

УДК 620.28:666.76.001.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ

Приведены результаты исследований шлаков феррохромового производства в качестве огнеупорного сырья для производства огнеупорных бетонов. Определена температурная область их применения. Установлено, что добавка оксида магния резко снижает возможность образования шестивалентного хрома при службе в огнеупорах, изготовленных на основе феррохромового шлака.

Ключевые слова: шлак феррохромового производства, вторичное сырье, огнеупорные бетоны, шестивалентный хром, регенерат высокоглиноземистый хромовый (РВХ).

Производственный опыт как в России, так и за рубежом показывает, что использование многих видов вторичных ресурсов технически осуществимо и экономически выгодно. Однако уровень их использования в России в настоящее время невысок: нет крупных фирм, которые бы профессионально занимались переработкой вторичных огнеупоров. Мало работ проводят по рациональному использованию отходов отраслевых институтов, лаборатории промышленных предприятий.

Для обеспечения более полного сбора вторичных огнеупоров, их переработки и использования в производстве необходимо осуществить ряд мероприятий по совершенствованию технологических процессов обогащения вторичных материалов, разработке новых технологий с использованием вторичных ресурсов, созданию новых современных цехов и участков, организации производства и стимулирования. Исследования, выполненные еще в советский период ведущими отраслевыми институтами, убедительно показали, что повышение уровня использования вторичных огнеупоров обеспечивает экономию сырья, материалов, топлива и энергии, расширяет сырьевую базу огнеупорной промышленности, уменьшает вредное воздействие отходов на окружающую среду, позволяет получать значительный экономический эффект.

Предприятие «Росогнеупор» в течение многих лет занимается разработкой технологий новых видов огнеупоров на основе вторичного сырья. Это технологии стартовых смесей, торкрет-масс, буферных смесей, набивные масс,

сухих бетонных смесей, шлакообразующих смесей и др. Ниже предлагается одна из таких работ по исследованию регенерата высокоглиноземистого хромового (РВХ), или иначе — шлака феррохромового производства. Его химический состав, %: Al_2O_3 80–83, CaO 8–9, Cr_2O_3 9–10, SiO_2 0,1–0,2, Na_2O 0,3–0,5, Fe_2O_3 0,01–0,04. Работу проводили для изучения возможности применения РВХ при изготовлении бетонов взамен корундовых и высокоглиноземистых наполнителей. Лабораторией «Росогнеупор» были проведены исследования РВХ применительно к низкоцементным и среднецементным бетонам.

На первом этапе были исследованы массы с РВХ, изготовленные по низкоцементной технологии. Использовали цемент отечественного производства, который, по данным предыдущих исследований, был более близок по химическому и фазовому составу к высококачественным импортным. Для изготовления образцов использовали традиционный зерновой состав: крупная фракция 40–50 %, средняя 20–30 %, тонкая 25–35 %. Кроме того, для улучшения реологии в состав масс вводили гексаметафосфат натрия и лимонную кислоту, которая также является замедлителем схватывания.

Следует отметить, что после термообработки образцов при 800 и 1000 °С наблюдалось изменение окраски образцов с серой на желтую, что свидетельствует об образовании шестивалентного хрома; это тревожный сигнал. Предельно допустимая концентрация CrO_3 в пересчете на Cr_2O_3 составляет в воздухе рабочей зоны 0,01 мг/м³, в приземном слое 0,0015 мг/м³.

Использование материалов, содержащих соединения шестивалентного хрома, сопровождается выбросами токсических веществ не только в атмосферу, но и в почву и сточные воды. Так, ввиду высокой растворимости CrO_3 в воде (168 г на 100 г воды при 20 °С) экологическую опасность представляет попадание



Г. И. Ильин

E-mail: refteh@gmail.ru

соединений шестивалентного хрома из CrO_3 -содержащих материалов, каковыми являются бетоны на основе РВХ после службы выше $600\text{ }^\circ\text{C}$, в сточные воды при растворении в атмосферных осадках или подземном водном потоке в результате дренажа вод в шламонакопителях. Ответственными за образование шестивалентного хрома являются соединения хрома с кальцием, а образование хроматов кальция зависит от парциального давления кислорода. Наиболее благоприятным для образования этого соединения является температурный интервал от 600 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Для более полного исследования этого вопроса был проведен анализ тонкомолотых проб РВХ, термообработанных в интервале 400 – $1000\text{ }^\circ\text{C}$, который показал, что максимальное количество шестивалентного хрома образуется при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Изменение содержания CrO_3 в РВХ в зависимости от температуры термообработки указано ниже:

