

Д. э. н. **В. М. Рывтин**¹, д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**² (✉),
к. т. н. **А. А. Пономаренко**², **С. И. Гильварг**¹

¹ ОАО «УК «РосСпецСплав-Группа МидЮрал», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.168.054.82.017

ФЕРРОХРОМОВЫЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИЕ ШЛАКИ — ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ. Часть 2. Применение феррохромовых шлаков в огнеупорах и металлургии*¹

Обобщены сведения и приведены результаты комплексных исследований феррохромовых алюминотермических шлаков, проводимых на протяжении нескольких десятилетий как отечественными специалистами, так и авторами статьи. Отражен опыт применения и рассмотрены перспективные направления использования феррохромового шлака.

Ключевые слова: феррохромовый алюминотермический шлак, техногенное сырье, самораспадающийся феррохромовый алюминотермический шлак (СФАШ).

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННОЙ ШПИНЕЛИ И ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Главной ценностью самораспадающегося феррохромового алюминотермического шлака (СФАШ) является легированная хромосодержащая шпинель, относительная концентрация которой в крупной фракции составляет $88,0/18,2 = 4,8$, т. е. почти в 5 раз выше, чем в дисперсной части. Вторая по количеству фаза — шеннонит, наоборот, сконцентрирована в дисперсной составляющей; его относительная концентрация $53,1/6,1 = 8,7$. В этой же фракции сосредоточены мервинит и периклаз. Металлическая фаза находится преимущественно в крупной фракции.

Силикатные минералы имеют специфические индивидуальные физико-химические свойства: температуру плавления, плотность, ТКЛР, твердость, прочность, полиморфные превращения при изменении температуры и др. В связи с этим направления рециклинга феррохромового алюминотермического шлака определяются в первую очередь фазовым составом его силикатной составляющей. Присутствие высокоосновных силикатов и алюминатов кальция, обла-

дающих высокой гидравлической активностью, обуславливают повышенную величину pH (>8,5).

Безотходная технология утилизации СФАШ базируется на использовании комплекса физико-химических свойств и коммерческой стоимости входящих в его состав минералов. Физико-химические свойства минералов СФАШ приведены в табл. 1. Видно, что физические и химические свойства главных минеральных составляющих — шпинели, силикатов и алюминатов кальция существенно различаются, особенно показатели твердости и гидратационной активности. В связи с силикатной природой и многокомпонентностью химического состава СФАШ имеет относительно малую огнеупорность — 1530 °С в валовой пробе, что ограничивает его использование в качестве высокотемпературного сырьевого материала.

Наиболее ценные свойства (огнеупорные, абразивные, химические и др.) имеет шпинель. Плавная шпинель, являющаяся ценным высокоогнеупорным минералом ($T_{пл} = 2135$ °С), относится к числу важнейших исходных синтетических материалов для производства высокоустойчивых современных огнеупоров. По твердости шпинель заметно превосходит абразивный гранат и уступает только алмазу, карбиду кремния и корунду. Месторождения шпинели, пригодные для промышленной добычи, в природе отсутствуют. Традиционным промышленным способом получения плавной шпинели уже более 50 лет является плавление смеси магнезиаль-

*¹ Окончание. Часть 1 опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 10 за 2017 г.



В. А. Перепелицын
E-mail: pva-vostio@bk.ru

Таблица 1. Химический состав и главные свойства минералов феррохромового алюминотермического шлака

Минерал	Содержание оксида (теоретическое), мас. %					Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Твердость		Химические свойства
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃			по Моосу	абсолютная, 10 ² МПа	
Шпинель (MgO · Al ₂ O ₃)	–	28,4	71,6	–	–	2135	3,58	8,0	140–150	Инертна ко всем реагентам
Магнохромит (MgO · Cr ₂ O ₃)	–	20,8	–	–	79,2	2330	4,39	5,5–6,0	70–86	Нерастворим во всех кислотах
Шеннонит (γ-Ca ₂ SiO ₄)	65,2	–	–	34,8	–	2130	2,97	5,0–5,5	50–70	Гидратируется очень медленно
Периклаз	–	100	–	–	–	2826	3,58	5,5–6,0	75–88	Растворяется во всех кислотах
Майенит (12CaO · 7Al ₂ O ₃)	48,5	–	51,5	–	–	1455	2,68	4,0–4,5	40–45	Высокая скорость гидратации
Моноалюминат кальция (CaO · Al ₂ O ₃)	35,4	–	64,6	–	–	1610	2,94	5,0	55–60	Гидратируется быстро
Мервинит (3CaO · MgO · 2SiO ₂)	51,2	12,2	–	36,6	–	1575	3,34	5,0–5,5	50–70	Гидравлически инертен
Феррохром [Cr, Fe]	–	–	–	–	100	1650–1730	8,30	6,5–7,0	90–110	Химически инертен

