

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

БОНИТОВЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ БЕТОН

Представлены технология изготовления бонитового (гексаалюминатного) теплоизоляционного заполнителя на основе высокоглиноземистого материала (носителя-катализатора после службы) и высокоглиноземистого цемента, а также свойства заполнителя и теплоизоляционных бетонов с его использованием. Бетоны отличаются повышенными прочностью и деформативностью, низкой теплопроводностью, малой усадкой до 1450 °С и могут быть рекомендованы для высокотемпературной теплоизоляции.

Ключевые слова: теплоизоляционный бетон, бонитовый заполнитель, высокотемпературная изоляция.

Применение теплоизоляционных огнеупоров рационально в отношении экономии топлива, электроэнергии, уменьшения материалоёмкости и увеличения производительности тепловых агрегатов [1]. Выпускаемые промышленностью теплоизоляционные огнеупоры пористостью выше 45 % имеют низкий предел прочности при сжатии (2,5–5,0 МПа) и высокую теплопроводность при 800–1000 °С, что не позволяет использовать их в рабочем слое футеровки печей. Низкая прочность связана с концентрацией напряжений крупными порами, высокая теплопроводность — с пропускной способностью крупнопористых структур к тепловому излучению [2]. Теплопроводность изделий с крупными порами выше, чем у изделий с мелкими порами, при одинаковой общей пористости. Термостойкость мелкопористых огнеупоров выше из-за образования микротрещиноватой структуры при нагревании. Кладка плотных огнеупоров в сочетании с теплоизоляционными недостаточно эффективна из-за повышенной газопроницаемости футеровки и, как следствие, высокой температуры между слоями. При разработке технологии теплоизоляционных огнеупорных изделий и бетонов следует стремиться к получению мелкопористых структур, обеспечивающих повышение их прочности, термостойкости и уменьшение теплопроводности.

В процессе кристаллизации гексаалюмината кальция $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ из высокоосновных алюминатов ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) структура огнеупора разрыхляется [3], при этом образуется микропористая структура с размерами пор преимущественно 1–10 мкм [4]. На этом основана технология получения микропористого теплоизоляционного заполнителя марки SLA-92 и теплоизоляционных огнеупорных бетонов на его основе в качестве альтернативы огнеупорным волокнистым материалам [5, 6]. Теплоизоляционные бетоны на основе заполнителя SLA-92 отличаются долговременной температурной стабильностью до 1500 °С, низкой теплопроводностью (0,4 Вт/(м·К)), высокой термостойкостью, возможностью применения в области высокотемпературной теплоизоляции. Вместе с тем сложная технология получения теплоизоляционного сырьевого материала [6] и высокая рыночная цена заполнителя SLA-92 препятствуют его широкому применению.

Авторы настоящей статьи разработали менее затратную технологию получения гексаалюминатного микропористого теплоизоляционного заполнителя марки ЗГАТ-85 [8] и теплоизоляционных бетонов на его основе. В качестве исходных материалов использовали глиноземистые сферы (носители-катализаторы после службы) и высокоглиноземистый цемент. Глиноземистые сферы имеют следующие показатели: огнеупорность не ниже 1770 °С, массовая доля, %: Al_2O_3 96,8, SiO_2 0,24, Fe_2O_3 0,35, $\Delta m_{\text{прк}}$ 4,9, размер гранул 2–10 мм, насыпная масса 0,82 г/см³, усадка при 1650 °С 10–12 %, фазовый состав — $k\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Глиноземистые сферы размалывали в вибромельнице до получения материала со следующим распределением частиц, %: $< D_{60 \text{ мкм}}$ 92,42, $< D_{10 \text{ мкм}}$ 65,74, $< D_{5 \text{ мкм}}$ 37,75, $< D_{1 \text{ мкм}}$ 0,20. В качестве кальцийсодержащего компо-

✉
О. Л. Бабакова
E-mail: babakova@e1.ru

Таблица 1. Показатели образцов после нагревания

Температура, °С / выдержка, ч	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Усадка, %
150 / 2	1,35	57	10,0	0,7
1000 / 2	1,31	65	14,0	2,4
1200 / 2	1,28	71	5,8	2,8
1300 / 2	1,28	70	9,0	3,0
1450 / 2	1,31	65	11,4	3,7

