

Д. т. н. **К. Н. Вдовин** (✉), д. т. н. **В. В. Точилкин**, к. т. н. **К. Г. Пивоварова**,
к. т. н. **Н. А. Феоктистов**

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.974.2:666.762.1]:621.746.329.047

ВЫБОР ОГНЕУПОРНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БЕТОННЫХ ПЕРЕГОРОДОК ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША МНЛЗ

Рассмотрена возможность изготовления бетонных перегородок промежуточных ковшей с использованием дешевых материалов. Показано, что для получения качественного бетона большое значение имеют огнеупорные материалы, способствующие замедлению процесса гидратации. Кроме того, необходимо использовать отходы металлургического производства, существенно удешевляющие огнеупорные изделия.

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), промежуточный ковш (ПК), перегородки ПК, бетонная смесь, высокоглиноземистый цемент (ВГЦ), щебень шлака, гидратация.

ВВЕДЕНИЕ

Основными функциями, которые выполняет промежуточный ковш (ПК) в процессе разливки металла, являются сохранение температурного режима разливки и удаление неметаллических включений (НВ). Для снижения потерь тепла металла применяют различные крышки с кирпичной кладкой или огнеупорной набивкой, а также специальные шлакообразующие смеси (покровные). Для удаления НВ ПК снабжают специальными гидродинамическими устройствами, которые позволяют оптимизировать параметры движения металла и создавать тем самым благоприятные условия для удаления из стали НВ. Самыми распространенными являются пороги и перегородки (криволинейные, прямолинейные), перекрывающие верхнюю часть ПК (рис. 1) [1, 2].

Для изготовления перегородок ПК обычно применяют высококачественные низкоцементные бетонные смеси на основе высокоглиноземистого цемента (ВГЦ). Такие бетонные огнеупорные массы обычно содержат 5–10 % цемента. Их состав сложен и сбалансирован. Кроме зернистых заполнителей и цемента бетонные смеси содержат ультрадисперсные порошки, дефлокулянты, регуляторы механизма и скорости схватывания и твердения. В производстве смесей используют широкий спектр заполнителей — от плавленного корунда до промышленных отходов [3]. Однако постоянно растущие требования к качеству огнеупоров и снижению их себестоимости

стимулируют производителя использовать новые виды сырья для их производства. Применительно к производству огнеупорных бетонов важными из техногенных сырьевых ресурсов являются лом различных видов огнеупорных изделий, образующийся в процессе эксплуатации и ремонта промышленных тепловых агрегатов, а также шлаки, образующиеся при выплавке металлического хрома и ферротитана.

В представленной работе выполнен комплекс исследований по поиску новых огнеупорных заполнителей для бетонных смесей. Были опробованы щебень шлака производства металлического хрома и лом огнеупорных бетонов. Химический состав этих заполнителей из техногенного сырья представлен в табл. 1. По химическому составу (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3) в соответствии с ГОСТ 23037 лом бетона № 1 является шамотным заполнителем марки ЗШАу, бетона № 2 — муллитокремнеземистым марки ЗМКРу, щебень

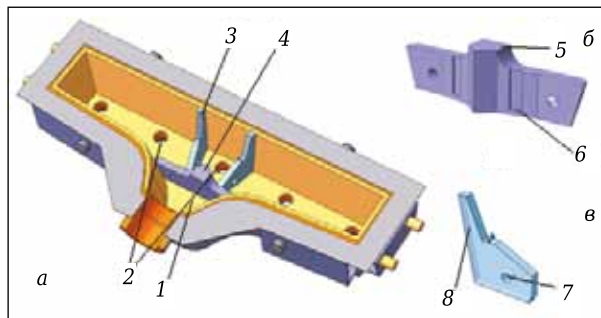


Рис. 1. Конструкция системы распределения потоков (СРП) ПК: а — общий вид системы; б — разделительная перегородка; в — порог; 1 — приемная камера; 2 — разливочный стакан; 3 — порог; 4 — перегородка; 5 — выступ; 6 — монтажные пазы; 7 — переливное отверстие; 8 — выступ для газоподачи

✉
К. Н. Вдовин
E-mail: vdovin@magtu.ru

Таблица 1. Состав огнеупорных заполнителей

Заполнитель	Содержание, мас. %						
	на сухое вещество	на прокаленное вещество					
		С	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Лом бетона:							
№ 1	4,9	0,10	43,5	14,7	3,5	–	38,2
№ 2	7,0	1,10	54,5	2,4	2,5	–	39,5
Щебень шлака	–	–	76,0	0,60	5,4	15,5	2,6

шлака — муллитокорундовым марки ЗМКу. Кроме нормируемых компонентов, в составе лома огнеупорных бетонов алюмосиликатного состава обнаружен углерод. Продукты окисления углерода на ДСК-кривой (рис. 2) огнеупорного лома характеризуются экзотермическим эффектом в интервале 600–800 °С с максимумом при 701,3 и 710 °С соответственно, что подтверждает присутствие в составе лома графита. При введении углерода в любой форме (особенно в виде чешуйчатого графита) в огнеупорный бетон возникают проблемы. Даже при небольшом количестве в смеси углерода его невысокая смачиваемость приводит к большой водопотребности и снижению текучести смеси, что негативно сказывается на свойствах огнеупорного бетона. Кроме того, шамотные и муллитокремнеземистые смеси на ВГЦ обычно используют в тепловых агрегатах с рабочей температурой ниже 1500 °С.

