

К. Т. Н. С. Р. Замятин, В. Е. Гельфенбейн, Ю. Л. Журавлёв, О. Л. Бабакова

ЗАО «Опытный завод огнеупоров», г. Верхняя Пышма, Россия

УДК 666.762.1:666.974.2].001.8

## ХРОМИСТЫЙ ГЕКСААЛЮМИНАТКАЛЬЦИЕВЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ И БЕТОНЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Разработан объемопостоянный высокоглиноземистый бонитовый заполнитель на основе обожженного шлака, образующегося при производстве металлического хрома. Содержание гексаалюмината кальция  $\text{CaO}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  при обжиге шлака при различных температурах увеличивается от 55–60 до 70 % (обжиг при 1450 °С) и до 90 % (обжиг при 1650 °С). Разработаны составы низкоцементных бетонов на основе хромистого бонитового заполнителя.

**Ключевые слова:** хромистый бонит, огнеупорный заполнитель, фазовый состав, термомеханические характеристики, низкоцементный бетон.

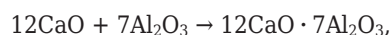
**П**роблема получения качественных отечественных высокоглиноземистых заполнителей для огнеупорных бетонов является актуальной в связи с отсутствием для их изготовления необходимых сырьевых материалов (бокситов, андалузитов). Цены на высокоглиноземистое сырье на мировом рынке в последние годы резко повысились [1].

Задача заключается в разработке альтернативного высокоглиноземистого сырья, не зависящего от поставки китайского сырья.

Фирмами «Алматис ГмбХ», Германия, и «Алматис Инк.», США, разработан [2] и изучен [3] синтетический огнеупорный заполнитель гексаалюминатного состава. Содержание  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  в нем составляет от 40 до 90 %; другие минеральные фазы представлены корундом ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и низкоглиноземистыми алюминатами кальция ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Заполнитель характеризуется высокой плотностью, которая достигает 90 % от теоретической плотности  $\text{CA}_6$ , и открытой пористостью 5–15 %. Синтетический заполнитель известен как бонит и обладает рядом уникальных свойств, таких как высокая огнеупорность, низкая растворимость в железосодержащем шлаке, повышенная стабильность в восстановительной атмосфере (например, в СО), высокая химическая устойчивость в щелочной среде, низкая смачиваемость расплавами как черных, так и цветных металлов. Благодаря сочетанию этих показателей бонит перспективен для использования в алюминиевой, цементной, нефтехимической отраслях промышленности, а также в черной металлургии.

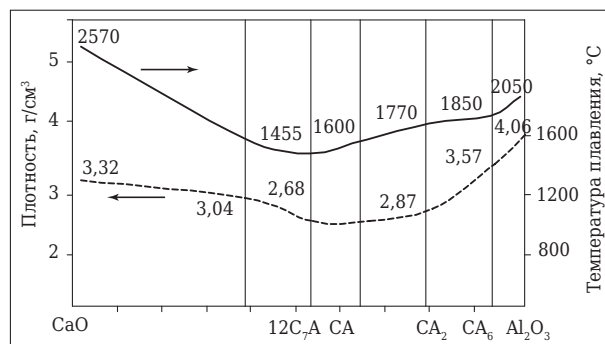
Технология получения спеченного бонитового заполнителя основана на формовании брикетов из чистых тонкомолотых исходных материалов, последующем их спекании при высокой

температуре и дроблении до необходимого зернового состава. При нагревании исходной шихты в соответствии с диаграммой состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  последовательно образуются следующие минералы с увеличением объема [4] в связи с изменением их плотности (рис. 1):



Следует отметить, что получить гомогенный по фазовому составу бонитовый заполнитель плавлением не представляется возможным из-за перитектического поведения гексаалюмината кальция [3]. При охлаждении расплава при взаимодействии корунда с жидкой фазой помимо гексаалюмината кальция кристаллизуются также высокоосновные алюминаты кальция, препятствующие получению в бетонах стабильной структуры при их службе.

