate binder. Technical glycerol at a concentration of 10–12 % increased the initial spreadability; however, its use was accompanied by increased porosity and reduced joint strength after thermal treatment. The results indicate that the combined use of oxalic acid and OP-10 is promising for controlling setting time and improving the technological stability of refractory adhesive compositions.

Ключевые слова: огнеупорный клей, алюмохромофосфатное связующее (АХФС), сроки схватывания, ингибитор, щавелевая кислота, ОП-10, технический глицерин.

Keywords: refractory adhesive, alumochromophosphate binder (ACPB), setting time, inhibitor, oxalic acid, OP-10, technical glycerin.

Введение

Огнеупорные клеевые композиции широко применяются при строительстве, ремонте и восстановлении футеровок тепловых агрегатов, печей, камер сгорания и других высокотемпературных установок. Их использование позволяет обеспечить надежное соединение огнеупорных и керамических материалов, повысить целостность футеровки и сократить продолжительность ремонтных работ. В связи с ужесточением требований к эксплуатационной надежности тепловых агрегатов особый интерес представляют неорганические клеевые материалы, способные сохранять прочность и устойчивость при высоких температурах.

Перспективным направлением является применение клеевых композиций на основе фосфатных связующих. Фосфатные системы характеризуются высокой адгезионной способностью, сравнительно низкой температурой формирования связанной структуры, хорошей совместимостью с алюмосиликатными и высокоглиноземистыми наполнителями, а также способностью формировать прочные соединения после термической обработки [1, 9, 5]. Особый интерес представляют алюмохромофосфатные связующие, использование которых в сочетании с огнеупорными наполнителями позволяет получать клеевые композиции с удовлетворительными технологическими и высокими термомеханическими характеристиками.

Вместе с тем практическое применение фосфатных огнеупорных клеев связано с необходимостью регулирования их реологических и кинетических характеристик. Интенсивное протекание процессов взаимодействия компонентов связующего может приводить к быстрому снижению подвижности клеевой массы и сокращению ее жизнеспособности. Это особенно существенно при выполнении футеровочных работ, когда требуется определенное время для нанесения, распределения и формирования равномерного клеевого шва. С другой стороны, чрезмерное замедление процессов схватывания может увеличивать продолжительность технологических операций и отрицательно влиять на формирование плотной структуры соединения [2, 3].

В связи с этим актуальной задачей является направленное регулирование скорости твердения и сохранение необходимой подвижности фосфатных клеевых композиций в течение заданного технологического периода. Одним из эффективных способов решения данной задачи является введение в состав связующего специальных химических добавок — ингибиторов и модификаторов, способных изменять кинетику взаимодействия компонентов без существенного ухудшения конечных эксплуатационных характеристик материала [10, 4, 6].

Особый интерес в качестве регулирующих добавок представляют органические кислоты, поверхностно-активные вещества и многоатомные спирты. Их введение может влиять на скорость протекания реакций в фосфатном связующем, характер структурообразования, вязкость и растекаемость клеевой массы. Однако эффективность действия таких добавок зависит от их природы и концентрации, поэтому определение оптимального состава является необходимым условием получения технологически стабильной клеевой композиции.

Результаты проведенных комплексных исследований показывают, что на основе системы Al_2O_3 - Cr_2O_3 – глинистый кремнезём – фосфатное связующее возможно получение огнеупорных клеевых композиций, обладающих удовлетворительными реологическими характеристиками и высокой механической прочностью. Такие составы могут успешно применяться для склеивания различных огнеупорных и керамических материалов.

Однако при их масштабном промышленном использовании в строительстве и ремонте тепловых агрегатов выявляется ряд существенных технологических недостатков. В первую очередь они связаны с жизнеспособностью масс, изменением сроков схватывания и времени контакта. Короткие сроки схватывания вызывают резкое снижение жизнеспособности композиции. Напротив, чрезмерно длительное твердение усложняет проведение футеровочных работ (кладки), в результате чего снижается стабильность и плотность монолитной футеровки. По этой причине регулирование сроков схватывания и начальной активности огнеупорных фосфатных клеев путем введения специальных ингибиторов (пассиваторов) реакции твердения является актуальной технологической задачей.

Целью работы, являются установление влияния щавелевой кислоты, эмульгатора ОП-10 и технического глицерина на сроки схватывания, реологические свойства и жизнеспособность огнеупорных алюмохромофосфатных клеевых композиций, а также определить оптимальные концентрации добавок для обеспечения требуемой технологической подвижности и сохранения высоких термомеханических характеристик клеевого соединения.

