

УДК 666.974.2:669.713.7

ЖАРОСТОЙКИЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ МОНТАЖА БРОВОК АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Представлены результаты разработки составов жаростойкого бетона на основе техногенного сырья для футеровки и монтажа бровок алюминиевых электролизеров. Установлено, что использование огнеупорного заполнителя на основе «идеальной» кривой рассеивания позволяет получить бетон с высокими качественными показателями.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, заполнитель, техногенное сырье, гранулометрический состав, алюминиевый электролизер.

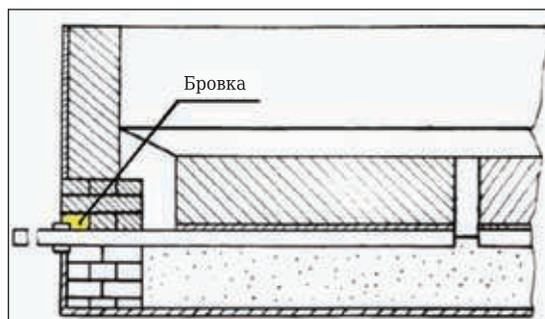
В настоящее время при производстве первичного алюминия применяют электролизеры малой (до 100 кА) или средней (100–165 кА) мощности с непрерывным самообжигающимся анодом соответственно при боковом или верхнем токоподводе к нему, а также современные сверхмощные электролизеры с обожженными анодами (300–500 кА) [1, 2]. Рентабельность электролитического производства алюминия обуславливается типом электролизера, его конструктивными и технологическими особенностями, а также значительно зависит от срока службы электролизера. Одним из параметров, определяющих средний срок службы электролизеров любого типа, является стойкость футеровки катодного устройства к разрушающему воздействию разных факторов, возникающих при эксплуатации основного оборудования.

Футеровка катодного устройства алюминиевого электролизера состоит из углеродного, огнеупорного и теплоизоляционного слоев. Задача футеровки заключается в обеспечении устойчивости к термическому, химическому и физическому воздействиям компонентов расплава, а также в сохранении ее формы и объема. В качестве огнеупорных материалов используют алюмосиликатные изделия, в основном шамотные с содержанием Al_2O_3 28–45 % и SiO_2 55–72 %,

которые наиболее устойчивы к воздействию компонентов расплава, недороги и доступны для отечественной промышленности.

На сегодняшний день одним из мировых лидеров по производству первичного алюминия (3,6 млн т в год, или 5,6 % мирового производства, по данным за 2020 г.) является ОК РУСАЛ, в структуру которой входят крупнейшие алюминиевые заводы Российской Федерации: Красноярский, Братский, Саяногорский и др. На большинстве предприятий ОК РУСАЛ применяют электролизеры с самообжигающимися анодами с современной конструкцией футеровки катодного устройства шпангоутного типа, представляющей собой обечайку, стянутую шпангоутами, с днищем или без него [3]. Особенность футеровки такого типа заключается в том, что после установки катодных блоков по периферии цоколя выкладывается пояс из шамотного кирпича, так называемая «бровка» (см. рисунок); при этом кирпич тщательно подгоняется к выступающим над цоколем блокам. Назначение бровки — создание плотной среды вокруг катодных стержней,

✉
И. В. Гладких
E-mail: annagladkih78@mail.ru



Бровка футеровки катодного устройства алюминиевого электролизера

препятствующей проникновению воздуха к угольной футеровке и проникновению расплава к катодным стержням. Бровка служит также основанием для установки боковых плит. Если это угольные боковые блоки, то между ними и стенкой кожуха заливают огнеупорный бетон или засыпают молотый шамотный порошок. Пространство между бровкой и подовыми блоками заполняют набоечной массой в виде периферийного шва. Для ускорения монтажа и улучшения качества бровки ее изготавливают из крупных шамотных блоков или жаростойкого бетона [1, 4].

В условиях повышения рентабельности производства первичного алюминия за счет сокращения затрат на капитальный ремонт электролизеров и снижения стоимости футеровочных материалов актуальным является повышение доли использования вторичных материальных и сырьевых ресурсов при изготовлении жаростойких бетонов и масс. В настоящей статье представлены результаты исследования техногенного сырья, используемого при разработке составов жаростойкого бетона для монтажа бровок алюминиевых электролизеров.