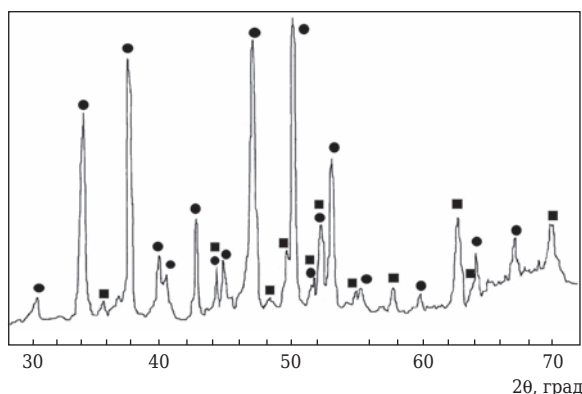


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы бонитового теплоизоляционного заполнителя, нагретого при 1450 °С: ● — $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (содержание в пробе > 90 %); ■ — $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

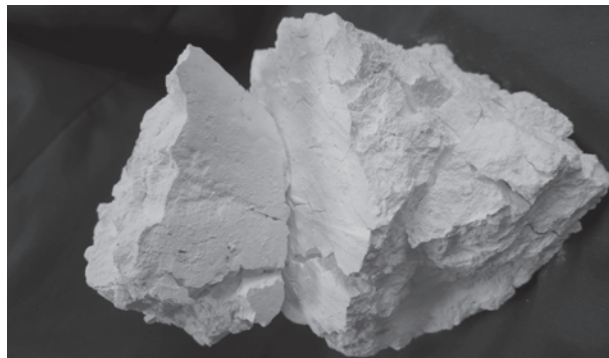


Рис. 2. Фрагмент бонитового брикета после обжига

нента использовали цемент марки Secar-71 со следующими показателями: огнеупорность 1590–1620 °С, массовая доля, %: Al_2O_3 68,7–70,5, CaO 28,5–30,5, SiO_2 0,2–0,6, Fe_2O_3 0,1–0,3, плотность 2,90–3,05 г/см³, минеральный состав: CA , CA_2 (основные фазы), C_{12}A_7 , A_α (вторичные фазы), дисперсность цемента, %: $< D_{90 \text{ мкм}}$ 40–60, $< D_{50 \text{ мкм}}$ 10–20, $< D_{10 \text{ мкм}}$ < 10.

Тонкомолотый порошок глиноземистых сфер и высокоглиноземистый цемент смешивали в стехиометрическом соотношении, обеспечивающем получение гексаалюмината кальция $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Смесь увлажняли до получения однородной массы. Из полученной массы заливали образцы, которые после твердения нагревали в интервале 150–1450 °С. Ос-

новные показатели образцов после нагревания приведены в табл. 1. С повышением температуры до 1300 °С кажущаяся плотность образцов уменьшается, а пористость увеличивается, и образцы непрерывно дают усадку. При 1450 °С кажущаяся плотность повышается, а пористость снижается. Изменение свойств связано с двумя протекающими процессами: 1 — со спеканием и усадкой пористой глиноземистой составляющей, 2 — с кристаллизацией и ростом новообразований (CA_2 , CA_6) с меньшей плотностью. Максимальная пористость (70–71 %) и минимальная кажущаяся плотность образцов соответствуют температуре 1200–1300 °С. Фрагмент рентгенограммы образца заполнителя, обожженного при 1450 °С, показан на рис. 1.

Отработана технология промышленного изготовления теплоизоляционного гексаалюминатного заполнителя марки ЗГАТ-85. Из тонкомолотой смеси, затворенной водой, формовали брикеты. Испытали несколько способов формования брикетов: накаткой, виброформованием и заливкой. Наиболее технологичным оказался способ заливки массы в формы. После твердения брикеты без сушки навалом загружали в газокамерную печь и обжигали при 1450 °С. Полученные брикеты (рис. 2) дробили и рассеивали на фракции 6–3, 3–1 и мельче 1 мм. Основные показатели заполнителя марки ЗГАТ-85 приведены ниже:

Огнеупорность, °С, не ниже	1770
Массовая доля, %:	
Al_2O_3 , не менее	85
Fe_2O_3 , не более	0,5
Содержание $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, %, не менее	90
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,3
Насыпная масса (3–1 мм), г/см ³	1,2
Пористость, %	65
Усадка при 1450 °С, %, не более	0,5
Теплопроводность, Вт/(м · К)	0,5