Наиболее распространенным типом материалов для перегородок, порогов, экранов ПК являются предварительно литые глиноземистые блоки (60 % Al₂O₃) или бетонные смеси (>80 % Al₂O₃). Поэтому исследуемый огнеупорный лом не представляет интереса для изготовления бетонных перегородок ПК МНЛЗ, работающих при высоких температурах (до 1750 °С). Щебень шлака производства металлического хрома по химическому составу (см. табл. 1) относится к хромглиноземистому сырью. Некоторые из отходов хромглиноземистых шлаков являются наиболее перспективными в качестве заполнителей огнеупорных бетонов [4]. Основной минеральной фазой щебня является однокальциевый шестиалюминат СА₆. Считается, что он не

взаимодействует с водой при нормальной температуре. Это справедливо только при смеси чистого СА₆ с водой. В присутствии основной минеральной фазы ВГЦ диалюмината кальция СА₂ однокальциевый шестиалюминат начинает активно взаимодействовать с водой, особенно при повышенных температурах, например при пропаривании. При гидратации СА₆ образуется гидроксогидрополиалюминат кальция, гидрат СаНAl₁₂O₁₉(ОН)·nH₂O [5]. В продуктах гидратации СА₆ содержится меньшее количество составляющих, способных к фазовым превращениям, чем в продуктах гидратации СА₂.

Продукты гидратации ВГЦ по ГОСТ 969, основными клинкерными минералами которого являются СА₂ (80 %) и моноалюминат кальция СА, исследовали с применением термического анализа (ДСК и ТГ). На ДСК-кривой продуктов гидратации ВГЦ, твердеющего в условиях пропаривания (рис. 3, а), имеется большой эндотермический эффект при 282 °С, принадлежащий гидроксиду алюминия Al(OH)₃ в виде гидраргиллита. Эндотермический эффект при 65,2 °С соответствует гексагональным гидросиликатам кальция C₂AH₈, при 219,3 °С — гидроксиду алюминия AlOOH состава бёмита. Незначительные эндотермические эффекты при 460,6 и 494,8 °С указывают на переход бёмита в γ-Al₂O₃. Таким образом, при гидратации СА₂ ВГЦ образуется значительное количество гидроксидов алюминия, при дегидратации которых в интервале 200–400 °С выделяется гидратная влага (~17 %). При этом потери воды до 200 °С составляют около 2 %.

Внедрение в решетку медленно гидратирующейся фазы двухкальциевого алюмината трехвалентных ионов хрома (Cr³⁺) увеличивает скорость гидратации ВГЦ. В результате этого ВГЦ приобретает высокую прочность и ранние сроки твердения. Для регулирования сроков схватывания, а также в качестве водоредуцирующей добавки был использован суперпластификатор С-3, представляющий собой смесь натриевых солей полиметиленафталинсульфонкислот с различной молекулярной массой. Его введение в состав бетонных смесей влияет на степень гидратации цемента и его составляющих и существенно замедляет гидратацию ВГЦ [6, 7]. При введении добавки С-3 в количестве 0,09 % в 7-сут возрасте (рис. 3, б) потери воды до 200 °С составляют примерно 4,0 %, что выше, чем без добавки С-3. Увеличение потерь воды вызвано образованием большого количества САН₁₀, что подтверждается появлением на ДСК-кривой эндотермического эффекта при 142,2 °С. Эндотермический эффект при 83,9 °С свидетельствует о повышенном количестве сорбционной воды и, возможно, сохранении в цементном камне C₂AH₈. Практически исчезает пик бёмита (219 °С). Заметно меньше потери воды в интерва-

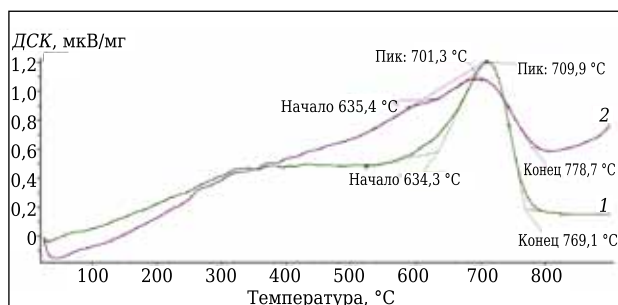


Рис. 2. ДСК-кривые лома огнеупорного бетона алюмосиликатного состава: 1 — шамотный лом; 2 — муллитокремнеземистый лом

ле 200–400 °С (14 %), ниже степень гидратации CA_2 . Добавка небольшого количества пластификатора С-3 замедляет процессы гидратации, но при этом общее количество воды существенно не изменяется (без добавки 19 %, с добавкой 18 %).