Температура термообработки, $^\circ\text{C}$	Исходная проба	400	600	800	1000
Содержание CrO_3 , %..	Не обнаружен	0,24	1,70	1,21	

С увеличением крупности зерна содержание CrO_3 в пробах РВХ уменьшается (табл. 1). Как видно из табл. 1, содержание CrO_3 в РВХ фракций мельче 1 , 3 – 1 и 6 – 3 мм меньше, чем в вибромолоте (фракция $<0,063$ мм) в 3 , $2,5$ и 6 раз соответственно. С учетом этого было решено исключить из состава масс наиболее активный к образованию шестивалентного хрома РВХ, а именно фракцию мельче $0,063$ мм, и частично сократить содержание РВХ фракции мельче 1 мм, заменив его электрокорундом или бокситом. Кроме того, для решения этой проблемы можно попытаться связать Cr_2O_3 из вибромолотого РВХ добавкой магния MgO в шпинель или CaO из вибромолотого РВХ добавкой ZrO_2 в цирконат кальция CaZrO_3 .

Были рассчитаны и приготовлены смеси совместного помола РВХ с MgO и ZrO_2 . По данным рентгенофазового анализа, расчетные фазы шпинели и твердого раствора ZrO_2 с CaO образуются уже при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Были изготовлены бетонные образцы с использованием этих смесей в тонкомолотой составляющей. Составы масс, физико-технические свойства образцов, а так-

же расчетные данные по содержанию CrO_3 после обжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ приведены в табл. 2. По расчетным данным, содержание CrO_3 в бетоне после обжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 2), а также с учетом результатов анализа проб РВХ в интервале 400 – $1000\text{ }^\circ\text{C}$ можно сделать вывод, что наиболее безопасно вводить в бетонную массу РВХ в виде фракции 6 – 1 мм. Для улучшения технических свойств целесообразно добавлять до 10% смеси совместного помола РВХ с MgO .

По техническим свойствам опытные образцы с РВХ несколько уступают корундовым (данные отчета «Исследование влияния тонкодисперсной составляющей на физико-технические характеристики алюмосиликатных и корундовых бетонов» ЗАО «Росогнеупор») по прочностным характеристикам (особенно после термообработки) и по термостойкости. Причем при определении термостойкости по режиму $1000\text{ }^\circ\text{C}$ – вода образцы не разрушаются с образованием трещин, как обычно, а наблюдается постепенное выкрашивание зерен в процессе термоциклирования. Значительное уменьшение прочности после термообработки и аномальное разрушение образцов в процессе определения термостойкости можно объяснить разрыхлением структуры за счет улетучивания шестивалентного хрома.

Следует отметить результаты определения термостойкости образцов с добавкой смеси совместного помола РВХ с MgO (составы 8 и 9). У этих образцов отмечается значительное повышение прочности после 10 теплосмен, что, по-видимому, связано с увеличением степени синтеза шпинели в процессе дополнительного обжига. В этих же составах (по данным химического анализа) отмечается и некоторое уменьшение количества шестивалентного хрома по сравнению с расчетным на $0,1$ – $0,15\%$. Температура начала деформации опытных образцов, как и ожидалось, довольно низкая: в составах с 89% РВХ (состав 7) она составляет $1400\text{ }^\circ\text{C}$, а в составах с 50% РВХ (составы 2 и 6) немного выше — $1480\text{ }^\circ\text{C}$.

Для получения более полного представления об изменении CrO_3 в бетонах на основе РВХ с повышением температуры дополнительно был проведен химический анализ бетонов, термообработанных при 1000 и $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные данные (табл. 3) свидетельствуют о снижении содержания CrO_3 в бетонах на основе РВХ при повышении температуры от 1000 до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в $2,5$ – $3,0$ раза.