ного сырья (каустического магнезита, брусита, спеченного периклаза, магнезии) и глинозема. Главный недостаток этого способа — высокая себестоимость производства, обусловленная как стоимостью сырьевых материалов, особенно технического глинозема, так и удельными затратами электроэнергии на плавку и последующую механическую переработку слитка или блока (дробление, измельчение). Стоимость плавленной шпинели отечественного производства превышает 30 тыс. руб./т.

Альтернативный и более дешевый способ получения плавленной шпинели предлагает использование в качестве исходного сырья плавленных техногенных шпинельсодержащих материалов, в частности СФАШ [1]. Извлечение шпинели из СФАШ осуществляется малоэнергоёмкими запатентованными способами [2]. В результате использования СФАШ и простейшей технологии себестоимость производства монокристаллической плавленной легированной шпинели снижается почти на два порядка. Кроме того, в отличие от традиционной синтетической плавленной шпинели, получаемой из смеси MgO и Al₂O₃, плавленная шпинель в СФАШ содержит в кристаллической решетке Cr₂O₃ в виде твердого раствора. Присутствие Cr₂O₃ в шпинели положительно влияет на коррозионную стойкость шпинельных огнеупоров при службе в агрессивных средах.

В связи с наличием высокоосновных алюминатов кальция (12CaO·7Al₂O₃ и CaO·Al₂O₃) СФАШ обладает вяжущими свойствами, является аналогом глиноземистого цемента, но с очень малыми сроками схватывания и твердения. Для регулирования сроков схватывания вяжущего рекомендуется использовать сухие суперпластификаторы С-3 или гиперпластификаторы на поликарбоксилатной основе, например Melflux М 1641, которые снижают нормальную густоту, увеличивают прочность цементного камня при

пропаривании, позволяют снизить тонкость помола вяжущего.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОХРОМОВОГО ШЛАКА В ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ АЛЮМИНИЯ

Алюминий относится к числу относительно легкоплавких цветных металлов. Температура его плавления 660 °С. В связи с этим температура в металлургических плавильных агрегатах (алюминиевые электролизеры, отражательные печи, миксеры и др.), как правило, составляет 800–900 °С. Для футеровки таких низкотемпературных тепловых агрегатов традиционно используют дешевые алюмосиликатные огнеупоры, чаще всего шамотные с содержанием Al₂O₃ 35–45 %. Однако имеющийся в этих изделиях кремнезем (50–60 %) интенсивно восстанавливается до кремния ($T_{пл} = 1420$ °С), что приводит к загрязнению алюминия кремнием. Получение чистых марок алюминия в печах, футерованных муллитокремнеземистыми огнеупорами, невозможно из-за алюминотермического восстановления кремнезема по реакции $4Al + 3SiO_2 = 3Si + 2Al_2O_3$. Аналогично происходит также восстановление примесных оксидов железа: $2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3$.

Теорией и практикой эксплуатации футеровки плавильных агрегатов алюминиевой отрасли установлено, что алюмофобными свойствами обладает ограниченное число доступных искусственных минералов (соединений): корунд, периклаз, шпинель MgAl₂O₄, бонит CaO·6Al₂O₃, β-глинозем Na₂O·(10–12)Al₂O₃, карбид кремния, барит, флюорит и некоторые другие силикаты и оксиды [3, 4]. Спеченные и особенно плавленные алюмофобные, но дефицитные высокоогнеупорные материалы системы MgO–Al₂O₃, широко применяемые в сталеплавильном производстве (температура службы 1500–1750 °С), использовать в пирометаллургии алюминия нецелесо-

образно, так как температура службы этих материалов в данном случае примерно в 2–3 раза ниже их огнеупорности.

