

В. И. Кузин¹, К. Т. Н. Р. В. Зубащенко¹ (✉), Д. А. Тимошенко¹,
К. Т. Н. М. А. Трубицын²

¹ ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

² ФГАОУ ВО «Белгородский государственный
национальный исследовательский университет»,
Белгород, Россия

УДК 622.349.2-121:666.974.62

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ГЛИНОЗЕМОВ NK-Alumina 11 И NK-Alumina 14 ДЛЯ НИЗКОЦЕМЕНТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

Представлены характеристики тонкодисперсных глиноземов NK-Alumina 11 и NK-Alumina 14, разработанных в ЗАО «ПКФ «НК», для низкоцементных огнеупорных бетонов. Показано, что качественные показатели освоенных глиноземов не уступают зарубежным аналогам.

Ключевые слова: неформованные огнеупоры, глинозем, микрокремнезем, низкоцементный огнеупорный бетон (НЦОБ).

Современная тенденция развития огнеупорной промышленности — увеличение объема производства низкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ), что обусловлено снижением энергетических, материальных и трудовых затрат при их изготовлении. Преимуществами НЦОБ являются низкое содержание СаО и эффективная структура, обеспечивающие повышенный эксплуатационный ресурс футеровки тепловых агрегатов разного назначения.

Известно, что матричная часть НЦОБ обычно включает следующие компоненты: кальцинированный и/или реактивный глинозем, микрокремнезем, высокоглиноземистый цемент, дефлокулянты и добавки для регулирования срока схватывания, а также тонкодисперсный наполнитель. Таким образом, НЦОБ в отличие от традиционного бетона ($\text{СаО} > 3,5\%$) содержит дефлокулянт и высокодисперсный компонент ($> 2\%$ субмикронных частиц в бетоне) [1]. Очевидно, что присутствие в составе НЦОБ высокодисперсных порошков (реактивный глинозем, микрокремнезем) увеличивает плотность упаковки частиц. Это приводит к возрастанию плотности бетона, снижению пористости и увеличению доли мелких пор (последнее особенно важно).

Основными поставщиками высокодисперсных материалов для НЦОБ в настоящее время

являются зарубежные компании Almatiss, www.almatis.com (реактивный глинозем), Nabaltec, www.nabaltec.de (реактивный глинозем), Elkem, www.elkem.com (микрокремнезем). В России имеются производства, в которых микрокремнезем образуется при охлаждении и фильтровании печных газов в производстве металлического кремния, феррокремния и других кремниевых сплавов в электродуговых печах. Собранный из системы газоочистки микрокремнезем широко используется в производстве строительных материалов, вяжущих, модификаторов для строительных бетонов. Известны попытки использовать отечественный микрокремнезем вместо импортного в НЦОБ, но широкого применения этот метод не получил [2]. Отечественный реактивный глинозем в настоящее время производит только Боровичский комбинат огнеупоров.

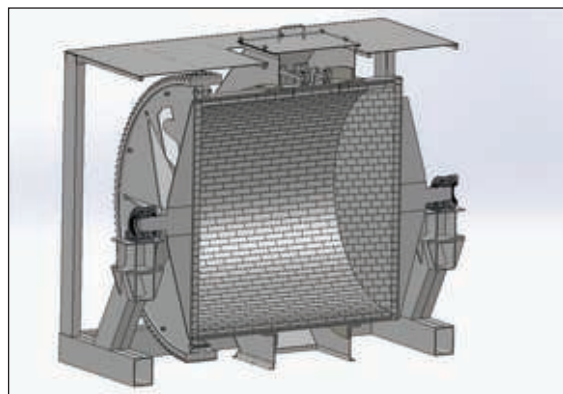
В НЦОБ микрокремнезем в отличие от реактивного глинозема влияет на его фазовый состав после твердения. По данным [3], основными продуктами гидратации высокоглиноземистого цемента являются кристаллогидрат C_2AH_8 , образующийся при температуре ниже 21°C , кристаллогидрат C_3AH_6 и аморфный AH_3 ($21\text{--}35^\circ\text{C}$), кристаллогидраты C_3AH_6 и AH_3 ($> 35^\circ\text{C}$). Кристаллогидраты C_2AH_8 и C_3AH_6 метастабильны и в зависимости от разных условий (температура, водоцементное отношение и др.) превращаются в C_3AH_6 и AH_3 . Очевидно, что при проведении работ по бетонированию в зимних условиях формируются в основном гидраты C_2AH_8 , в летних условиях образуются C_3AH_6 и AH_3 . В присутствии микрокремнезема кроме вышеперечисленных продуктов гидратации формируется фаза CASH.



Р. В. Зубащенко
E-mail: zroman7777@mail.ru

При использовании микрокремнезема снижаются огнеупорность и коррозионная стойкость НЦОБ. Поэтому в последние годы микрокремнезем заменяют глиноземом [4]. При высоких температурах НЦОБ на основе матрицы из глинозема превосходят бетоны с микрокремнеземом по пределу прочности при изгибе в горячем состоянии. Обеспечить достаточную прочность бетона выше 1500 °С может только матрица из глинозема. Даже небольшое содержание SiO_2 в бетоне (всего около 0,5 %) отрицательно влияет на высокотемпературную прочность. Это особенно актуально при производстве бетонов ответственного назначения, подверженных воздействию эрозии и механических нагрузок при высоких температурах. В этих условиях только матрица из глинозема представляется единственным решением [5].