На втором этапе работы было проведено исследование среднецементных бетонов с использованием РВХ. Результаты показали, что прочностные характеристики среднецементных бетонов (табл. 4) при температурах до $100\text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем у низкоцементных, в $1,5$ – $2,0$ раза, однако после термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ они практически одинаковы. В то же время введение

Таблица 1. Изменение содержания CrO_3 в пробах РВХ различной дисперсности, обожженных при 800 – $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Фракция РВХ, мм	Содержание CrO_3 в РВХ после обжига, %, при температуре, $^\circ\text{C}$	
	800	1000
<1	0,61	0,89
3 – 1	0,49	0,53
6 – 3	0,29	0,29

Таблица 2. Состав и свойства низкоцементных бетонов с использованием РВХ

Показатели	Номер состава										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
<i>Состав</i>											
РХВ, %, фракции, мм:											
6-3	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
3-1	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
<1	-	-	20	-	-	-	20	20	20	20	
Боксит, % (<1 мм)	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	
Электрокорунд, %, фракции, мм:											
3-1	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
<1	20	20	-	20	20	-	-	-	-	-	
РВХ, % (< 0,063 мм)	-	-	-	-	10	-	19	14	17	17	
Электрокорунд, % (< 0,063 мм)	5	5	5	19	9	19	-	-	-	-	
ВГЦ (Цемдекор), %	-	-	-	6	6	6	6	6	6	6	
АМ-92, % (импортная добавка)	25	25	25	-	-	-	-	-	-	-	
М 15, % (корунд, <15 мкм)	-	-	-	5	5	5	5	5	5	5	
Плавленный периклаз, % (< 0,063 мм)	-	-	-	-	-	-	-	5	2	-	
ГМФН, % (сверх 100 %)	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Лимонная кислота, % (сверх 100 %)	-	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Вода, % (сверх 100 %)	5,0	5,0	5,0	7,3	6,9	7,6	7,4	7,5	7,6	7,6	
<i>Свойства</i>											
Предел прочности при сжатии, МПа:											
через 1 сут	9	6	7	16	21	17	16	18	-	-	
после обжига при 100 °С	31	48	43	23	39	29	38	-	-	-	
» » » 600 °С	-	20	-	-	-	26	-	14	23	25	
» » » 1000 °С	35	71	37	13	16	8	16	16	18	8	
» » » 1400 °С	31	54	18	33	46	25	18	21	20	20	
Кажущаяся плотность, г/см ³ :											
через 1 сут	3,09	3,14	3,08	2,96	2,99	2,92	2,97	2,95	2,93	2,93	
после обжига при 100 °С	3,05	3,08	3,02	2,88	2,91	2,81	2,90	-	2,84	2,86	
» » » 1000 °С	2,94	3,04	3,00	2,84	2,85	2,76	2,92	-	-	-	
» » » 1400 °С	3,08	3,05	2,96	2,88	2,9	2,80	2,84	2,78	2,80	2,83	
» » » 1580 °С	-	-	2,85	-	-	-	-	-	-	-	
Открытая пористость, %:											
после обжига при 1400 °С	15,3	15,7	17,9	19,9	19,7	21,5	20,3	20,2	20,2	21,1	
» » » 1580 °С	-	-	22,7	-	-	-	-	-	-	-	
Линейные изменения размеров, %:											
после обжига при 1400 °С	0	-	+ 0,8	0	-	-	-	-	-	-	
» » » 1580 °С	-	-	+ 2,1	-	-	-	-	-	-	-	
Предел прочности при сжатии после 10 теплосмен*, МПа	47	32	-	5 теплосмен до разрушения	-	13	-	32	33	15	
Относительное изменение прочности после 10 теплосмен, %	-	+60	-	-	-	-50	-	+128	+44	-40	
Расчетное содержание CrO ₃ после обжига при 1000 °С, %	0,06	0,22	0,40	0,22	0,17	0,22	0,72	0,64	0,70	0,70	
Температура начала деформации под нагрузкой, °С	-	1480	-	-	-	1480	1400	-	-	-	

* После предварительной термообработки образцов при 600 °С.

с цементом значительного количества СаО будет провоцировать образование соединений шестивалентного хрома, поэтому РВХ целесообразно использовать при изготовлении низкоцементных бетонов.

Следует отметить, что бетонные массы на основе РВХ как для среднецементных, так и для низкоцементных бетонов обладают более низкой живучестью и худшими реологическими свойствами, чем бетоны на основе корундовых и бокситовых наполнителей. Поэтому формирование бетонов на основе РВХ без добавки дефлокулянтов (в данном случае гексаметафосфата натрия и лимонной кислоты) является достаточно проблематичным, особенно при изготовлении бе-

Таблица 3. Изменение содержания CrO₃ в бетонах на основе РВХ в зависимости от температуры термообработки

Номер состава (см. табл. 2)	Содержание CrO ₃ , %, в составе после термообработки при температуре, °С	
	1000	1300
7	0,85	0,28
8	0,68	0,22
9	0,59	0,25
10	0,81	0,32

тонных футеровок и изделий. Установлено, что добавка дефлокулянтов улучшает реологию и продлевает живучесть бетонной массы на основе РВХ от 15 до 30 мин.

