

Д. т. н. С. Я. Давыдов¹ (✉), д. х. н. Р. А. Апакашев¹, к. т. н. О. О. Казак¹,
С. А. Федоров^{1,2}, д. г.-м. н. В. А. Перепелицын³,
В. Н. Арзамасцев³, А. В. Крутиков³, к. т. н. Д. И. Симисинов¹

¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
Екатеринбург, Россия

² ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», Екатеринбург, Россия

³ ООО НПО «ВостИО-Урал», Екатеринбург, пос. Шабровский, Россия

УДК 669.054.82:666.974.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПЛАВЛЕННЫХ ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

Приведены свойства и применение плавленных высокоглиноземистых материалов кальций- и магний-алюминатных составов, получаемых НПО «ВостИО-Урал» от Ключевского завода ферросплавов. Указаны химический состав и физико-механические показатели продукта плавленного глиноземистого (ППГ). Представлены результаты исследований истираемости и динамической прочности образцов ППГ-30 и ППГ-50, фотографии сколов массивных образцов вяжущих материалов ППГ-30 и ППГ-50, бетона ППГ-30Б с промышленной площадки НПО «ВостИО-Урал», а также дифрактограммы их проб. В качестве подложки для кратковременного хранения огнеупорных материалов предложен водонепроницаемый экран в виде геомембраны.

Ключевые слова: техногенное сырье, продукты плавленные глиноземистые (ППГ), огнеупорный бетон, геомембрана.

Эффективной разновидностью материалов, предназначенных для эксплуатации в области высоких температур, является огнеупорный бетон. Его применение взамен огнеупорных изделий снижает трудозатраты и сроки производства, позволяет быстро получать изделия любой формы, повышает долговечность футеровки. Бетон не требует обжига. Сырьевые материалы для изготовления огнеупорных бетонов могут быть получены из промышленных отходов в виде металлургических шлаков.

Бетонные огнеупорные смеси предназначены для производства массивной монолитной футеровки, ремонта кладки печей. Такая технология позволяет существенно уменьшить хронометраж ремонтных работ в печах, дополнительно снижая затраты на эти работы. Огнеупорные смеси и, следовательно, огнеупорный бетон отличаются простотой в эксплуатации и повышенной технологичностью. Используя огнеупорные смеси, можно изготовить футеровку максимально усложненной конструкции и разной формы.

Бетонные огнеупорные смеси — гарантия отсутствия соединительных швов, что существенно повышает общую прочность изделия. Снижается также энергоемкость работ: не требуется остановка печи. Резкие перепады температур менее опасны затвердевшему бетону, который не загрязняет окружающую среду выделением опасных химических соединений.

Вышеуказанные свойства огнеупорных смесей позволяют значительно повысить эффективность проведения подготовительных работ без прерывания технологического цикла производства основной продукции предприятия. По составу смеси бывают шамотные, корундовые, перлитовые или вермикулитовые (<https://fireman.club/statyi-polzovateley/ogneupornyy-ognestoykiy-beton-sostav-i-harakteristiki/>). Для футеровки тепловых агрегатов используют легкую (ячеистую) смесь, в которую добавляют разнообразные наполнители. Это позволяет варьировать плотность огнеупорной смеси без ухудшения ее главных показателей — химической и температурной устойчивости. Тяжелые материалы идеальны для сталелитейной промышленности благодаря сопротивлению высоким динамическим и статическим нагрузкам. Технологический процесс формирования структуры огнеупорных смесей состоит из трех этапов: затвердевания (температура до 300 °С), упрочнения (до 1100 °С) и спекания (выше 1100 °С).



С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@mail.ru

Добавление связующих компонентов обусловлено итоговыми характеристиками смеси.

В качестве вяжущих для жаростойких и огнеупорных бетонов используют глиноземистые и высокоглиноземистые цементы, получаемые из дорогостоящего сырья — бокситов и глинозема. Для снижения стоимости цементов используются шлаки алюминотермического производства ферросплавов, богатые глиноземом; значительное количество шлаков имеется на Ключевском заводе ферросплавов (табл. 1). Плавленные глиноземистые продукты (ППГ-30 и ППГ-50) содержат фракции мельче 200 и мельче 80 мм, огнеупорность ППГ составляет 1450–1750 °С [1].