Известно, что в среднетемпературной области (600–1600 °С) высокоактивные продукты деструкции вяжущего НЦОБ подвергаются глубоким фазовым и структурным превращениям, протекающим в твердом состоянии и направленным на приближение гетерогенной композиции к химическому и физическому равновесию с температурой. Важнейшие физико-химические процессы в этом температурном интервале — спекание бетона и рекристаллизация минеральных фаз, обуславливающие формирование кристаллического сростка и керамической структуры материала. При применении матрицы на основе реактивного глинозема выше 1300 °С формируется высокотемпературное соединение CA_6 (плавится инконгруэнтно при 1850 °С). Выход CA_6 определяется содержанием глинозема. При использовании высокоглиноземистого цемента (>70 % Al_2O_3) содержание глинозема в матрице должно быть в 2,5 раза больше, чем цемента, для полного перехода CaO в CA_6 . В бетонах на основе химически чистых сырьевых компонентов образование CA_6 происходит за счет твердофазного взаимодействия с формированием прочного кристаллического сростка между частицами [5–7].



Шаровая мельница периодического действия сухого помола ЗАО «ПКФ «НК»

Известно, что реактивный глинозем — это глинозем, измельченный до размера слагающих его кристаллов (fully ground to primary crystal) d_{50} от 0,6 до 3,3 мкм и имеющий моно-, би- и мультимодальное распределение [4]. Сырьем для его получения служит безводный глинозем. В промышленности одним из наиболее распространенных способов получения безводного глинозема является мокрый способ Байера. Из боксита щелочным раствором извлекают алюминат натрия, из которого осаждают гидроксид алюминия. Прокаливанием получают безводный глинозем [8, 9].

Из нескольких кристаллических модификаций глинозема установлено существование форм α -, β -, γ - Al_2O_3 , причем лишь α - и γ -формы являются чистым глиноземом. β - Al_2O_3 является, в сущности, соединением типа $R_2\text{O} \cdot 11\text{--}12\text{Al}_2\text{O}_3$ (R — Na или K) и $\text{RO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (R — Ca, Ba), возникающим при электроплавке (медленное охлаждение) или при рекристаллизации корунда в присутствии примесей [8]. Известно, что α - Al_2O_3 имеет кристаллы в виде ромбоэдров и представляет собой белый порошок с размерами порошинок 10–60 мкм в виде пористых сферолитов. Разработанные в ЗАО «ПКФ «НК» глиноземы

Характеристика разработанных бимодальных глиноземов ЗАО «ПКФ «НК» и их некоторых зарубежных аналогов

Марка глинозема	D_{50} , мкм, не более	D_{90} , мкм, не более	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$, не менее (лазерная дифракция)	Содержание α - Al_2O_3 , не менее, %	Химический состав, мас. %			
					Al_2O_3 , не более	SiO_2 , не более	$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, не более	Fe_2O_3 , не более
NK-Alumina 11 (ЗАО «ПКФ «НК»)	3,3	10	11000	90	99	0,12	0,3	0,03
NK-Alumina 14 (ЗАО «ПКФ «НК»)	2,5	5,5	14000	95	99	0,03	0,3	0,03
CL 370* (Almatis)	2,5	—	3,0 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)	—	—	—	0,1	—
E-SY 1000* (Almatis)	1,7	—	2,0 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)	—	—	—	0,2	—
NO 615-30* (Nabaltec)	2	—	5,0 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)	96	99,6	0,05	0,2	0,03
NO 625-30* (Nabaltec)	2	—	3,0 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)	96	99,7	0,05	0,1	0,03

* Указаны значения показателей, представленные производителем.

NK-Alumina 11 и NK-Alumina 14 получены сухим помолом этого материала и содержат не менее 90 и 95 % α - Al_2O_3 соответственно (см. таблицу).

Следует отметить, что если в молотом глиноземе присутствуют недоизмельченные пористые агломераты, то сложенные отдельными кристаллами Al_2O_3 сферолиты поглощают часть воды затворения и поэтому влияют на реологию бетона. В результате этого при укладке бетона приходится добавлять больше воды для обеспечения необходимых формовочных свойств [10]. Известно, что достижение предельно тонкого измельчения может быть получено с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Опыт измельчения глинозема в производственных условиях показал, что помол с применением ПАВ позволил повысить его удельную поверхность на 25–28 %. При измельчении исходного глинозема разрушается его сферолитовое строение. Известно, что поверхность образующихся при измельчении новых частиц адсорбирует ПАВ, что устраняет их агрегирование. Проникая в микротрещины материала, ПАВ снижает его сопротивляемость помолу (возникают расклинивающие напряжения в микротрещинах). Тонкое и сверхтонкое механическое измельчение производят в различных устройствах: в шаровых, планетарных, вибрационных, струйных мельницах, атриторах (www.eirich.com, www.netzsch.com) [11]. Наиболее простым устройством является шаровая мельница, чем и объясняется выбор этого помольного агрегата (см. рисунок). Технические характеристики мельницы ЗАО «ПКФ «НК» приведены ниже:

