

Д. Т. Н. Б. Н. Сатбаев, д. т. н. А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова (✉),
Ф. А. Бердикулова, Н. Т. Шалабаев, А. Б. Сатбаев

Астанинский филиал РГП «Национальный центр по комплексной
переработке минерального сырья Республики Казахстан»,
г. Астана, Республика Казахстан

УДК 666.76:666.1.032.853:666.792.22

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ ОГНЕУПОРНОЙ БЕТОННОЙ СМЕСИ ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Приведены результаты исследований по получению нового состава химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси. Основой полученной массы является отход производства, представляющий собой шлак электротермического восстановления пятиоксида ниобия — измельченный и очищенный плав-
ленный оксид алюминия — электрокорунд, шлак производства ферросилиция, шлак производства феррохрома, огнеупорный алюмосиликатный мертель и огнеупорная глина. Высокая химическая стойкость, огнеупорность, механическая прочность, твердость, износостойкость определяют сферу ее применения — изготовление химически стойких, огнеупорных бетонов.

Ключевые слова: шлак электротермического восстановления пятиоксида ниобия, электрокорунд, шлак производства ферросилиция, шлак производства феррохрома, мертель огнеупорный алюмосиликатный, огнеупорная глина.

Неформованные огнеупоры (бетоны, торкрет-массы и т. п.) спекаются в ходе технологического процесса изготовления и ввода в эксплуатацию футеровки. Это преимущество по сравнению с формованными изделиями позволяет экономить энергоресурсы в металлургическом производстве. Однако предприятиям химической отрасли зачастую требуется защита агрегатов не только от высоких температур, но и от воздействия кислот. В целом это определяет спрос на коррозионно-стойкие высокотемпературные материалы. Одним из важных факторов,

определяющих газо- и водонепроницаемость, шлакоустойчивость огнеупоров и кислотоупоров, является их пористость. Изучению пористости посвящено значительное количество исследований в различных областях науки и промышленного производства [1–3].

Цель данного исследования — получение химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси, содержащей 75 % наполнителей, являющихся техногенными отходами металлургической промышленности. Следовательно, дополнительно решается проблема утилизации указанных отходов.

Массовая доля и химический состав компонентов химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси

Компонент	Массовая доля, %	Химический состав, %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiC	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
Шлак производства ферросилиция	25	40–45	20–25	3–5	3–5	3–5	–	–	–
Шлак, полученный в процессе производства ниобийалюминиевой лигатуры внепечным алюминотермическим восстановлением пентаоксида ниобия — электрокорунд	25	2,55	≥91	–	–	0,3	0,14	0,02	1,0
Шлак производства феррохрома	25	28–30	12–15	–	1,2–1,8	0,4–0,8	42–51	3–5	–
Глина огнеупорная	10	49	33	–	0,4	1,2	0,3	–	–
Мертели огнеупорные алюмосиликатные	15	10–12	77–85	–	2	0,9–1,6	–	–	–

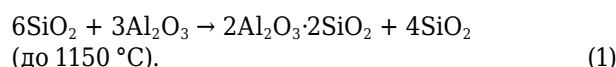


Э. О. Аймбетова
E-mail: de7482@mail.ru

Высокая химическая стойкость и огнеупорность бетонной смеси обеспечивается большим содержанием тугоплавкого оксида алюминия. Массовая доля и химический состав компонентов изучаемой химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси представлены в таблице.

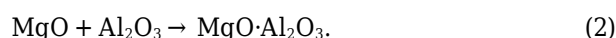
Предлагаемый оптимальный фракционный состав обеспечивает полное протекание процесса спекания и оптимальное заполнение пространства между компонентами смеси, обеспечивая тем самым получение химически стойкого, плотного и прочного материала. Увеличение размеров гранул более 1 мм приводит к возрастанию пористости массы и, соответственно, его разрушению в агрессивных средах.