Шлаки применяют в качестве сырья для получения клинкера (путем их переплава или введения дополнительного СаО в жидкий шлак) или добавки в вяжущие материалы. Перспективной разновидностью таких шлаков с точки зрения получения цементов являются шлаки безуглеродистых феррохромов ППГ-30 и ППГ-50, позволяющие получать вяжущие материалы с наименьшими затратами (по данным Ключевского завода ферросплавов) [2–7]. Усредненный состав ППГ приведен в табл. 1.

НПО «ВостИО-Урал» получает от Ключевского завода ферросплавов техногенное сырье, востребованное предприятиями черной и цветной металлургии, огнеупорной промышленности, а также для производства цементов. Плавленные материалы преимущественно высокоглиноземистые кальций- и магнийалюминатного составов применяют для производства огнеупоров, высокоглиноземистого и глиноземистого цемента, заполнителей огнеупорных бетонов, абразивной продукции, в качестве основного материала при выплавке синтетических шлаков для рафинирования стали, для изготовления шлакообразующих смесей и теплоизоляционных материалов (https://www.miduralgroup.ru/users/ru/docs/kof/catalog/2020_catalog_kof.pdf). ППГ получают методом металлургического передела и применяют в качестве шлакообразующих смесей для разжижения рафинировочного шлака, что

Таблица 1. Химический состав ППГ

Марка	Массовая доля, %						
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
ППГ-30	25–35	18–25	19–25	10–20	<2	<10	<7
ППГ-50	46–58	10–24	5,0	20	2,0	3–12	–

Таблица 2. Результаты испытаний истираемости образцов ППГ

Проба	m ₁ , г	m ₂ , г	Z, мг	Средняя Z, мг
ППГ-50	12,3263	12,2309	47,7	47,4
	15,5107	15,4492	30,8	
	20,3923	20,2650	63,7	
ППГ-30	23,9408	23,8560	42,4	70,8
	16,9645	16,7648	99,9	
	16,5756	16,4342	70,1	

повышает стойкость огнеупоров в шлаковом поясе, а также как заполнитель для огнеупорных бетонов, набивной футеровки, огнеупорных изделий, абразивных порошков.

Авторы настоящей статьи исследовали истираемость образцов ППГ-30 и ППГ-50. Сущность метода состоит в истирании о поверхность из инструментальной калиброванной стали — серебрянки У8А (https://studopedia.ru/1_65953_rezhim-ispitaniya-porod-na-abrazivnost.html). Длина стержня 50–70 мм, диаметр 8 мм. Торцы стержня должны быть строго перпендикулярны к его оси; при этом с одного из торцов высверливается центральное отверстие диаметром 4 мм и глубиной 10–12 мм.

Истирание производится на сверлильном станке, на шпинделе которого имеется устройство, обеспечивающее постоянную осевую нагрузку 15 кгс. Частота вращения 400 об/мин. Истирание стержня осуществляется в течение 10 мин одним концом и 10 мин другим на одном участке поверхности породы. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Абразивность Z горной породы рассчитывается по формуле

$$Z = \frac{(m_2 - m_1)}{2}, \quad (1)$$

где m₁ и m₂ — масса эталонного стержня соответственно до и после истирания, мг.

По шкале абразивности горных пород (по Л. И. Барону) образцы ППГ-50 относятся к классу VI «повышенной абразивности пород», образцы ППГ-30 — к классу VII «высокоабразивных пород».

Для определения динамической прочности образцов использовали исходную методику определения коэффициента крепости по Протодьяконову. Метод основан на многократном сбрасывании гири на подготовленную пробу, засыпанную в грубчатый копер. Коэффициент динамической прочности рассчитывается по формуле (ГОСТ 21153.1–75 Породы горные. Метод определения коэффициента крепости по Протодьяконову <https://docinfo.ru/gost/gost-21153-1-75/>):

$$f = 20 \frac{n}{h}, \quad (2)$$

где f — коэффициент крепости горной породы; 20 — эмпирический числовой коэффициент, обеспечивающий получение общепринятых значений коэффициента крепости и учитывающий затраченную на дробление работу; n — число сбрасывания груза; h — отсчет по шкале объеммера (высота фракции 0,5 мм в цилиндре диаметром 23 мм).