Производительность, кг/сут.....	450–700
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг... 1,6–2,0	
Мощность электродвигателя, кВт.....	37
Объем барабана (с футеровкой), м ³	3,1
Материал футеровки и мелющих тел.....	Корунд

Известно, что при вращении мельницы мелющие тела поднимаются по барабану в направлении вращения до тех пор, пока сила тяжести не превысит сумму всех остальных сил, действующих на тело. После достижения критической высоты мелющие тела скатываются вниз и измельчают материал, истирая его о поверхность футеровки или других шаров либо дробя материал ударами при падении. Для устранения загрязнения измельчаемого материала исполь-

зовали корундовую футеровку и корундовые мелющие тела. Опыт показал, что на интенсивность его помола влияют такие технологические параметры, как частота вращения мельницы, количество мелющих тел и их форма, масса материала, загруженного на измельчение, и продолжительность.

Часто используется следующая классификация порошкообразных материалов: 1–100 нм — ультрадисперсные порошки, 100 нм – 10 мкм — тонкодисперсные, 10–200 мкм — среднелдисперсные, 200–1000 мкм — грубодисперсные [12]. В соответствии с этой классификацией порошки разработанных глинозёмов могут быть отнесены к тонкодисперсным. Такой подход к названию разработанных материалов хорошо характеризует их дисперсность.

Согласно [5, 13], материалы с широким распределением частиц по размерам (би- и мультимодального распределения) отличаются более плотной упаковкой, чем материалы с мономодальным зерновым распределением. Глинозёмы NK-Alumina 11 ($d_{50} < 3,3$ мкм) и NK-Alumina 14 ($d_{50} < 2,5$ мкм) имеют бимодальное распределение и содержат субмикронную фракцию (< 1 мкм) в количестве 15–20 и 25–30 % соответственно. Как известно, зерна применяемого для НЦОБ высокоглинозёмистого цемента (Secar-71 и др.), имеют $d_{50} = 10 \div 15$ мкм и $d_{90} = 45 \div 50$ мкм. Учитывая зерновой состав матричных компонентов (глинозёма и высокоглинозёмистого цемента), можно увидеть, что разработанные глинозёмы достраивают гранулометрию вяжущего, обеспечивая тем самым высокий уровень эксплуатационных свойств бетонов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения по теме «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Соглашение № 075-11-2020-038 от 14 декабря 2020 г.

Библиографический список

1. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
2. **Земляной, К. Г.** Сравнительные характеристики микрокремнезема различных производителей / К. Г. Земляной, И. В. Кормина, И. А. Павлова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 8–17.

3. **Boris, R.** Effect of holding temperature on properties of different types of heat-resistant concrete / R. Boris, V. Antonovich, R. Stonis [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 397–400.

Борис, Р. Воздействие температуры выдержки на свойства различных типов жаростойкого бетона / Р. Борис, В. Антонович, Р. Стонис [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 26–30.

4. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справ. изд. / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
5. **Шнабель, М.** Реология огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе глинозема и шпинели / М. Шнабель, А. Бур, Д. Даттон // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 119–126.
6. **Зубащенко, Р. В.** Интенсификация спекания низкоцементных бетонов корундового состава / Р. В. Зубащенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 8. — С. 18–20.
7. **Перепелицын, В. А.** Закономерности минералообразования в огнеупорных бетонах / В. А. Перепелицын // Огнеупорные бетоны : сб. науч. тр. — Л. : ВостИО, 1984. — С. 25–34.
8. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физическая химия силикатов : уч. для вузов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 464 с.
9. **Воскобойников, В. Г.** Общая металлургия : уч. для вузов / В. Г. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев. — М. : Металлургия, 2000. — 768 с.
10. **Шнабель, М.** Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы / М. Шнабель, А. Бур, Р. Кокегей-Лоренц [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 91–97.
11. **Мамыкин, П. С.** Технология огнеупоров / П. С. Мамыкин, К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1970. — 488 с.
12. **Рыжонков, Д. И.** Наноматериалы : уч. пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 365 с.
13. **Kashcheev, I. D.** Specifications for molded materials used in refractory linings / I. D. Kashcheev // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 57–59.
- Кащеев, И. Д.** Требования к неформованным материалам для выполнения огнеупорных футеровок / И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 43–46. ■

Получено 30.01.21

© В. И. Кузин, Р. В. Зубащенко, Д. А. Тимошенко,
М. А. Трубицын, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.
г. Чикаго, США

Тезисы докладов по основным темам:

- Огнеупоры:
 - для черной металлургии
 - для цветной металлургии
 - для цементной промышленности
 - для стекольной промышленности
 - для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей



www.Unitecr2021.org