Состав жаростойкого бетона включал огнеупорный наполнитель на основе техногенного сырья — лома шамотных изделий, вяжущее — водную керамическую вяжущую суспензию (ВКВС) кремнеземистого состава, добавку, повышающую скорость твердения бетонной смеси — саморассыпавшийся феррохромовый шлак по ТУ 14-11-325-97 «Шлаки феррохромовые самораспадающиеся для промышленности» (разработано Отделом металлургических шлаков АО «Уралмет»), а также тонкомолотый шамотный порошок (ПШТ) по ТТ СМЦ-06-2008 «Заполнители алюмосиликатные для алюминиевой промышленности» фракции мельче 0,088 мм для повышения огнеупорности и придания бетонной смеси пластичности.

Химический состав огнеупорного наполнителя, соответствующий требованиям ГОСТ 23037-99 «Заполнители огнеупорные», мас. %: Al_2O_3 35,60 (не менее 35,0 % по ГОСТ 23037-99), SiO_2 48,10, Fe_2O_3 2,75 (не более 6,5 % по ГОСТ 23037-99), CaO 0,18, TiO_2 1,20, MgO 0,57, $(Na_2O + K_2O)$ 3,13; $\Delta t_{прк}$ 8,60 %. Огнеупорность наполнителя составляла 1690 °С (не ниже 1690 °С по ГОСТ 23037-99), водопоглощение 12 %, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к заполнителям, изготовленным из брака и лома (не более 15 %).

ВКВС была получена механической активацией микрокремнеземистой пыли сухих газочисток открытых печей производства ферросилиция в щелочной среде с регулируемым рН в диапазоне 11–12. Плотность ВКВС 1,35–1,4 г/см³, вязкость 1,2–1,56 Па·с, объемная доля твердой фазы 0,3–0,5, что соответствует показателям

жидкого стекла [5]. Для ВКВС характерен полимеризационный характер твердения, который обеспечивает получение изделий с высокими эксплуатационными характеристиками без высокотемпературного обжига [6].

Химический состав феррохромового шлака, мас. %: CaO 35–40, SiO_2 25–30, MgO 15–20, Al_2O_3 5–14; модуль основности M_o $(CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ составляет 1,7, что позволяет отнести шлак к группе основных. В шлаке содержится более 70 % устойчивой формы двухкальциевого силиката (ларнита), что обеспечивает его использование в качестве отвердителя жидкостекольных вяжущих. Шлак представляет собой тонкодисперсный материал с развитой удельной поверхностью (2900–3000 см²/г) и содержит более 70 % частиц размерами менее 40 мкм.

Физико-химические показатели шамотного порошка ПШТ: содержание Al_2O_3 не менее 32 мас. %, Fe_2O_3 не более 5 мас. %; массовая доля влаги не более 5 %; огнеупорность 1630 °С; зерновой состав — проход через сетку № 0,09 не менее 70 % пробы.

Получение бетонов с заданными технологическими и физико-механическими свойствами осуществляется путем подбора оптимального гранулометрического состава наполнителя, позволяющего создать наиболее плотную упаковку зерен в смеси и сформировать прочную низкопористую структуру бетона. Для подбора оптимального гранулометрического состава наполнителя используется так называемая «идеальная» кривая просеивания, предложенная Фуллером, в соответствии с которой наполнитель характеризуется наименьшей межзерновой пустотностью при минимальной удельной поверхности частиц наполнителя [7, 8]. При подборе соотношения зерен разных размеров в соответствии с идеальной кривой смесь имеет максимальную подвижность при минимальном расходе цемента и менее склонна к расслаиванию. Идеальная гранулометрическая кривая по Фуллеру описывается уравнением

$$A_i = 100 - \sqrt{\frac{d_i}{D_{max}}}, \quad (1)$$

где A_i — проход через сито с размером ячейки d_i , мас. %; d_i — размер ячейки сита, мм; D_{max} — максимальный размер зерна, мм.

При построении идеальной кривой предполагается, что частицы наполнителя имеют сферическую форму, что на практике обеспечить невозможно, поэтому на плотность упаковки частиц влияют форма зерен и шероховатость их поверхности. В публикации [7] при подборе оптимального гранулометрического состава наполнителя было предложено уравнение (2), которое учитывает влияние формы зерен, их взаимного сцепления, условий осуществления упаковки (показатель степени n), а также харак-

тера зерен заполнителя и типа бетона (коэффициент α):

$$A_i = [\alpha + (1 - \alpha) \left(\frac{d_i}{D_{\max}} \right)^n] \cdot 100. \quad (2)$$

При этом интервалы возможных значений показателя степени свободы n и коэффициента α находятся в следующих пределах: $n = 0,5 \div 0,9$, $0 < \alpha < 0,4$.