Сущность метода заключается в определении коэффициента крепости, который пропорционален отношению работы, затраченной на дроб-

бление горной породы, к вновь образованной при дроблении поверхности, оцениваемой суммарным объемом частиц размерами менее 0,5 мм. Из представленных проб было подготовлено по 5 образцов; производилось по 20 сбрасываний груза. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

По коэффициенту крепости (классификация по Протодьяконову) образцы ППГ-50 относятся к категории III «крепкие», образцы ППГ-30 — к категории IV «довольно крепкие». Ниже приведены известные в настоящее время физико-механические показатели стабилизированного ППГ-50 (по данным Ключевского завода ферросплавов):

Насыпная плотность (по фракции 10–70 мм), кг/м ³	1490
Водопоглощение, %	2,0
Огнеупорность, °С.....	1450–1550
ТКЛР, 10 ⁻⁶ /град.....	6,0–8,0
Содержание влаги в летний период, %.....	Не более 2

Фотографии неполированных и полированных спиленных поверхностей образцов вяжущих материалов ППГ-30 и ППГ-50, полученных с промышленной площадки НПО «ВостИО-Урал», показаны на рис. 1, 2. Для фотографирования использовали оптический микроскоп IM 7000 (Meiji Techno) и сканирующий электронный микроскоп SNE-4500M. Видно, что характер поверхности спиленного образца специфичен для хрупкого разрушения. На микроскопическом уровне поверхность разрушения имеет мелкозернистую структуру; какие-либо заметные следы пластических деформаций отсутствуют.

Минеральный состав пробы ППГ-30, определенный с помощью рентгеновского дифрактометра XRD 7000C и проанализированный под оптическим и электронным микроскопами, мас. %: шпинель MgAl₂O₄ 67,8, хромшпинелид Mg(Cr,Al)₂O₄ 20,8, окерманит Ca₂Mg_{0,5}Fe_{0,5}Si₂O₇ 10,2, периклаз MgO 1,4. Дифрактограмма образца ППГ-30 показана на рис. 3.

Образец ППГ-50 представлен мелкозернистой цементированной породой красновато-серого цвета (рис. 4). Минеральный состав образца ППГ-50, мас. %: шпинель MgAl₂O₄ 59,8, окерманит Ca₂Mg_{0,5}Fe_{0,5}Si₂O₇ 19,6, волластонит CaSiO₃ 14,3, хромшпинелид Mg(Cr,Al)₂O₄ 5,3, феррохром (Cr, Fe) 1,0. Дифрактограмма образца показана на рис. 5. Шпинель по сравнению с другими минералами имеет крупные кристаллы октаэдрической формы (реже — додекаэдрической) размерами 200–400 мкм, которые цементированы мелкозернистой смесью из других минералов. Шпинель содержит примеси хрома (розовые и рубиново-красные) и кальцита, сферические и каплевидные включения железа (рис. 6), которые располагаются по периферии кристаллов. Присутствие шпинели улучшает огнеупорные свойства вяжущих материалов, но снижает их прочность.

Таблица 3. Результаты испытаний динамической прочности образцов

Проба	Число образцов	n	h _{ср} , мм	f
ППГ-30	5	20	13,8	5,8
ППГ-50	5	20	7,6	10,5

Образец ППГ-30Б представлен бетоном (рис. 7), изготовленным из измельченного образца ППГ-30. Материал серого цвета с зеленоватым оттенком, мелкопористый, однородный, размер

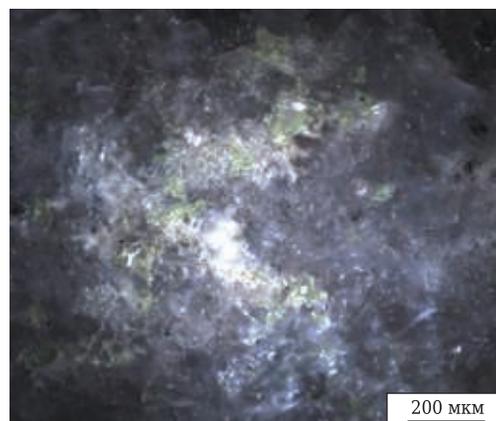


Рис. 1. Полированная поверхность образца ППГ-30. Оптический микроскоп

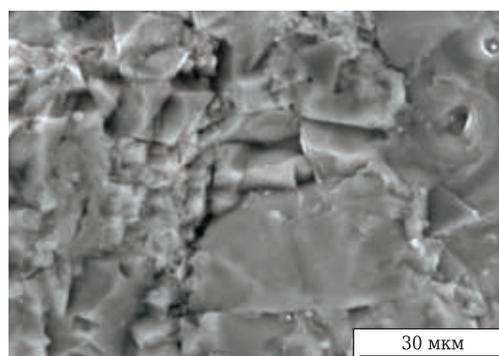


Рис. 2. Неполированная поверхность образца ППГ-30. Снимок сделан на сканирующем электронном микроскопе в режиме BSE