Группой сотрудников Восточного института огнеупоров (ВостИО) и Всесоюзного института алюминиевой, магниевой и электродной промышленности (ВАМИ) в 1985 г. предложено в качестве дешевого футеровочного алюмофобного материала использовать феррохромовый алюмотермический шлак (ФАШ) производства Ключевского завода ферросплавов (КЗФ). Сырьевыми материалами при получении алюминия являются глинозем (82 %), фторсоли (11 %), анодная масса (7 %). В каждом из этих компонентов присутствует SiO_2 , который при электролизе переходит в металл в виде кремния. Установлено, что в расчете на 1 т из глинозема переходит 0,3 кг (0,03 %), из фторсолей 0,02 кг (0,002 %), из анодной массы 0,32 кг (0,032 %) кремния. После электролиза содержание кремния увеличивается на 0,011–0,016 %, а в товарной продукции на 0,02–0,03 % больше, чем в алюминии-сырце. Наибольшее количество кремния переходит из алюмосиликатных материалов футеровки ковшей и печей-миксеров. Футеровка печных агрегатов выполняется из штучного шамота с содержанием кремния от 55 до 72 %. Пористость

шамота обеспечивает развитый контакт огнеупора с металлом, что приводит к потере металла и загрязнению расплава кремнием.

Результаты обследования промышленных печных агрегатов при разливке технического алюминия различных марок показали, что увеличение примеси кремния зависит от температуры расплава и длительности его контакта с футеровкой. При этом высокая температура (800–900 °С) и длительная выдержка металла в печи приводят к росту содержания кремния до 0,01–0,03 %. Для снижения содержания кремния в алюминии на внутреннюю поверхность печного агрегата наносят слои пастообразной обмазки, состоящей из смеси молотого шлака безуглеродистого феррохрома и различных функциональных добавок. Были разработаны и испытаны в лабораторных и промышленных условиях два состава обмазки. Обмазка 1 имела простой вещественный состав: ФАШ и увлажнитель, в качестве которого использовали водно-спиртовую барду (в. с. б.) плотностью 1,25 г/см³ в количестве 1–3 %, обмазка 2 содержала помимо ФАШ и в. с. б. добавку огнеупорной глины и глиноземистого цемента. Химический состав исходных компонентов, вещественный состав и некоторые свойства обмазок приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Химический состав компонентов для изготовления обмазки

Компонент	Метод определения состава	Содержание оксида, мас. %							
		Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO
Шлак от производства безуглеродистого феррохрома	По данным КЗФ	50–60	17–25	0,8–2,0	0,5–2,0	10–20	–	6–8	Не опр.
	Рентгеноспектральный, ВАМИ	56,90	21,60	1,62	0,42	16,90	0,31	4,85	» »
	Химический, ВАМИ	53,50	19,10	1,21	0,57	16,90	–	4,40	» »
Цемент глиноземистый (ГОСТ 969)	» »	31,40	33,20	6,60	3,40	1,80	3,20	0,07	0,05
Глина марки ПШКА (ТУ 8-90–74)	» »	32,40	0,33	49,40	3,10	0,56	1,80	0,02	0,01
Обмазка для футеровки шамотного тигля	Рентгеноспектральный, ВАМИ	49,90	14,90	10,10	1,40	12,10	0,79	0,22	0,04
	Химический, ВАМИ	44,86	–	7,95	1,25	–	–	3,80	–

Таблица 3. Состав и свойства смесей для обмазок 1 и 2

Смесь шихт	Содержание, %		Содержание, %, в шлаке фракции, мм					Предел прочности при сжатии, МПа	Огнеупорность, °С
	огнеупорная глина	глиноземистый цемент ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	<0,1	0,1–0,3	0,3–0,4	0,4–1,0	>2,0		
1*1	–	–	100	–	–	–	–	1,00	1500
2	–	–	–	100	–	–	–	0,80	1500
3	–	–	–	–	100	–	–	Не опр.	1500
4	–	55	45	–	–	–	–	4,14	1670 (глина), 1500 (шлак)
5	–	55	–	45	–	–	–	2,00	
6*2	15	5	80	–	–	–	–	21,0	
7*2	15	5	–	–	80,0	–	–	6,70	1670 (глина), 1500 (шлак)
8*2	15	5	20	10	10	20	20	3,63	1400 (глина), 1500 (шлак)
9	20	–	80	–	–	–	–	1,80	1500 (шлак)

*1 Для обмазки 1.