При разработке оптимального состава бетонной смеси на основе техногенного сырья для монтажа бровок электролизеров исследовали влияние огнеупорного заполнителя на качественные показатели жаростойкого бетона. Для изготовления опытных образцов использовали заполнитель двух зерновых составов: состава № 1 без фракционирования с размерами зерен менее 5 мм с непрерывной гранулометрией и состава № 2, полученного на основе идеальной кривой рассеивания по уравнению (2), с использованием трех фракций: 5–3, 3–1 и мельче 1 мм. С учетом ранее проведенных исследований приняли $n = 0,7$, $\alpha = 0,1$; содержание фракций составило, мас. %: 5–3 мм 27, 3–1 мм 33, мельче 1 мм 40 [9]. При определении зернового состава учитывали содержание шамотного порошка ПШТ фракции мельче 0,088 мм, которое составляло 15 мас. %. Гранулометрический состав заполнителей приведен в табл. 1. Полученные данные

Таблица 1. Гранулометрический состав огнеупорного заполнителя

Фракция, мм	Содержание фракции заполнителя (техногенное сырье + ПШТ), мас. %		Полный остаток на контрольных ситах по ГОСТ 20910–2019, мас. %
	без фракционирования	по идеальной кривой рассеивания	
>5,0	1,1	0,9	0–5
5–2,5	7,9	12,4	10–40
2,5–1,25	21	11,7	20–60
1,25–0,63	18,3	15,6	40–85
0,63–0,315	15,5	24,7	60–95
0,315–0,16	9,3	17,0	80–100
0,16–0,088	12,7	5,2	–
0,088–0,063	4,6	12,4	–
< 0,063	9,6	0,9	–

свидетельствуют о том, что зерновой состав обоих типов огнеупорного заполнителя соответствует требованиям ГОСТ 20910–2019 «Бетоны жаростойкие», предъявляемым к заполнителям для получения бетона.

При подборе оптимального состава жаростойкого бетона содержание ВКВС в смеси варьировали в пределах 15–25 мас. % с интервалом 5 мас. %, содержание огнеупорного заполнителя — в пределах 65–75 мас. %. Количество шлака в сырьевой смеси было постоянным и составляло 10 мас. %. Бетонные массы готовили путем предварительного смешивания сухих компонентов, последующего введения ВКВС и перемешивания сырьевой смеси до получения однородной массы с помощью электродрели. Далее из полученной смеси на лабораторном вибростоле при частоте вибрации 40 колебаний/с в разъемных металлических формах формовали образцы в виде кубов с ребром 50 и 100 мм. Предварительную сушку и твердение образцов осуществляли на воздухе при температуре окружающей среды 20–25 °С в течение 3 сут, затем образцы извлекали из форм и сушили при 105 °С в течение 48 ч, после чего обжигали при 1000 °С.

Кажущуюся плотность, открытую пористость и предел прочности при сжатии образцов определяли в соответствии с ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Результаты исследований приведены в табл. 2–4.

Анализ полученных данных показал, что кажущаяся плотность образцов в зависимости от содержания в них вяжущего изменяется незначительно. Кажущаяся плотность образцов на основе заполнителя состава № 2 с идеальной гранулометрией выше (1,83–1,87 г/см³), чем у образцов на основе заполнителя состава № 1 с гранулометрией без фракционирования (1,58–1,64 г/см³). Открытая пористость и предел прочности при сжатии образцов (см. табл. 3, 4) существенно зависят от типа зернового состава заполнителя и температуры термообработки. Так, при 1000 °С у образцов на основе заполнителя гранулометрического состава № 2 отмечается сниже-

Таблица 2. Кажущаяся плотность образцов жаростойкого бетона

Гранулометрический состав заполнителя	Кажущаяся плотность образцов, г/см ³ , после термообработки					
	при 105 °С			при 1000 °С		
	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС
№ 1	1,64	1,62	1,58	1,68	1,66	1,62
№ 2	1,87	1,86	1,83	1,88	1,87	1,84