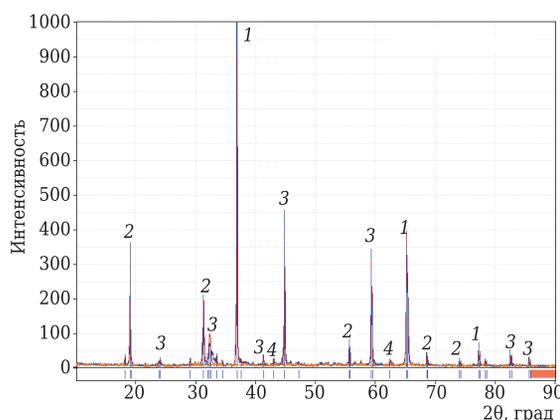


Рис. 3. Дифрактограмма пробы ППГ-30: 1 — шпинель; 2 — хромшпинелид; 3 — окерманит; 4 — периклаз

зерен в среднем менее 100 мкм. Минеральный состав образца ППГ-30Б, мас. %: окерманит $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_7$ 36,6, периклаз MgO 18,9, хлоритоид $\text{MgFeAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 18,2, кальцит CaCO_3 14,5, хромшпинелид $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ 13,7. Дифрактограмма образца ППГ-30Б показана на рис. 8. Встречаются единичные кристаллы розовой шпинели MgAl_2O_4 размерами 100–200 мкм, количество которых не превышает 1 мас. % (рис. 9). В хромшпинелиде отмечаются примеси титана,

минерал представлен октаэдрическими кристаллами и их обломками (рис. 10).

ППГ поставляется в дробленном виде; фракции по согласованию с заказчиком. Лучшими заполнителями закладочной смеси в шахтных производствах являются материалы со средней крупностью частиц (от 0,30 до 1,0 мм) с добавкой гравия или щебня в количестве 30–40 % общей массы заполнителя (<https://www.miduralgroup.ru/products-kof.htm/140-produkt-plavlenyi-glinozemistyj>). За

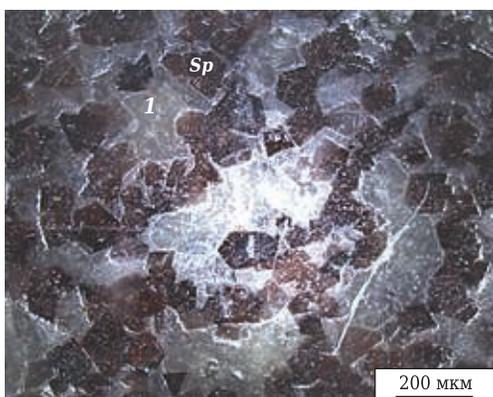


Рис. 4. Октаэдрические кристаллы шпинели *Sp*, сцементированные мелкозернистой светло-серой массой 1. Полированная поверхность образца ППГ-50

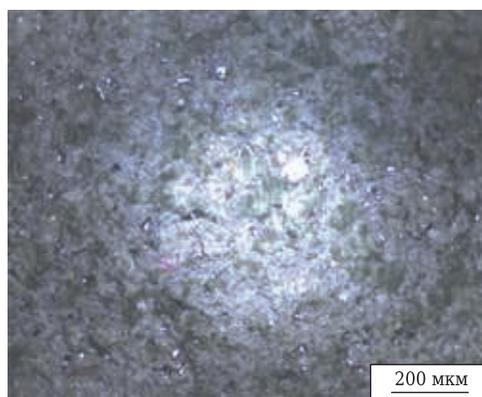


Рис. 7. Полированная поверхность образца ППГ-30Б из измельченного образца ППГ-30. Оптический микроскоп

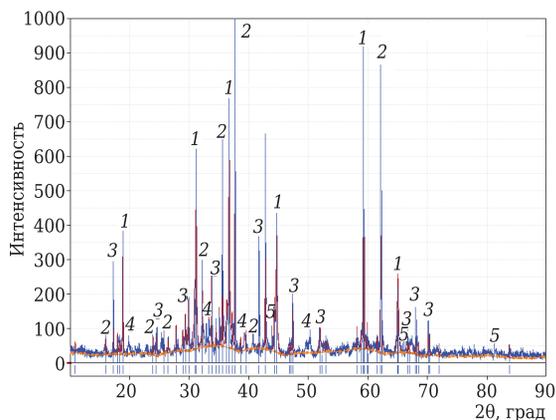


Рис. 5. Дифрактограмма пробы ППГ-50: 1 — шпинель; 2 — окерманит; 3 — волластонит; 4 — хромшпинелид; 5 — феррохром