С использованием заполнителя ЗГАТ-85 разработаны три марки теплоизоляционного бетона: низкоцементный марки ББТ-80нц, среднецементный вибрированный марки ББТ-80вц и литой (торкрет-масса) марки ББТ-80вц-л. Показатели теплоизоляционных бетонов приведены в табл. 2. В процессе нагрева-

Таблица 2. Характеристика теплоизоляционных бетонов

Показатели	Норма для марки		
	ББТ-80нц	ББТ-80вц	ББТ-80вц-л
Массовая доля, %:			
Al ₂ O ₃ , не менее	80	80	80
Fe ₂ O ₃ , не более	0,5	0,5	0,5
Фазовый состав (расчетный), %:			
CA ₆	63	68	68
CA ₂	12	20	20
CA	5	12	12
A _α	20	—	—
Пористость, %, при температуре, °С:			
350	53,5	—	—
1000	58	70	73
1200	—	71	74,5
1300	—	—	74
1450	52	68	69,4
Кажущаяся плотность, г/см ³ , при температуре, °С:			
350	1,70	—	—
1000	1,68	1,26	1,13
1200	—	1,30	1,11
1300	—	—	1,12
1450	1,73	1,34	1,21
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С:			
350	13	—	—
1000	20	—	1,1
1200	—	8,0	2,1
1300	—	—	2,5
1450	27	9,4	6
Усадка при 1450 °С, %	0,5	0,9	2,9
Температура деформации под нагрузкой t _{0,6p} , °С	1600	—	—
Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре (средней), °С:			
350 (186)	0,52	0,53	0,39
600 (311)	0,45	0,35	0,28
1000 (511)	0,40	0,29	0,22

ния бетонных теплоизоляционных образцов под нагрузкой при взаимодействии высокоосновных алюминатов кальция цемента с остаточным корундом происходит рост образцов начиная с 1100 °С (рис.3), связанный с кристаллизацией вначале CA₂, а затем CA₆. Это подтверждается также кривой роста образ-

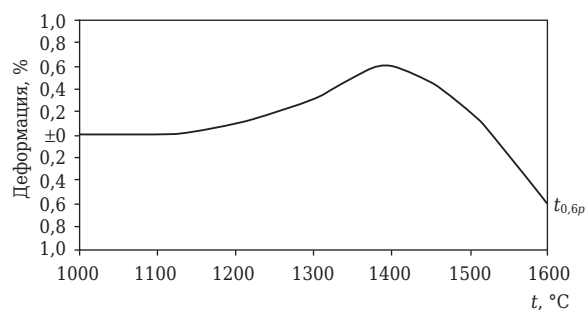


Рис. 3. Кривая деформации под нагрузкой бетона марки ББТ-80нц

цов в этом температурном интервале (рис. 4). Практически до температуры начала деформации под нагрузкой образуется стабильная безусадочная структура бетона. Из приведенных данных следует, что теплоизоляционные бетоны на основе заполнителя ЗГАТ-85 имеют достаточно высокую прочность по сравнению со