Таблица 3. Открытая пористость образцов жаростойкого бетона

Гранулометрический состав заполнителя	Открытая пористость образцов, %, после термообработки					
	при 105 °С			при 1000 °С		
	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС
№ 1	30,0	30,5	31,3	28,5	29,4	30,0
№ 2	28,8	26,6	27,5	20,2	19,6	18,9

Таблица 4. Предел прочности при сжатии образцов жаростойкого бетона

Гранулометрический состав заполнителя	Предел прочности при сжатии образцов, МПа, после термообработки								
	при 25 °С			при 105 °С			при 1000 °С		
	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС
№ 1	6,1	6,2	6,5	15,3	15,1	15,5	29,7	31,2	33,4
№ 2	7,4	8,1	8,6	24,0	27,2	29,8	34,3	37,6	39,1

ние открытой пористости от 26,6 (при 105 °С) до 18,9 %, что связано, по-видимому, с усадочными явлениями. При этом у образцов на основе заполнителя гранулометрического состава № 1 открытая пористость практически не зависит от температуры термообработки и находится в пределах 28,8–31,3 %.

У образцов на основе заполнителя с идеальной гранулометрией, термообработанных при 105 °С, наблюдается почти двукратное увеличение предела прочности при сжатии по сравнению с образцами на основе огнеупорного заполнителя без фракционирования (24–29,8 и 15,1–15,5 МПа соответственно). Максимальные значения предела прочности при сжатии образцов на основе обоих видов заполнителя достигаются при 1000 °С и составляют 33,4 и 39,1 МПа соответственно. Увеличение содержания вяжущего в смеси также способствует улучшению прочностных характеристик бетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что использование огнеупорного за-

полнителя на основе идеальной кривой рассеивания с применением корректирующих эмпирических коэффициентов ($n = 0,7$ и $\alpha = 0$) позволяет получить жаростойкие бетоны на основе техногенного сырья с более высокими физико-механическими показателями, чем при использовании заполнителя без фракционирования. С учетом того что жаростойкие бетоны подвергаются термообработке при первом пуске теплового агрегата и поэтому не требуют предварительной термообработки, предпочтительно использование составов с содержанием ВКВС в смеси 20 и 25 мас. %. Полученные жаростойкие бетоны после термообработки при 105 °С характеризуются следующими показателями: кажущаяся плотность 1,83–1,87 г/см³, открытая пористость 26,6–28,8 %, предел прочности при сжатии 24–29,8 МПа.

Таким образом, жаростойкий бетон на основе техногенного сырья может быть рекомендован для монтажа бровок алюминиевых электролизеров вместо традиционных материалов, что позволит снизить затраты на производство первичного алюминия.

Библиографический список

1. **Галевский, Г. В.** *Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация : уч. пособие для вузов / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразутдинов.* — М. : Наука, 2008. — 529 с.
2. **Пингин, В. В.** *Высокоамперные технологии РУСАЛа — 8 лет динамичного развития / В. В. Пингин, А. В. Завадяк, Г. В. Архипов [и др.] // 2-й международный конгресс «Цветные металлы-2010».* — Красноярск : Версо, 2010. — С. 442–456.
3. *Официальный сайт компании ОАО «Русал».* — Режим доступа: <http://www.rusal.ru/>.
4. **Борисоглебский, Ю. В.** *Металлургия алюминия / Ю. В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин [и др.].* — Новосибирск : Наука, 2000. — 438 с.
5. **Гладких, И. В.** *Оценка качества техногенного сырья Кузбасса для производства огнеупорных и теплоизоляционных материалов / И. В. Гладких // Экология и промышленность России.* — 2016. — Т. 20, № 7. — С. 13–17.
6. **Пивинский, Ю. Е.** *Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
7. **Кащеев, И. Д.** *Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
8. **Баженов, Ю. М.** *Технология бетона / Ю. М. Баженов.* — М. : Высшая школа, 1986. — 456 с.
9. **Гладких, И. В.** *Влияние гранулометрического состава огнеупорного заполнителя из техногенного сырья на свойства жаростойкого бетона / И. В. Гладких // Труды Нижегородского гос. техн. ун-та имени Р. Е. Алексеева / НГТУ имени Р. Е. Алексеева.* — 2015. — № 4 (111). — С. 159–164. ■

Получено 16.11.21
© И. В. Гладких, 2022 г.