Широкое использование бонитовых бетонов сдерживается высокой стоимостью бонитового заполнителя и достаточно сложной технологи-



**Рис. 1.** Температура плавления (—) и плотность (---) алюминатов кальция

Таблица 1. Состав шлаков производства металлического хрома

| Состав                                                                                  | Шлаки                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
|                                                                                         | текущего производства | отвальные |
| Химический, мас. %:                                                                     |                       |           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                          | 81,3                  | 80,1      |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                          | 9,5                   | 8,4       |
| SiO <sub>2</sub>                                                                        | 0,1                   | 0,1       |
| CaO                                                                                     | 7,5                   | 9,7       |
| MgO                                                                                     | 1,0                   | 1,1       |
| FeO                                                                                     | 0,7                   | 0,5       |
| Фазовый, %:                                                                             |                       |           |
| (Al, Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                    | 30—33                 | 15—20     |
| CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> O·12Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 55—60                 | 65—70     |
| CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                     | 3—4                   | 4—5       |
| CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                      | —                     | —         |
| 12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                   | 3—4                   | 2—3       |
| шпинель MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                              | 3—4                   | 2—3       |
| металлический хром                                                                      | 1—2                   | 1—2       |

ей его получения. Авторами настоящей статьи изучен алюминаткальциевый наполнитель, полученный из шлаков, образующихся при производстве металлического хрома, и известный как плавленный глиноземистый продукт марки ПГ-75 (ТУ 14-141-41—99) компании ОАО «Ключевский завод ферросплавов». Глиноземистый продукт ПГ-75, полученный из шлаков текущего производства и отвальных шлаков, при относительно постоянном содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (81—83 %) отличается нестабильностью фазового состава (табл. 1) [5]: содержание в нем хромистого гексаалюмината кальция CaO·6(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет от 55 до 70 %, хромистого корунда (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15—33 %, шпинели Mg((Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2—4 %, низкоглиноземистых алюминатов кальция 5—9 %, в том числе диалюмината кальция CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3—5 % и майенита 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2—4 %, металлического хрома 1—2 % [5]. Основу шлака составляет хромистый СА<sub>6</sub>, иначе СА<sub>6</sub> с изоморфной примесью трехвалентного

оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, называемый хромистым бонитом. Этот минерал аналогично СА<sub>6</sub> имеет гексагональную сингонию и характеризуется совершенной спайностью по четырем плоскостям, благодаря чему обладает наивысшей алюмофобностью, устойчивостью к другим металлическим расплавам, к восстановительной и щелочной средам, имеет низкую теплопроводность при высокой термостойкости.

Были отобраны три пробы шлака в виде кусков различной текстуры размерами 50—60 мм и исследованы после нагревания при 1450 и 1650 °С. Результаты исследования приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что шлак производства металлического хрома отличается не только фазовым составом, но и неоднородностью показателей: кажущаяся плотность отдельных проб изменяется от 3,0 до 4,3 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость — от 7,2 до 19,7 %; встречаются как плотные, так и разрыхленные структурные разновидности. При нагревании шлака при 1450 °С

Таблица 2. Изменение свойств шлака при нагревании

| Проба                                | Кажущаяся плотность*, г/см <sup>3</sup> | Открытая пористость*, % | Изменение массы*, % | Усадка по осям, %  |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| <i>Шлак исходный</i>                 |                                         |                         |                     |                    |
| 1                                    | 3,00                                    | 7,20                    | —                   | —                  |
| 2                                    | 3,00                                    | 19,70                   | —                   | —                  |
| 3                                    | 4,30 (3,40)                             | 13,00 (13,30)           | —                   | —                  |
| <i>Шлак после обжига при 1450 °С</i> |                                         |                         |                     |                    |
| 1                                    | 2,76                                    | 24,20                   | —5,60               | От +2,10 до +0,20  |
| 2                                    | 2,80                                    | 24,00                   | —0,08               | От +13,60 до +0,10 |
| 3                                    | 2,88 (2,81)                             | 20,00 (23,00)           | —0,90 (—2,19)       | От +4,60 до —2,05  |
| <i>Шлак после обжига при 1650 °С</i> |                                         |                         |                     |                    |
| 1                                    | 2,65                                    | 26,00                   | —3,50               | От +0,60 до —0,60  |
| 3                                    | 2,90 (2,78)                             | 17,00 (21,50)           | —0,50 (—2,00)       | От —0,02 до —0,30  |

\* В скобках указаны средние значения.

Таблица 3. Составы бонитовых низкоцементных бетонов

| Компонент                                                       | Содержание компонента, мас. %, в составе |                        |                  |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------|------------------|
|                                                                 | бонитовом                                | бонитокарбидкремниевом | бонитошпинельном |
| Заполнитель на основе $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ | 70                                       | 55                     | 54               |
| Шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$                | —                                        | —                      | 16               |
| Карбид кремния $\text{SiC}$                                     | —                                        | 15                     | —                |
| Тонкомолотый глиноземистый материал                             | 20                                       | 20                     | 20               |
| Цемент (75 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ )                          | 10                                       | 10                     | 10               |
| Дефлокулянт (сверх 100 %)                                       | 0,15                                     | 0,15                   | 0,15             |
| Вода (сверх 100 %)                                              | 6,0                                      | 9,7                    | 5,1              |