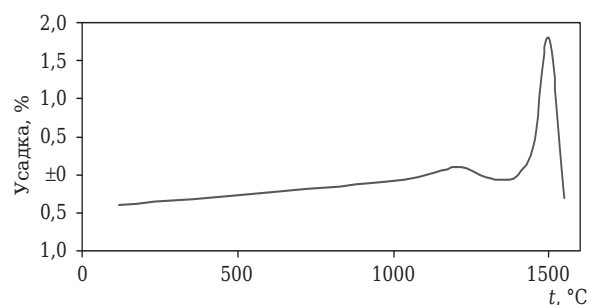


Рис. 4. Изменение объема теплоизоляционного бетона ББТ-80нц при нагревании

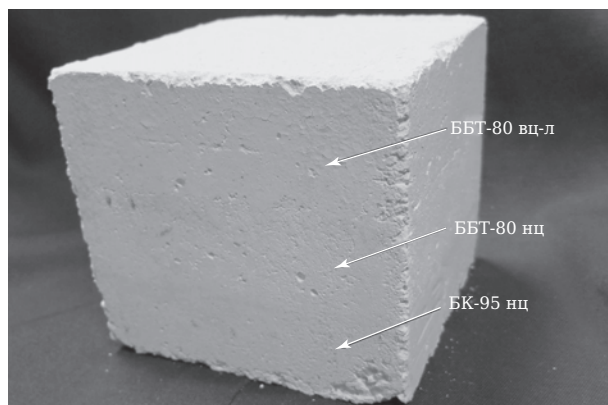


Рис. 5. Образец трехслойного бетона после термообработки на 1000 °С

стандартными теплоизоляционными огнеупорами, низкую теплопроводность при повышенных температурах и высокую деформативную устойчивость. Теплоизоляционные бетоны гексаалюминатного состава различной плотности имеют одинаковое линейное термическое расширение, идентичное с корундовыми бетонами (0,9–1,1 %), что позволяет использовать их при изготовлении многослойных изделий и футеровок с корундом и плотным бонитом без образования трещин между слоями при нагревании. На рис. 5 показан образец трехслойного бетона после термообработки при 1000 °С.

Бонитовые теплоизоляционные бетоны успешно использованы в различных тепловых агрегатах и могут быть рекомендованы для высокотемпературной изоляции, например в контрольных футеровках сталеразливочных ковшей и промежуточных ковшей, в стенах и сводах термических печей, подинах туннельных вагонеток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология изготовления бонитового теплоизоляционного заполнителя на основе высокоглиноземистого материала (носителя-катализатора после службы) и высокоглиноземистого цемента. Теплоизоляционные бетоны на основе бонитового заполнителя и гидравлических вяжущих обладают высокими прочностью, деформативными свойствами и низкой теплопроводностью. Бетоны могут быть рекомендованы к использованию для высокотемпературной изоляции.

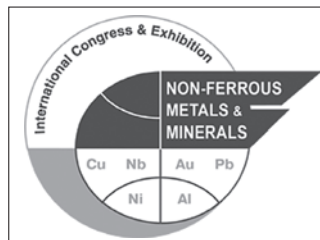
Библиографический список

1. **Лурье, М. А.** Легковесные огнеупоры в промышленных печах / М. А. Лурье, В. П. Гончаренко. — М. : Металлургия, 1974. — 240 с.
2. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1972. — 215 с.
3. **Перепелицын, В. А.** Огнеупоры на основе гексаалюмината кальция / В. А. Перепелицын, Н. М. Пермикина // Материалы научно-технической конференции «Физикохимия и технология оксидно-силикатных материалов». Вестник № 1. Научные школы УГТУ–УПИ. — Екатеринбург, 2000. — С. 82–86.
4. **Кокегай-Лоренц, Р.** Опыт промышленного применения микропористого теплоизоляционного материала марки SLA-92 из гексаалюмината кальция / Р. Кокегай-Лоренц, А. Бур, Р. П. Рейчер // Новые огнеупоры. — 2006. — № 3. — С. 27–33.
5. **Ван Гарсель, Д.** Новый теплоизоляционный сырьевой материал для высокотемпературного применения / Д. ван Гарсель, Т. Г. Шварзингер, Г. Роучка // 41-й Международный коллоквиум по огнеупорам, Аахен, сентябрь 1998. — С. 122–128.
6. **Van Garsel, D.** Long term high temperature stability of microporous calcium hexaluminate based insulating materials / D. van Garsel, A. Buhr, V. Gnauck. — Düsseldorf : Verlag Stahleisen GmbH. — 1999. — S. 181–186.
7. **Пат. WO 0030999 (A1), МПК C 04 B 35/101, C 04 B 35/66, C 04 B 38/00.** Insulating raw material for high temperature applications / Kriechbaum Gangolf W., van Garsel Doris, Wolfram Lingenberg, Gnauck Volker; заявл. 23.11.99; опубл. 02.06.00.
8. **Пат. 2433106 RU.** Способ получения теплоизоляционного гексаалюминаткальциевого материала / Замятин С. Р., Гельфенбейн В. Е., Журавлёв Ю. Л., Матвеева О. Л.; заявл. 11.01.10; опубл. 20.07.11, Бюл. № 20. ■

Получено 28.03.14

© С. Р. Замятин, В. Е. Гельфенбейн,
Ю. Л. Журавлёв, О. Л. Бабакова,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



VI международный конгресс и выставка «Цветные металлы-2014»

16–19 сентября 2014 г.

<http://nfmsib.ru/>

г. Красноярск, Россия