Методы исследования

С целью замедления и оптимизации процесса твердения композиций на основе H_3PO_4 (с введением гидроксида алюминия) было изучено влияние ингибиторов фосфатных связующих — щавелевой кислоты, поверхностно-активного вещества (ПАВ) — эмульгатора ОП-10 и технического глицерина.

В качестве базовой матрицы использовали оптимальный состав клеевой композиции, содержащий 15 % огнеупорной глины при соотношении жидкость/твердое ($J/T = 0.9$). Кинетическое изменение подвижности и технологической пригодности клеевой смеси оценивали по изменению диаметра расплыва (растекаемости) массы с использованием стандартных методик.

Результаты и их обсуждение

Было исследовано влияние количества щавелевой кислоты, ПАВ ОП-10 и технического глицерина на кинетику растекаемости клеевых композиций. Результаты реологических изменений зафиксированы в виде кинетических зависимостей (рис. 1, 2, 3). Анализ полученных графических данных показал, что щавелевая кислота является наиболее эффективным ингибитором в исследуемой системе. При содержании в композиции 2–3 % щавелевой кислоты и 4–6 % ПАВ ОП-10 от массы связующего наблюдается стабильное сохранение подвижности клеевой массы в течение 8 часов с весьма незначительным снижением растекаемости со временем. Это существенно продлевает технологическое время работы с материалом. Введение 10–12 % технического глицерина обеспечивает высокие начальные показатели растекаемости смеси [6,7].

Следует отметить, что щавелевая кислота и ОП-10 в указанных концентрационных пределах практически не оказывают негативного влияния на итоговые термомеханические свойства клеевого соединения.

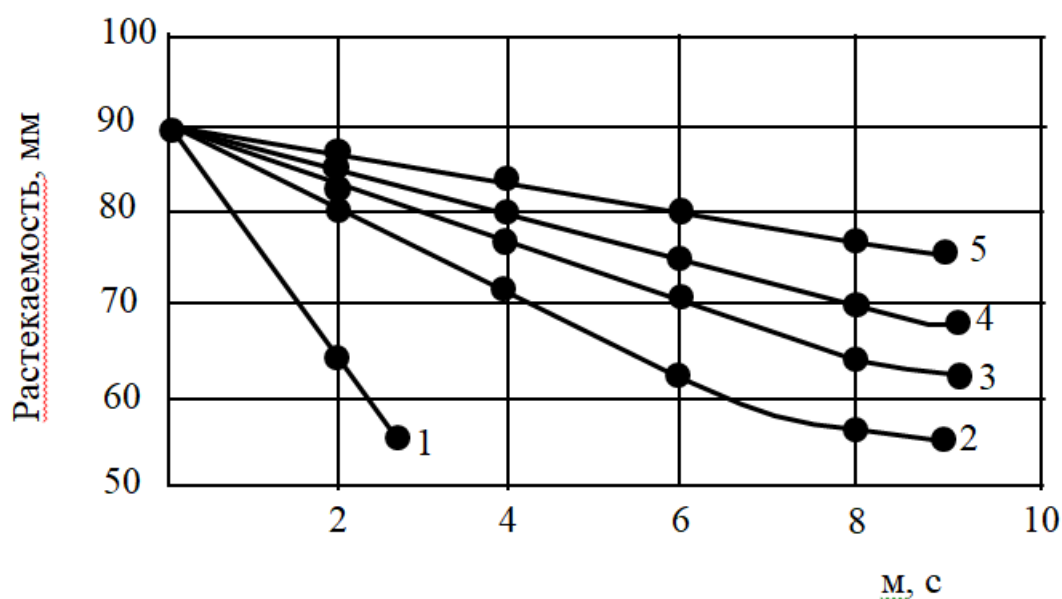


Рисунок 1. Зависимость изменения степени растекаемости огнеупорной клеевой композиции от концентрации щавелевой кислоты. 1 – без добавки; 2,3,4,5 – образцы с содержанием щавелевой кислоты 3,4 %