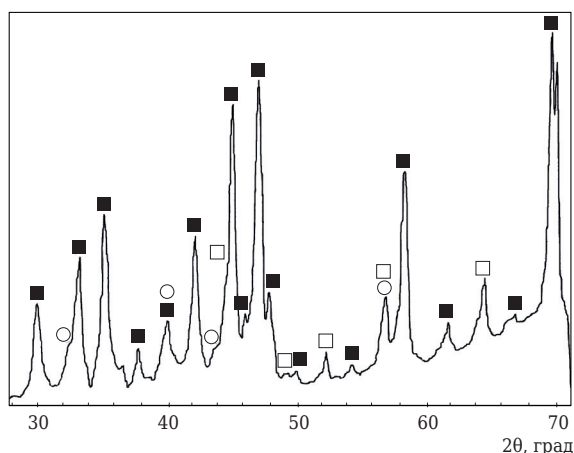
Таблица 4. Свойства бонитовых низкоцементных бетонов

| Показатели                                                                   | Состав                                   |                        |                  |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------|------------------|
|                                                                              | бонитовый                                | бонитокарбидкремниевый | бонитошпинельный |
| Массовая доля (на прокаленное вещество), %:                                  |                                          |                        |                  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                                                      | 80                                       | 65                     | 74               |
| $\text{CaO}$                                                                 | 8,5                                      | 8,5                    | 8,5              |
| Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> :                                     |                                          |                        |                  |
| при 350 °С                                                                   | 2,96                                     | 2,47                   | 3,16             |
| при 1000 °С                                                                  | 2,88                                     | 2,36                   | 3,13             |
| при 1650 °С                                                                  | 2,86                                     | —                      | 3,13             |
| Открытая пористость, %:                                                      |                                          |                        |                  |
| при 350 °С                                                                   | 17,8                                     | 29                     | 15,4             |
| при 1000 °С                                                                  | 18,0                                     | 35                     | 15,5             |
| при 1650 °С                                                                  | 21,4                                     | —                      | 15,8             |
| Предел прочности при сжатии, МПа:                                            |                                          |                        |                  |
| при 350 °С                                                                   | 80                                       | 42                     | 98               |
| при 1000 °С                                                                  | 90                                       | 40                     | 124              |
| при 1650 °С                                                                  | 100                                      | —                      | 132              |
| Изменения линейных размеров, %:                                              |                                          |                        |                  |
| при 350 °С                                                                   | —                                        | —0,3                   | —0,08            |
| при 1000 °С                                                                  | —                                        | —0,1                   | +0,30            |
| при 1650 °С                                                                  | +0,5                                     | —                      | —0,60            |
| Температура деформации под нагрузкой $t_{0,6 \text{ p}}$ , °С                | 1650                                     | 1650                   | 1650             |
| Средняя скорость ползучести $\varepsilon_{t \text{ 25-15}}$ , мм/ч           | 0,1                                      | —                      | —                |
| Термостойкость (950 °С — воздух), %, при потере $\sigma_{\text{изг}}$ после: |                                          |                        |                  |
| 5 теплосмен                                                                  | 62,3                                     | —                      | —                |
| 10 теплосмен                                                                 | 56,7                                     | —                      | —                |
| Теплопроводность, Вт/(м·К)                                                   | На 30 % меньше, чем у корундового бетона | —                      | —                |

низкоглиноземистые алюминаты кальция пере-кристаллизуются в бонит, общее содержание которого увеличивается до 70 %. При этом шлак разрыхляется, его кажущаяся плотность снижается с 3,40 до 2,81 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость увеличивается с 13,3 до 23,0 %, рост отдельных разновидностей шлака достигает 13,6 %. Увеличение объема и разрыхление структуры при нагревании связано с кристаллизацией алюминатов кальция низкой плотности из исходных материалов большей плотности (см. рис. 1). Температура плавления различных алюминатов кальция определяется содержанием в них  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При нагревании до 1650 °С проис-

ходит преимущественно спекание, сопровождающееся уплотнением, усадкой и образованием стабильной микропористой структуры. Содержание  $\text{CaO} \cdot 6(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  увеличивается до 90 % (рис. 2).