*2 Для обмазки 2; остальные смеси (2–5 и 9) имели более низкие показатели.

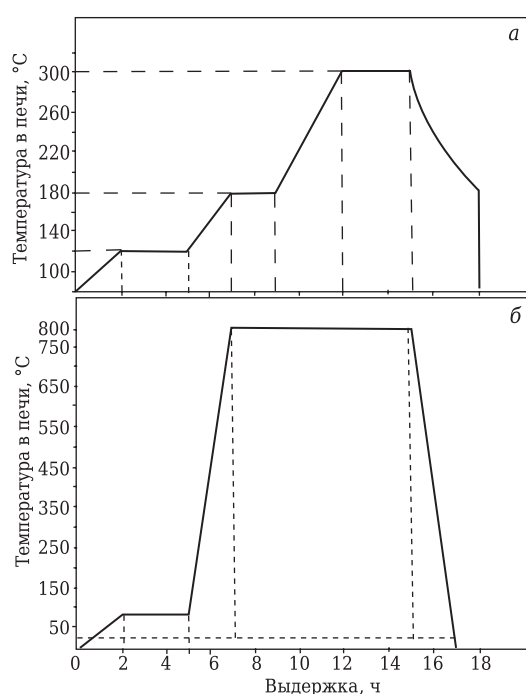
Для лабораторных испытаний обмазки 1 шлак измельчали до мелкой фракции (160–200 мкм), разбавляли в. с. б. плотностью 1,25 г/см³ и полученную жидкотекучую массу наносили на поверхность тигля. Затем тигель сушили и обжигали по режимам, показанным на рисунке. Плавку проводили на алюминии марки А-7 при температуре металла 800 °С, выдержке 2 и 4 ч. Результаты анализа металла на примеси приведены в табл. 4.

Твердение раствора и бетонов с использованием шлака феррохрома должно проходить в воздушно-сухих условиях при температуре 16–18 °С. При эксплуатации конструктивных элементов, изготовленных с использованием шлака феррохрома, должна быть исключена фильтра-

ция влаги через цементный камень. Эксплуатация конструктивных элементов, изготовленных с использованием шлака феррохрома, в водонасыщенном состоянии может привести к значительному снижению прочности бетона.

После извлечения шпинели феррохромовый шлак может использоваться для формования мелких блоков при строительстве каменных зданий. Небольшие сроки схватывания могут позволить использовать безопалубочное формование блоков, а быстрый набор прочности дает возможность получать готовую продукцию в течение суток. При твердении блоков не требуется тепловая обработка, что также сделает производство экономичным. В связи с тем, что в настоящее время требуются стеновые мелкие блоки с низкой теплопроводностью, необходимо в качестве заполнителя использовать вспученные пенополистирольные гранулы. СФАШ обладает вяжущими свойствами, что позволяет использовать его в качестве заменителя глиноземистого цемента. После извлечения шпинели силикатно-алюминатная составляющая шлака является многофункциональным минеральным сырьем для применения в качестве пигмента (стекло, цветные цементы, глазури и др.), компонента силикатного кирпича, буровых растворов, отвердителя жидкостеклянных смесей в литейном производстве, строительных растворов, нейтрализаторов кислых стоков, наполнителя резины и пластмасс, чистящих средств и другой продукции.