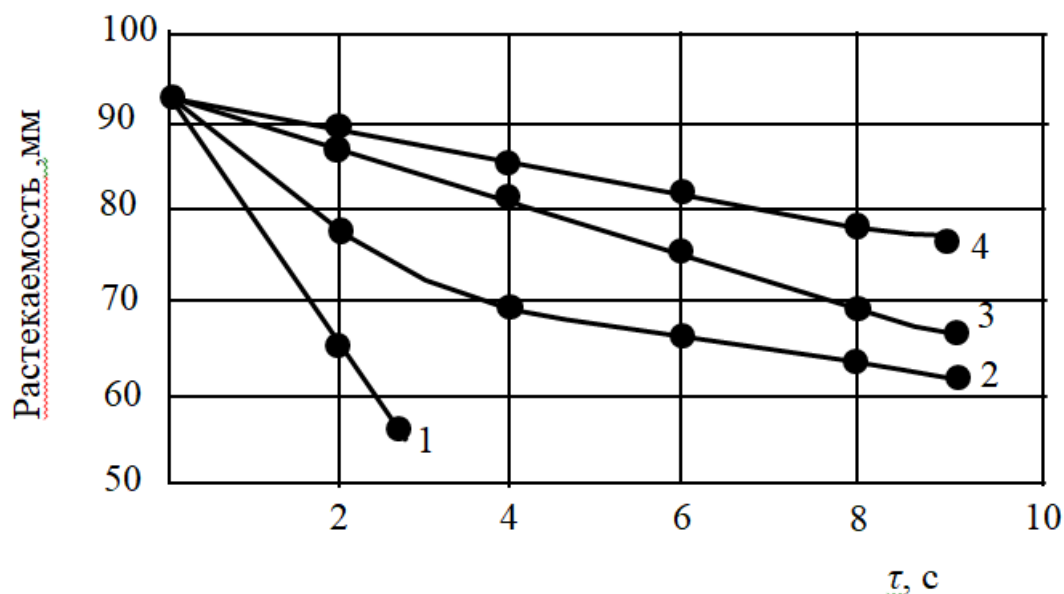


Рисунок 2. Зависимость изменения степени растекаемости огнеупорной клеевой композиции от количества ОП-10. 1 – без добавки; 2, 3, 4 – с содержанием 6 % ОП-10 (от общей массы)

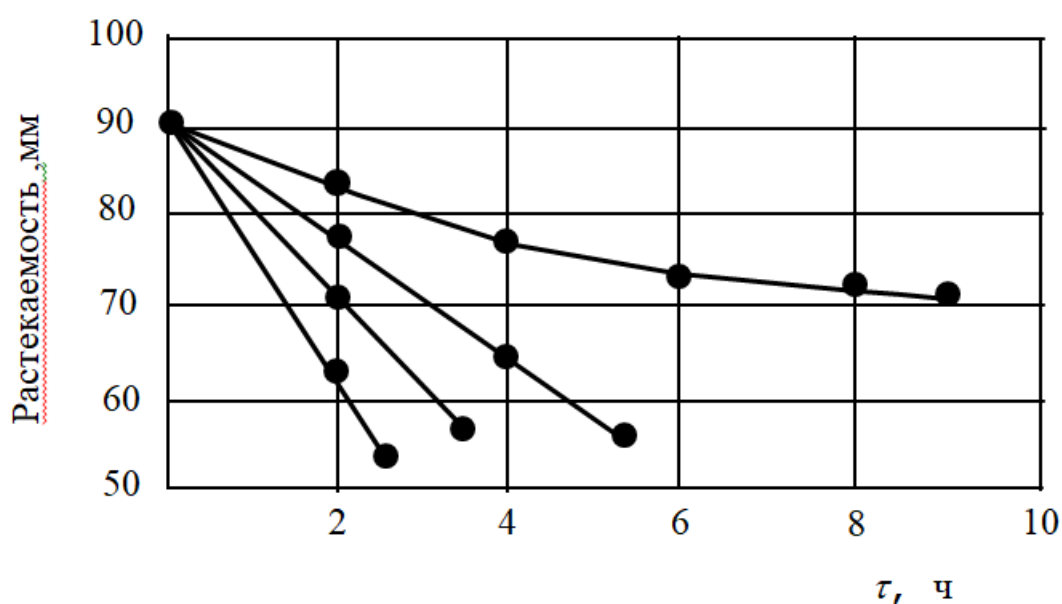


Рисунок 3. Зависимость изменения степени растекаемости огнеупорной клеевой композиции от количества технического глицерина. 1 – без добавки; 2, 3, 4 – с содержанием 4, 8, 12 % глицерина соответственно

Однако введение технического глицерина частично снижает прочность и повышает пористость шва. Данный факт объясняется высоким содержанием органических веществ, которые полностью разлагаются в процессе высокотемпературной термообработки с выделением газообразных продуктов. Это приводит к разрыхлению матрицы и нарушению плотности структуры затвердевшего клеевого шва.

Заключение

На основании физико-химических исследований установлено, что для эффективного регулирования реологических свойств и жизнеспособности огнеупорного клея на основе алюмохромфосфатного связующего (АХФС) целесообразно совместное применение щавелевой кислоты в количестве 2–3 % и эмульгатора ОП-10 в количестве 4–6 % от массы АХФС.