Таблица 4. Составы и свойства среднецементных бетонов с использованием РВХ

Показатели	Номер состава				
	11	12	13	14	15
<i>Состав</i>					
РВХ, %, фракции, мм:					
6–3	20	20	20	20	20
3–1	–	30	30	30	30
<1	–	–	20	–	–
Боксит, %, фракции, мм:					
3–1	30	–	–	–	–
<1	20	20	–	–	–
Электрокорунд, % (< 1 мм)	–	–	–	20	20
РВХ, % (<0,063 мм)	–	–	–	10	–
Электрокорунд, % (<0,063 мм)	10	10	10	10	15
ВГЦ, %:					
волховский	10	10	10	–	–
Цемдекор	10	10	10	10	15
ГМФН, % (сверх 100 %)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Лимонная кислота, % (сверх 100 %)	–	–	–	–	0,05
Вода, % (сверх 100 %)	7,4	8,8	8,4	8,3	7,5
<i>Свойства</i>					
Предел прочности при сжатии, МПа:					
через 1 сут	37	26	28	22	38
после обжига при 100 °С	56	56	46	40	39
» » » 1000 °С	21	19	20	14	27
» » » 1400 °С	18	21	22	38	50
Кажущаяся плотность, г/см ³ :					
через 1 сут	2,64	2,86	2,86	2,94	2,98
после обжига при 100 °С	2,60	2,81	2,82	2,86	2,94
» » » 1000 °С	2,49	2,64	2,67	2,78	2,81
» » » 1400 °С	2,62	2,70	2,65	2,78	2,84
Открытая пористость, %, после обжига при 1400 °С	23,1	23,1	23,3	22,4	19,2
Линейные изменения размеров, %, после обжига при 1400 °С	0	0	+0,9	+1	–
Предел прочности при сжатии после 10 теплосмен, МПа	–	–	–	–	28
Температура начала деформации под нагрузкой, °С	–	–	1480	–	–

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено:
 ► в процессе термообработки РВХ, а также бетонов на его основе в интервале от 600 до 1300 °С образуются соединения шестивалентного хрома, достигая максимального количества при 800 °С;
 ► при добавке в состав бетонной массы 2–5 % MgO содержание CrO₃ в конечном продукте уменьшается за счет частичного связывания CrO₃ в шпинели состава Mg(Al_(1-x)Cr_x), при этом наблюдается улучшение технических свойств бетона;
 ► добавка ZrO₂ положительного влияния на уменьшение содержания CrO₃ и улучшение технических свойств бетона не оказывает.

2. Предложенный для исследования материал РВХ может быть использован в качестве наполнителя бетонов в виде крупнозернистой составляющей фракции 6–1 мм, а также в тонкомолотом виде в смеси совместного помола с MgO.

3. Бетоны на основе РВХ могут быть использованы в малоответственных участках футеровки.

4. Оптимальная температура эксплуатации агрегата, футерованного бетоном на основе РВХ с наименьшим содержанием CrO₃, — ниже 600 и интервал 1300–1450 °С.

Библиографический список

1. Огнеупорные бетоны : темат. сб. науч. тр. — М. : Металлургия, 1991. — 98 с.
2. **Копейкин, В. А.** Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В. А. Копейкин, В. С. Климентьева, Б. Л. Красный. — М. : Металлургия, 1986. — 102 с.
3. **Рябцев, Н. А.** Вторичные огнеупоры / Н. А. Рябцев, И. В. Григорьев, В. Е. Асеев. — М. : Металлургия, 1987. — 104 с.
4. **Некрасов, К. Д.** Жаростойкие бетоны / К. Д. Некрасов. — М. : Стройиздат, 1974. — 176 с.
5. **Перепелицын, В. А.** Вещественный состав и свойства главных разновидностей шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, И. В. Кормин, В. Г. Игнатенко // Новые огнеупоры. — 2006. — № 9. — С. 15–20. ■

Получено 18.04.18
 © Г. И. Ильин, 2018 г.