На основании изучения вещественного и химического составов, микроструктуры и свойств минералов СФАШ производства КЗФ разработана принципиально новая технология получения плавленной легированной шпинели $Mg(Al,Cr)_2O_4$. Шлак крупностью 120–150 мм дробили и измельчали до фракции мельче 0,1 мм (см. табл. 3), затем добавляли глину марки ПШКА и глиноземистый цемент. Полученную смесь тщательно перемешивали, добавляли водно-спиртовую барду плотностью 1,25 г/см³ и наносили ее на внутреннюю поверхность тигля. Тигель с обмазкой подвергали сушке и обжигу по общепринятым режимам (см. рисунок). В обожженный тигель загружали алюминий различных марок и плавил. Режим плавки в основном оставался постоянным, т. е. температура металла примерно 800 °С. Такой режим обоснован тем, что при 800 °С и выше резко возрастает интенсивность перехода кремния из футеровки в металл. Одна плавка продолжалась с 5-ч выдержкой металла в печи для выявления зависимости прироста кремния от длительности пребывания металла в миксере. Две плавки проведены для определения стойкости огнеупорной массы к воздействию теплосмен. Результаты анализа алюминия марок А-999, А-8 и А-7 до и после плавки показали, что



Режимы сушки (а) и обжига (б) тигля со шлаковой обмазкой

Таблица 4. Изменение химического состава алюминия марки А-7 при испытании обмазки 1

Номер опыта	Вещественный состав обмазки, %	Метод анализа*	Состав металла, %		
			Fe	Si	Cr
1	78 % шлака (160 мкм), 22 % в. с. б.	Р	0,071	0,153	0,0010
		Р	0,070	0,177	0,0010
2	То же	Р	0,066	0,151	0,0020
		С	0,065	0,150	0,0020
3	39 % шлака (160 мкм), 39 % шлака (200 мкм), 22 % в. с. б.	Р	0,070	0,150	0,0030
		С	0,070	0,155	0,0015
4	То же	Р	0,073	0,148	0,0020
		С	0,070	0,155	0,0017
5	78 % шлака (160 мкм), 22 % в. с. б.	Р	0,071	0,159	0,0020
		С	0,070	0,155	0,0015
6	То же	Р	0,071	0,168	0,0030
		С	0,070	0,158	0,0011

* Р — рентгеноспектральный; С — спектральный.

металл практически не загрязняется примесями (табл. 5). После проведения серии опытов повреждений в обмазке не обнаружено и тигли пригодны к дальнейшей эксплуатации. Обмазка 1 за время проведения опытов, как и обмазка 2, осталась неповрежденной. Если тигли или печь подвергались предварительному обжигу, то оба состава обмазки можно использовать для работы без повторных сушки и обжига.

На основании экспериментальных исследований, выполненных в ВАМИ и ВостИО, установлено, что использование ФАШ в пирометаллургии алюминия не только обеспечивает достаточную износостойчивость огнеупорного покрытия плавильных агрегатов, но и позволяет устранить загрязнение чистых марок металла примесями, особенно кремнием, железом и марганцем. Следовательно, монокремнеземистый ФАШ может заменить синтетический корунд и шпинель в производстве чистого алюминия и сплавов на его основе. Экономическая целесообразность широкого использования ФАШ в футеровках и покрытиях взамен дорогих и дефицитных «чистых» синтезированных высокоогнеупорных материалов определяется тем, что стоимость последних как минимум на порядок больше.

АЛЮМОФОБНАЯ ОГНЕУПОРНАЯ МАССА

В 80-х годах прошлого столетия ВостИО была поставлена задача разработки малозатратной технологии производства огнеупоров для тепловых агрегатов цветной металлургии. С этой целью сотрудники специализированной лаборатории огнеупоров проанализировали структуру себестоимости традиционных магнезиальношпинелидных изделий, применяемых также и в цветной металлургии, несмотря на значительно более низкий эксплуатационный температурный уровень в пирометаллургии алюминия, меди, цинка и других цветных металлов. Было установлено, что более 80 % затрат приходится на стоимость исходных сырьевых материалов и высокотемпературный

обжиг изделий. На основании этого в качестве приоритетных направлений были выбраны три: максимальное использование техногенного минерального сырья, безобжиговая технология и производство неформованных огнеупоров (огнеупорных смесей, масс, композиций) [5].