Введение данных целевых добавок позволяет снизить избыточную кинетическую активность фосфатных систем при пониженных температурах, обеспечивая контролируемые технологические сроки схватывания при сохранении высоких термомеханических характеристик получаемого клеевого соединения.

Список литературы

1. Гундарина З.Н. Исследование поведения твердых растворов алюмохромфосфатного связующего при термической обработке / З.Н. Гундарина, А.В. Лавров // Неорганические материалы. – 2089. – Т. 14, № 11. – С. 2085–2089.
2. Копейкин В.А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В.А. Копейкин, В.С. Климентьева, Б.Л. Красный. – М.: Металлургия, 1986. – 104 с.
3. Муродов С.И. Модификация свойств неорганических клеев на основе фосфатных систем химическими добавками / С.И. Муродов, Х.А. Абдуллаева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2023. – № 5. – С. 32–38.
4. Сычев М.М. Неорганические клеи. – Л.: Химия, 1986. – 153 с.
5. Тарасовский В.П. Огнеупорные вяжущие вещества и композиции на их основе / В.П. Тарасовский, И.Д. Кащеев. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2018. – 186 с.
6. Шамадинова Н.Э. Исследование формирования структуры обожжённых клеевых композиций / Н.Э. Шамадинова [и др.] // Universum: химия и биология. – 2022. – № 12 (102). – С. 14–21. – DOI: 10.32743/UniChem.2022.102.12.14559.
7. Шамадинова Н.Э. Свойства композиции на основе отработанного активированного оксида алюминия / Н.Э. Шамадинова, А. Жалилов, Т.А. Атакузиев // Химия и химическая технология. – 2012. – № 3. – С. 28–31.
8. Braulio M.A.L. High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects / M.A.L. Braulio, D.H. Milanez, V.C. Pandolfelli // Ceramics International. – 2015. – Т. 41, № 8. – P. 9637–9645.
9. Duderov Yu.G. Refractory alumina cement based on Al₂O₃ with an aluminochromophosphate binder / Yu.G. Duderov, A.M. Melnikov // Refractories and Industrial Ceramics. – 1980. – Т. 21, № 1–2. – P. 55–58.
10. Gonzales F.J. Reaction of orthophosphoric acid with several forms of aluminum oxide / F.J. Gonzales, J.W. Halloran // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1980. – Т. 59, № 7. – P. 727–731.

References

1. Gundarina Z.N., Lavrov A.V. Investigation of the behavior of aluminum-chromium-phosphate binder solid solutions during heat treatment. *Inorganic Materials*. – 1978. – Vol. 14, No. 11. – P. 2085–2089.
2. Kopeykin V.A., Klimenteva V.S., Krasniy B.L. [Refractory Solutions on Phosphate Binders]. – M.: Metallurgiya, 1986. – 104 s (In Russ.)
3. S.I.Murodov, Kh.A.Abdullaeva Modifikatsiya svoystv neorganicheskikh kleev na osnove fosfatnykh sistem khimicheskimi dobavkami. [Refractories and Technical Ceramics. 2023. №. 5. P. 32–38] (In Russ.)
4. Sychev M.M. [Inorganic Adhesives]. – L.: Khimiya, 1986. – 153 s (In Russ.)
5. Tarasovskij V.P., Kashcheev I.D. [Refractory Binders and Compositions Based on Them]. – Ekaterinburg: UGTU-UIPI, 2018. – 186 s (In Russ.)
6. Shamadinova N.E., Eshburiev T.N., Jalilov A., Mamazhanov M.M. Investigation of the Structure Formation of Fired Adhesive Compositions. *Universum: Chemistry and Biology*. 2022. No. 12(102). DOI: 10.32743/UniChem.2022.102.12.14559.
7. Shamadinova N.E., Jalilov A., Atakuziev T.A. Properties of a Composition Based on Spent Activated Aluminum Oxide. *Chemistry and Chemical Technology*. 2012. No. 3. P. 28–31.
8. Braulio M.A.L., Milanez D.H., Pandolfelli V.C. High-alumina phosphate-bonded refractory castables: $\text{Al}(\text{OH})_3$ sources and their effects. *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, № 8. P. 9637–9645.
9. Duderov Yu.G., Melnikov A.M. Refractory alumina cement based on Al_2O_3 with an aluminochromophosphate binder. *Refractories and Industrial Ceramics*. 1980. Vol. 21. P. 482–485.
10. Gonzales F.J. Halloran J.W. Reaction of orthophosphoric Acid with Several Forms of Aluminium Oxide // *Am.Ceram.SOC.Bull.* – 1980. – Vol. 59, No. 7. – P. 727–731.