В последнее время наблюдаются устойчивую тенденцию применения в огнеупорных бетонах на корундовом заполнителе (как в ультранизкоцементных, так и в низкоцементных) микрокремнезема (МК). Его характеризуют пуццолановым действием в процессе гидратации и твердения цементов, а также выполнением функции реологической добавки, улучшающей текучесть и снижающей водопотребность массы [8]. При введении добавки МК-85 в количестве 1,0 % в 7-сут возрасте (рис. 3, в) потери воды до 200 °С составляют примерно 3,0 %, что выше, чем без добавки (2,0 %). Увеличение потерь воды вызвано повышенным количеством сорбционной воды и, возможно, сохранением в цементном камне C_2AH_8 . Практически исчезает пик бёмита (219 °С). Заметно меньше потери воды в интервале 200–400 °С (15 %), ниже степень гидратации CA_2 . Таким образом, добавка МК замедляет процессы гидратации ВГЦ.

Изучив процессы гидратации и дегидратации ВГЦ, провели лабораторные испытания бетонных смесей с исследованными добавками. Для изготовления в лабораторных условиях образцов использовали сырьевые материалы: щебень шлака производства металлического хрома, реактивную глину, пластификатор С-3, МК, триполифосфат, ВГЦ. Физико-керамические свойства бетонных смесей определяли на образцах-кубах с ребром 70 мм, изготовленных виброформованием (ГОСТ Р 5241–2006). После твердения и термообработки на образцах определяли кажущуюся плотность, водопоглощение, открытую пористость и предел прочности при сжатии согласно ГОСТ 2409 (табл. 2). Физико-химические свойства бетонной смеси на основе щебня шлака соответствуют показателям опытных комплектов бетонных изделий марки ВБС-80 для МНЛЗ № 6 ОАО ММК [9, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретические и экспериментальные исследования огнеупорных смесей для изготовления

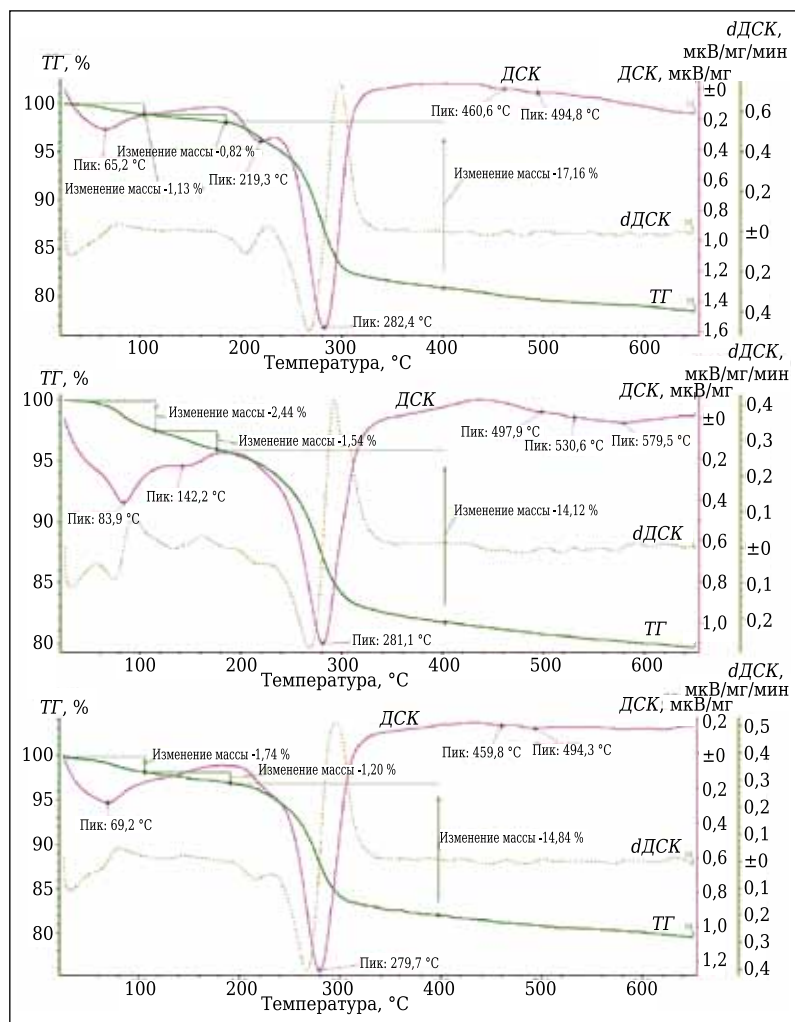


Рис. 3. Термограммы продуктов гидратации ВГЦ без добавки (а), с добавками 0,09 % С-3 (б) и 1,0 % МК-85 (в). Пропаривание, хранение на воздухе 7 сут