При выборе техногенного сырья предпочтение было отдано плавленным материалам: доменным, сталеплавильным и ферросплавным шлакам. Однако все перечисленные шлаки, имеющие силикатную минеральную основу, оказались непригодными для пирометаллургии легких металлов в связи с интенсивным коррозионным (химическим) износом вследствие металлотермического восстановления кремнезема до элементарного кремния по реакции $2Me + SiO_2 \rightarrow Si + 2MeO$. Аналогичная окислительно-восстановительная реакция происходит также на контакте расплавленного алюминия с футеровкой из динаса и шамота: $4Al + 3SiO_2 \rightarrow 3Si + 2Al_2O_3$.

В отличие от всех силикатных шлаков алюминотермические шлаки имеют практически бескремнистый алюминатный (глиноземистый) вещественный состав, не реагируют с металлическим алюминием и сплавами на его основе, т. е. обладают наибольшей алюмофобностью среди всех техногенных материалов (кроме лома периклазовых, корундовых и шпинельных изделий). Безобжиговая технология сухих смесей, особенно для низкотемпературной службы, всегда предусматривает введение в состав огнеупорной массы легкоплавких спекающих добавок, наличие которых способствует формированию керамической структуры и в то же время не оказывает отрицательного влияния на качество выплавляемого металла.

В качестве техногенного сырья выбран шлак безуглеродистого феррохрома следующего химического состава, %: Al_2O_3 55–60, MgO 9–18, CaO 12–18, SiO_2 1,0–1,5, Cr_2O_3 2,5–3,1, FeO 0,2–0,8. Минеральный состав шлака, %: шпинель $Mg(Al,Cr)_2O_4$ 40–70, майенит $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 12–20, алюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$ 15–20. В

Таблица 5. Изменение химического состава алюминия при взаимодействии с обмазкой 2 на основе шлака безуглеродистого феррохрома

№ п/п	Марка металла	Состав металла, %							
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Cr	Mg	Mn
1	A-999:								
	до плавки	–	0,004	0,001	0,002	–	0,002	0,001	0,015
	после плавки	0,001	0,004	0,002	0,002	–	0,003	0,001	0,014
		0,006	0,0035	0,002	0,002	–	0,002	0,005	0,004
		0,001	–	0,002	0,002	0,001	0,004	0,002	0,004
		0,002	0,003	0,001	0,002	0,004	0,001	0,004	0,004
		0,004	0,003	0,001	0,002	–	–	0,005	0,004
2	A-8:								
	до плавки	0,120	0,100	0,010	0,040	0,020	–	–	–
	после плавки	–	0,002	0,001	0,001	–	0,002	0,002	0,002
3	A-7:								
	до плавки	0,160	0,160	0,010	0,040	0,020	–	–	–
	после плавки	0,090	0,132	0,003	0,009	0,140	–	0,008	0,011

качестве интенсификаторов спекания использовали смесь борной кислоты и гидросиликата. Гидросиликат является одним из группы глинистых минералов: каолинит, монтмориллонит, монтсермит и др. Алюмофобная огнеупорная масса имеет следующий вещественный состав, мас. %: шлак безуглеродистого феррохрома 85–95, гидроалюминат 3–10, борная кислота 2–5 [5].

Огнеупорная масса обеспечивает оптимальный фазовый состав, описываемый системой $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. В этой системе существует ряд низкотемпературных эвтектик с температурой 740–960 °С. В связи с наличием легкоплавких эвтектик в интервале 750–1000 °С в массе образуется алюмоборосиликатный расплав, интенсифицирующий формирование плотной керамической структуры материала. Алюминатный состав и расплавлонепроницаемая структура предотвращают химическое взаимодействие и капиллярную пропитку массы расплавленным алюминием и сплавами на его основе. Наличие в огнеупорной массе гидроалюмосиликата в сочетании с борной кислотой дополнительно способствует формированию керамической структуры при умеренных температурах (650–750 °С) за счет реакций в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Определены физико-химические свойства огнеупорной массы. Предел прочности при сжатии после обжига при 800 °С 23–26 МПа, при 1000 °С 36–71 МПа. Линейные изменения (усадка) при 800 °С 0,10–0,36 %, при 1000 °С 0,15–0,24 %. Открытая пористость после обжига при 1000 °С 20–27 %. Термостойкость (1300 °С – воздух) 26–38 теплосмен. Определение устойчивости к расплавленному алюминию (марка А-7) выполнено статическим тигельным методом при максимальной температуре 800 °С и выдержке 3 ч. После испытаний тигли разрезали, определяли глубину пропитки и разъедания. Глубина пропитки оказалась незначительной (0,1–0,2 мм), коррозия практически отсутствовала.