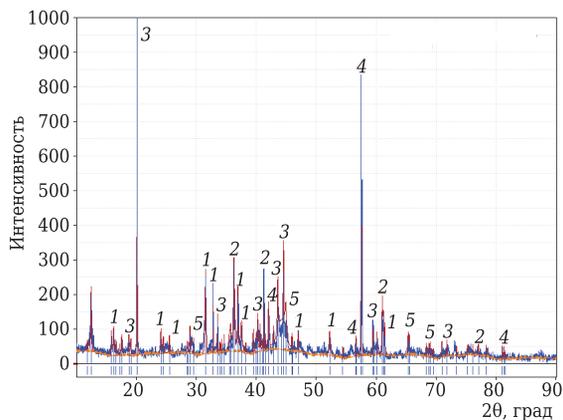


Рис. 8. Дифрактограмма пробы ППГ-30Б: 1 — окерманит; 2 — периклаз; 3 — хлоритоид; 4 — кальцит; 5 — хромшпинелид



Рис. 6. Каплевидные включения феррохрома (*Cr, Fe*) в кристаллах шпинели *Sp*. Образец ППГ-50

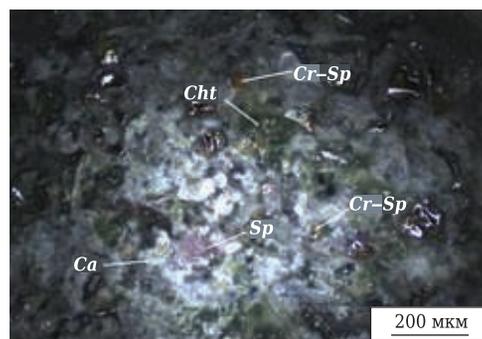


Рис. 9. Кристаллы шпинели *Sp*, хлоритоида *Cht*, кальцита *Ca* и хромшпинелида *Cr-Sp*. Полированная поверхность образца ППГ-30Б

время деятельности НПО «ВостИО-Урал» при взаимодействии с научными институтами и ведущими специалистами было разработано множество огнеупорных масс для разных тепловых агрегатов; часть из них запатентована.

Промышленное производство Ключевского завода ферросплавов предполагает создание необходимых запасов сырьевых и вспомогательных материалов, обеспечение последовательного продвижения между участками и цехами, а также накопление, комплектацию и отправку готовой продукции. Сбор, сортировка и кратковременное хранение сырья для огнеупорных материалов должны производиться в специально отведенных местах, исключающих загрязнение почвы и атмосферного воздуха (<https://studfiles.net/preview/5154393/>).

При получении и хранении ППГ производственная площадка выполнена в виде открытого склада сыпучих материалов. При соблюдении правил хранения и транспортировки ППГ в виде кусков не оказывает вредного воздействия на окружающую среду. Для создания гидроупорного слоя в качестве подложки под кучи огнеупорного сырья геомембраны должны иметь высокую прочность на разрыв, прокалывание и деформацию (рис. 11).

Для геомембран устанавливаются технические требования по следующим основным показателям [8]:

- по толщине противофильтрационного элемента геомембраны, которая должна составлять не менее 1,0 мм для устранения любых механических повреждений, в том числе проколов при строительстве и эксплуатации;
- по прочности противофильтрационного элемента и относительному удлинению при разрыве — не менее 30,0 МПа и 600 %;
- по морозостойкости противофильтрационного элемента — не ниже минус 70 °С;
- по плотности защитных прокладок из геотекстиля для недопущения повреждаемости геомембраны при укладке сверху нее покрытий из сборных железобетонных плит или подвижке строительными механизмами защитного слоя грунта — не менее 300 г/м².