Таблица 2. Физико-химические показатели смесей

Показатели	Бетонные изделия ВБС-80 [6]	Бетонная смесь на основе щебня
Химический состав бетонных смесей, мас. %:		
$(Al_2O_3 + Cr_2O_3)$	82,94	82,65
Fe_2O_3	0,51	0,63
CaO	6,00	6,31
Водопотребность*, %	5,9–6,9 / 6,4	6,3
Предел прочности при сжатии*, МПа	50,5–62,6 / 56,3	58,2
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,82	2,78
* В числителе — предельные значения, в знаменателе — средние.		

перегородок ПК МНЛЗ показали техническую целесообразность применения заполнителя щебня шлака от производства металлического хрома, что существенно удешевляет огнеупорные изделия.

Библиографический список

1. **Вдовин, К. Н.** Технологии управления потоками стали и разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша четырехручьевого МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, Виктор В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 3–5.

Vdovin, K. N. Technologies for controlling flows of steel and the development of refractory structures for the tundish of a four-strand continuous caster / K. N. Vdovin, Viktor V. Tochilkin, Vasilii V. Tochilkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 6–8.

2. **Вдовин, К. Н.** Анализ работы системы сталеразливочного ковша – промежуточный ковш сортовой МНЛЗ и совершенствование огнеупорных конструкций приемной камеры промежуточного ковша / К. Н. Вдовин, Виктор В. Точилкин, Василий В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — P. 3–5.

Vdovin, K. N. Analysis of operation of a steel-pouring ladle-tundish system for a section CBCM and improved refractory structures for the tundish receiving chamber / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, Viktor V. Tochilkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 221–223.

3. **Вдовин, К. Н.** Бетоны состава $Al_2O_3-SiC-C$ из вторичного сырья для перегородок промежуточного ковша МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, К. Г. Пивоварова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 8–11.

Vdovin, K. N. $Al_2O_3-SiC-C$ concretes produced from recycled materials to make baffles for continuous-caster tundishes / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, K. G. Pivovarova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 122–125.

4. **Абызов, В. А.** Ячеистые жаростойкие материалы на основе промышленных отходов. / В. А. Абызов // Строительство и образование : сб. науч. тр. Вып. 4. — Екатеринбург : УГТУ, 2001. — С. 123, 124.

5. **Абызов, А. Н.** Жаростойкие и огнеупорные бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков ферросплавного производства / А. Н. Абызов, В. М. Рытвин [и др.] // Строительные материалы. — 2012. — № 11. — С. 67–70.

6. **Козлова, В. К.** Состав продуктов гидратации высокоглиноземистых цементов, изготовленных из шлаков алумотермического производства хрома / В. К. Козлова, В. Г. Григорьев, Е. В. Божок [и др.] // Ползуновский вестник. — 2014. — № 1. — С. 68–71.

7. **Абызов, В. А.** Особенности гидратации высокоглиноземистого цемента из шлаков алумотермического производства с добавками суперпластификаторов / В. А. Абызов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 80–84.

8. **Кащеев, И. Д.** Разработка огнеупорных бетонов алумосиликатного и глиноземистого составов для тепловых агрегатов черной металлургии / И. Д. Кащеев, С. А. Поморцев, А. А. Ряплова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 15–18.

Kashcheev, I. D. Developing refractory concretes of alumosilicate- and alumina-based compositions for high-temperature equipment in ferrous metallurgy / I. D. Kashcheev, S. A. Pomortsev, A. A. Ryaplova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 281–284.

9. **Вдовин, К. Н.** Разработка элементов приемной камеры промежуточного ковша слябовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Е. А. Мельничук, А. В. Неведов, В. В. Точилкин // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — № 3. — С. 23–27.

Vdovin, K. N. Intake chamber of the tundish in a continuous slab-casting machine / K. N. Vdovin, E. A. Melnichuk, A. V. Nefedov, V. V. Tochilkin // Steel in Translation. — 2014. — Vol. 44, № 3. — P. 186–189.

10. **Вдовин, К. Н.** Разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 3–7.

Vdovin, K. N. Designing refractories for the tundish of a continuous caster / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, I. M. Yachikov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 569–573. ■

Получено 16.03.17

© К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин,

К. Г. Пивоварова, Н. А. Феоктистов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам

18–19 октября 2017 г.

г. Аахен, Германия

Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством



WWW.ic-refractories.eu