Разработана технология получения плотного хромистого бонитового заполнителя путем обжига высокоглиноземистого шлака алюмотермического производства металлического хрома при 1500—1750 °С [6]. Полученный материал содержит минеральные фазы в следующем отношении, мас. %: хромистый гексаалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot 6(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  86,0—94,0, хромистый корунд  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  1,5—10,0, шпин-



**Рис. 2.** Фрагмент дифрактограммы плавленного глиноземистого продукта марки ПГ-75, нагретого при 1650 °С: ■ —  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ; □ —  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ○ —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

нель  $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$  2,0—4,0, диалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1—0,5. Объемопостоянство полученного заполнителя позволяет использовать его в огнеупорных бетонах при более высоких температурах; при этом исключается неравномерный рост отдельных слоев при нагревании бетона.

Разработана технология низкоцементных бетонов с использованием плотного хромистого бонитового заполнителя. Составы и свойства низкоцементных бетонов с использованием бонитового заполнителя и глиноземистой связки приведены в табл. 3 и 4. Бетоны на основе хромистого бонитового заполнителя отличаются объемопостоянством и высокими физико-керамическими показателями (см. табл. 4).

Использование хромистого бонитового заполнителя целесообразно для изготовления низкоцементных бонитовых бетонов на глиноземистой связке, с которой бонит хорошо сочетается без ухудшения огневых свойств даже при значительном колебании содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Попытки использования шлака для производства алюмосиликатных огнеупоров (системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—SiO}_2$ ) приводят к резкому ухудшению их деформативных свойств [8]. Низкоцементные бетоны на основе хромистого бонитового заполнителя находят широкое применение в различных тепловых агрегатах и устройствах. Бетоны успешно испытаны в футеровке дна сталеразливочных ковшей, используются для изготовления гнездовых блоков, горелочных камней, в печах для переработки нефтешламов и др.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан хромистый бонитовый заполнитель для огнеупорных бетонов. После обжига

шлака производства металлического хрома при 1650 °С количество гексаалюмината кальция  $\text{CaO} \cdot 6(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$  в шлаке увеличивается с 55—70 до 90 %. При этом перекристаллизация низкоглиноземистых алюминатов кальция в бонит происходит с разрыхлением структуры и последующим уплотнением. Полученный объемопостоянный заполнитель успешно используется для получения высокоглиноземистых низкоцементных бетонов.

## Библиографический список

1. **Амтхауэр, К.** Новые европейские клинкерные заполнители с содержанием 96 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / К. Амтхауэр, А. Бур, М. Шнабель [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 12. — С. 12—18.
2. **Пат. 1178023 ЕП, МПК С04В 35/44; С04В 35/66.** Высокоплотный огнеупорный материал, содержащий гексаалюминат кальция / Гнаук В., Берг К., Бур А.; опубл. 06.02.02.
3. **Бюхель, Г.** Бонит — новый сырьевой материал, предлагающий новые возможности в производстве огнеупоров / Г. Бюхель, А. Бур, Д. Гириш, Р. Рэчел // Новые огнеупоры. — 2006. — № 7. — С. 66—72.
4. **Перепелицын, В. А.** Огнеупоры на основе гексаалюмината кальция / В. А. Перепелицын, Н. М. Пермикина // Вестник УГТУ. — 2000. — № 1. — С. 84.
5. **Перепелицын, В. А.** Техногенная сокровищница Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. Г. Игнатенко // Минеральное сырье Урала. — 2007. — № 4 (12). — С. 24—28.
6. **Пат. 2401820 Российская Федерация, МПК С1, С04В 35/44 (2006.01).** Огнеупорный заполнитель на основе хромистого гексаалюмината кальция и способа получения / Замятин С. Р., Гельфенбейн В. Е., Журавлёв Ю. Л., Матвеева О. Л.; заявл. 22.06.09; опубл. 20.10.10, Бюл. № 29.
7. **Пат. 2437862 Российская Федерация, МПК С1, С04В 35/66, С04В 28/06, С04В 11/20 (2006/11).** Огнеупорная бетонная смесь (варианты) / Замятин С. Р., Гельфенбейн В. Е., Журавлёв Ю. Л., Бабакова О. Л.; заявл. 13.01.11; опубл. 27.11.11, Бюл. № 36.
8. **Босьякова, Н. А.** Изучение возможности применения высокоглиноземистых шлаков в производстве огнеупоров / Н. А. Босьякова, Э. В. Степанова, Е. В. Мурашко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 9. — С. 14—16.
9. **Bosyakova, N. A.** A study of the potential for the use of high-alumina slag in the production of refractories / N. A. Bosyakova, E. V. Stepanova, E. V. Murashko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 289—291. ■

Получено 22.04.13

© С. Р. Замятин, В. Е. Гельфенбейн, Ю. Л. Журавлёв, О. Л. Бабакова, 2013 г.