Геомембраны могут быть армированными. Армирующий материал может быть из тканого геотекстиля, стекловолокна и других материалов. Изготавливают и перевозят геомембраны обычно в рулонах шириной от 1,5 до 10 м. Толщина геомембран колеблется от 1,0 до 3,5 мм. Монтаж противофильтрационного экрана выполняется при температуре не выше +45 °С летом и не ниже –5 °С зимой. Препятствием для качественной укладки являются сильный ветер и интенсивные атмосферные осадки (<http://www.geoplenka.ru/articles/montage-geomembranes/device-protivofiltratsionnogo-screen/>). В грунте подстилающего и защитного слоев не должно быть льда, снега, камней, комьев грунта и др.

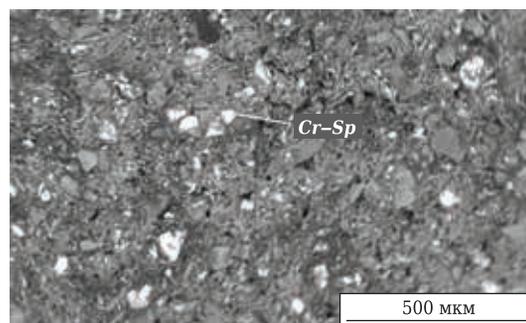


Рис. 10. Мелкозернистый агрегат образца ППГ-30Б: Cr-Sp — хромшпинелид. Снимок сделан на сканирующем электронном микроскопе в режиме BSE

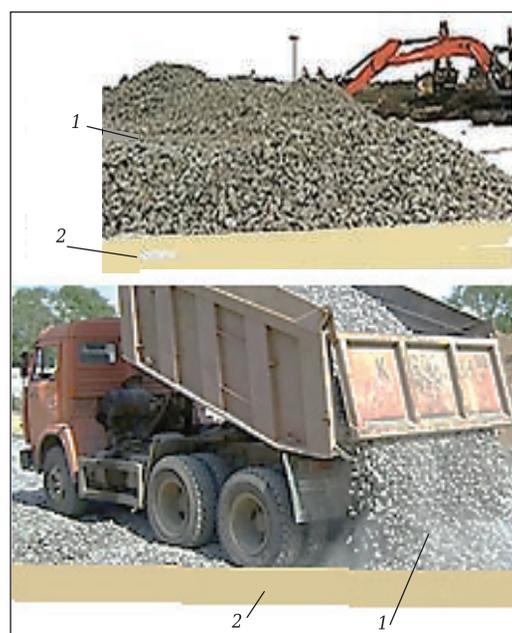


Рис. 11. ППГ (1), уложенные на подложку геомембраны (2)

Авторы разработки предлагают в качестве подложки под водонепроницаемый экран в виде геомембраны, которая представляет собой гибкий материал, изготовленный из синтетических полимеров. Устройство с противофильтрационным полотном содержит [9, 10] барабан 1 (рис. 12) с рулоном полотна 2 и устанавливается стационарно с помощью неподвижной опоры 3 на грунтовое основание 4. Упругие элементы 5 полотна 2 закрепляются с помощью съемной опоры 6 на подвеске 7 тележки 8. Тележка 8 откатывается, разматывая полотно 2 с барабана 1, закрепленного на неподвижной опоре 3. В данном случае барабан 1 с рулоном полотна 2 находится на неподвижной опоре 3.

Противоположный конец полотна 2 выполнен в виде рукава 9, в который вставлена съемная поперечная тяга 10. Упругие элементы 11 закреплены посредством съемной опоры 6 на грунтовое основание 4. Съемная опора 6 предназначена для закрепления на подвеске 7 тележки 8 упругих элементов 11. Для прижатия середины

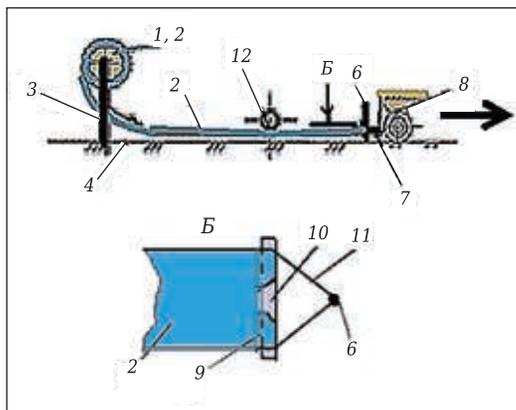


Рис. 12. Устройство с противофильтрационным полотном: 1 — барабан; 2 — полотно; 3 — неподвижная опора; 4 — грунтовое основание; 5 — упругие элементы; 6 — съемная опора; 7 — подвеска; 8 — тележка; 9 — рукав; 10 — съемная поперечная тяга; 11 — упругие элементы; 12 — валики; внизу указан вид Б

полотна 2 к покрываемой поверхности грунтового основания 4 и уменьшения подъема покрытия 2 над поверхностью грунтового основания 4 под воздействием ветровой нагрузки предусмотрено использование валиков 12, уложенных поперек полотна. Валики 12 составлены из телескопических труб. Поверхность труб должна быть без острых краев и покрыта гибким материалом.