При термообработке возможны следующие физико-химические превращения в структуре массы: кремнезем, содержащийся в шлаках производства феррохрома и ферросилиция, реагирует с Al_2O_3 , который присутствует в огнеупорной глине и мертеле, образуя муллит и свободный кремнезем в виде кристобалита по реакции



Муллит вплоть до предельно высокой температуры (1810 °C) присутствует в системе в виде твердой фазы, далее, при еще более высоких температурах, является связкой для более огнеупорной твердой фазы α -корунда ($\alpha-Al_2O_3$), составляющего основу шлака, полученного в процессе производства ниобийалюминиевой лигатуры.

Коррозионная стойкость корундовых бетонов повышается с ростом содержания оксида магния, вне зависимости от его фазовой формы. В разработанном новом составе бетона оксид магния, являющийся основой шлака производства феррохрома, при более высоких температурах образует с Al_2O_3 , присутствующим во всех наполнителях, высокоогнеупорную кристаллическую фазу в виде мелкопористой структуры магнезиально-глиноземистой шпинели, способствуя повышению термостойкости всей системы:



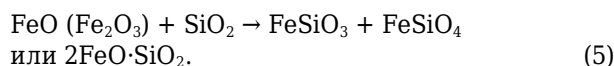
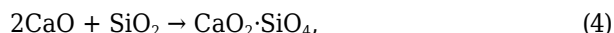
Присутствие шпинели повышает стойкость к коррозионному воздействию и сопротивление растрескиванию бетона.

Значительное количество SiO_2 (40–45 %) в шлаке производства ферросилиция и MgO (42–51 %) также будет способствовать термостойкости получаемого материала ввиду низких констант объемного коэффициента термического расширения ($0,8 \cdot 10^{-7}$ – $1,15 \cdot 10^{-7}$ и $0,1 \cdot 10^{-7}$ – $1,35 \cdot 10^{-7}$ соответственно) [4].

Карбид кремния, присутствующий в шлаке производства ферросилиция в количестве 3–5 % (считается, что около 2000 °C стабильны различные модификации SiC), может придавать системе дополнительную твердость, повышая износостойкость огнеупорного изделия.

Благодаря наличию в шлаках примесей плавней (CaO , FeO (Fe_2O_3), MgO) до 1600–1700 °C в системе могут присутствовать жидкие фазы, которые будут способствовать спеканию и омо-

ноличиванию частиц сырьевой смеси. Плавни, взаимодействуя с кремнеземом, являющимся одним из основных компонентов шлака ферросилиция и феррохрома, способствуют формированию структуры огнеупора:



Образующиеся высокоплотные и высокопрочные силикатные соединения приводят к цементации и уплотнению системы, формируя более прочный алюмосиликатный конгломерат с повышенной прочностью, огнеупорность которого составляет выше 2000 °C. Кроме того, примеси-плавни наряду с огнеупорной глиной придают системе определенную термопластичность, которая снимает напряжения в процессе эксплуатации футеровки при перепадах температур.

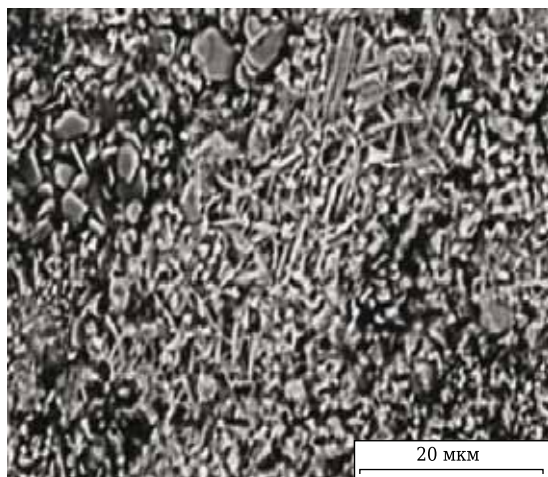
При изготовлении смеси массу увлажняли водой до влажности 10–12 % и добавляли жидкое стекло (с модулем 2,7) 1–3 %. При укладке смесь трамбовали после сушки и термообработки. В процессе эксплуатации при высоких температурах масса приобретает следующие физико-химические свойства:

Химическая стойкость, %:	
в H_2SO_4 (конц.).....	99
в HCl (35 %).....	97
в $NaOH$ (20 %).....	98
Термостойкость, теплосмены (25–1300 °C)....	22–23
Водопоглощение, %.....	5–6
Огнеупорность, °C.....	2040
Усадка, %.....	0,2
Плотность, г/см ³	3,2
Предел прочности, МПа:	
при сжатии.....	190
при изгибе.....	40

Проведены исследования по установлению водонепроницаемости массы по требованиям ГОСТа [5]. В соответствии с требованиями ГОСТа [6] изготовлены образцы в виде балочек размерами 100×100×65 мм, которые формовали пластическим способом. Высушенные образцы обжигали при 1250 °C. После обжига они характеризуются закрытой пористостью, доля открытых пор в образцах составляет 1,8 %, водонепроницаемы.

Методом рентгенофазового анализа установлено присутствие пяти фаз: муллита, магнезиально-глиноземистой шпинели, кристобалита, также присутствуют фазы и характерные для $\alpha-Al_2O_3$ и гематита. Прослеживаются следы геленита и герцинита.

По данным петрографического анализа, структура всех образцов представлена в основном стеклокристаллическими фазами (см. рисунок). Образовавшиеся муллит, магнезиально-



Микроструктура образца химически стойкой огнеупорной бетонной смеси

глиноземистая шпинель и кристобалит влияют на физико-химические свойства синтезируемых материалов. Кристаллизация этих минералов в структуре образцов сопровождается существенным уплотнением и упрочнением массы, что в значительной степени обеспечивает химиче-

Библиографический список

1. Беркман, А. С. Структура и морозостойкость стеновых материалов / А. С. Беркман, Т. И. Мельникова. — Л. : Госстрой, 1962. — 136 с.
2. Гальперина, М. К. Кинетика изменения структуры пористости в процессе обжига глин различного минералогического состава / М. К. Гальперина, Л. В. Ерохина // Тр. ин-та НИИСтройкерамики. — 1981. — Вып. 45. — С. 3–18.
3. Абдрахимова, Е. С. Физико-химические процессы при синтезе кислотоупоров на основе техногенного сырья : дис. ... докт. техн. наук : 02.00.04. — Усть-Каменогорск, 2006. — 426 с.

скую и термическую устойчивость композиционных материалов. Данные минералы образуются в процессе обжига, поскольку в шлаках, составляющих основу комплекса, они в кристаллическом виде не обнаружены.

По данным петрографического анализа, макроструктура всех образцов представлена равномерным распределением наполнителей и зернистых включений. Структура материала отличается наличием микропор, преимущественно закрытых в виде цилиндрических тупиковых каналов. Микрочастицы кристаллизованы в форме пластинчатых кристаллов, физическое сцепление и переплетение которых придает прочность материалу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен новый состав химически стойкой, огнеупорной бетонной смеси, который обладает высокой огнеупорностью и химической стойкостью. Полученный материал рекомендуется для применения в качестве огнеупорных и химически стойких материалов для защиты различных объектов химической и металлургической промышленности.

4. Бутт, Ю. М. Общая технология силикатов / Ю. М. Бутт [и др.]. — М. : Госстройиздат, 1976. 615 с.
5. ГОСТ 13993–78. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения водопроницаемости.
6. ГОСТ 961–89. Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные керамические. Технические условия. ■

Получено 04.09.20

© Б. Н. Самбаев, А. И. Кокетаев,
Э. О. Аймбетова, Ф. А. Бердикулова,
Н. Т. Шалабаев, А. Б. Самбаев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

HEAT TREATMENT
г. Кельце, Польша

NEW DATE
14-16
October
2020