Устройство с противофильтрационным полотном обеспечивает полную механизацию работ укладки водонепроницаемого полотна под плавные глиноземистые продукты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы, представленные в виде мелкозернистых массивных агрегатов ППГ-30 и ППГ-50 с промышленной площадки НПО «ВостИО-Урал», могут быть использованы в качестве вяжущих для снижения стоимости жаростойких и огнеупорных бетонов. ППГ перспективны для производства огнеупоров, высокоглиноземистого и глиноземистого цемента, абразивной продукции, в качестве основного материала при выплавке синтетических шлаков для рафинирования стали, для изготовления шлакообразующих смесей и теплоизолирующих покрытий. По шкале абразивности горных пород (по Л. И. Барону) образцы ППГ относятся к классу VI «повышенной абразивности пород» (ППГ-50) и к классу VII «высокоабразивных пород» (ППГ-30), по коэффициенту крепости (классификация по Протождяконову) — к категории III «крепкие» (ППГ-50) и к категории IV «довольно крепкие» (ППГ-30). ППГ-30 и ППГ-50 довольно устойчивы к агрессивным химическим средам и высоким температурам. Суммарное содержание шпинели (собственно шпинель и хромшпинелид) в образце ППГ-30 достигает 88 мас. %.

Микроскопические исследования показали, что ППГ состоят преимущественно из шпинелей (с высоким содержанием хрома), кальций- и магнийалюминатных силикатов. Среди минералов преобладает шпинель — до 60 мас. %, которая образует довольно крупные кристаллы (средний размер 0,2–0,4 мм) октаэдрической формы розового и красного цвета. Присутствие шпинели улучшает огнеупорные свойства вяжущих материалов, но снижает их прочность. Для кратковременного хранения сырья и огнеупорных материалов в качестве подложки предложен водонепроницаемый экран в виде геомембраны.

Библиографический список

1. Продукт плавный глиноземистый. Технические условия ТУ 23.20.13-005-73623358–2021. ООО «Ключевский завод ферросплавов»; 2021. — 6 с.
2. Продукт плавный глиноземистый ППГ-50, ППГ-60, ППГ-70. Технические условия ТУ ВУ 691918593.002–2019. http://tsplav.by/img/gallery/tu_ppg.pdf.
3. **Некрасов, К. Д.** Жаростойкий бетон на основе шлаков ферросплавов / К. Д. Некрасов, А. Н. Абызов. — М. : Наука, 1986. — С. 109–122.
4. **Абызов, А. Н.** Жаростойкие бетоны на основе алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / А. Н. Абызов, В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 12. — С. 15–18.
5. **Абызов, А. Н.** Жаростойкие и огнеупорные бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков ферросплавного производства / А. Н. Абызов, В. М. Рытвин, В. А. Абызов [и др.] // Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». — Екатеринбург : ООО УИПЦ, 2012. — С. 304–306.
6. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.
7. **Перепелицын, В. А.** Ферросплавные алюминотермические шлаки / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, Ч. И. Гильварг [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.
8. **Давыдов, С. Я.** Использование геомембранных экранов на горнопромышленных предприятиях / С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев, Р. А. Апакашев [и др.] // Изв. вузов. Горный журнал. — 2018. — № 8. — С. 16–22.
9. **Давыдов, С. Я.** Складирование сырья стройиндустрии / С. Я. Давыдов, А. Н. Семин, Н. В. Гревцев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 20–22.
10. **Пат. 2692635 Российская Федерация.** Способ создания водонепроницаемого экрана / Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Гревцев Н. В., Здоровец И. Л., Фоминых А. В., Белов В. А. — № 2018122731 ; заявл. 21.06.2018 ; опубл. 25.06.2019, Бюл. № 18. ■

Получено 17.09.21

© С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, О. О. Казак, С. А. Федоров, В. А. Перепелицын, В. Н. Арзамасцев, А. В. Крутиков, Д. И. Симиснов, 2022 г.