Экспериментальные исследования показали, что данная огнеупорная масса может применяться в качестве набивной футеровки для плавильных агрегатов и транспортировки расплавленного алюминия.

ОГНЕУПОРНАЯ ТОРКРЕТ-МАССА

Для ремонта и механизированного изготовления монолитной футеровки ряда обжиговых тепловых агрегатов (например, наливной и набивной футеровки печей для обжига железорудных окатышей на горно-обогажительных комбинатах) широко применяют смеси различных заполнителей с высокоглиноземистыми и глиноземистыми цементами. Наиболее высокие показатели огнеупорности и окислостойкости имеет, безусловно, огнеупорная масса, представленная смесью полифракционного корундового запол-

нителя и высокоглиноземистого цемента. Однако в связи с высокой стоимостью и дефицитом исходных компонентов такая масса имеет ограниченное применение, особенно при эксплуатационной температуре ниже 1000 °С. В связи с этим наиболее широкое использование имеют огнеупорные массы с преимущественно алюмосиликатным заполнителем и кальцийалюминатным цементом (ГЦ или ВГЦ) [6].

В ВостИО разработана огнеупорная торкрет-масса, в которой заполнитель (фракция <5 мм) представлен шамотом марки ЗМКР по ТУ 14-8-145–75, а в качестве вяжущего компонента — отвалный шлак производства безуглеродистого феррохрома КЗФ, подвергнутый тонкому измельчению до удельной поверхности частиц не менее 0,4 м²/г. Вещественный состав огнеупорной массы, мас. %: шамот (Al_2O_3 33–80 мас. %) 60–85, шлак производства безуглеродистого феррохрома 15–40. Огнеупорная масса характеризуется следующими свойствами: термостойкость (1300 °С – воздух) 26–33 теплосмены, предел прочности при сжатии после обжига при 1300 °С 18,9–22,3 МПа, ТКЛР $3,8 \cdot 10^{-6}$ /град, усадка в интервале 100–1350 °С 0,5–0,8 %. В отличие от огнеупорной массы аналогичного применения с корундовым заполнителем, содержащим 81–86 % Al_2O_3 , разработанная торкрет-масса имеет почти в 2 раза меньший ТКЛР, что предопределяет повышение ее термостойкости почти в 10 раз. Снижение ТКЛР массы обусловлено образованием в составе керамической связки, формирующейся при нагревании массы, минерала кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, характеризующегося низким тепловым расширением ($2,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Высокотемпературный синтез кордиерита и частично других алюмосиликатов в результате взаимодействия шамота с тонкомолотым шлаком безуглеродистого феррохрома сопровождается положительным изменением объема, что в значительной степени компенсирует усадку и обеспечивает объемопостоянство материала.

Для получения торкрет-массы не требуются дорогие и дефицитные высокоглиноземистые и глиноземистые цементы.

КЕРАМИЧЕСКАЯ МАССА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТУПОРОВ

Группой авторов Самарской академии государственного и муниципального управления под руководством Е. С. Абдрахимовой разработана керамическая масса для получения кислотоупорных изделий, включающая небогатенный каолин (50–80 мас. %) и шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома (20–50 мас. %) [7]. Шлак феррохрома имеет следующий химический состав, мас. %: SiO_2 5,6, Al_2O_3 54,8, Fe_2O_3 1,85, CaO 13,8, MgO 14,7, Cr_2O_3 5,3, R_2O 2,3. Фазовый состав шлаков представлен алюминатами

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, а также алюмомагнезиальной хромсодержащей шпинелью. Огнеупорность шлаков 1580–1620 °С, температура деформации под нагрузкой 0,3 МПа: начало размягчения 1280–1300 °С, начало разрушения 1500–1550 °С.

В качестве глинистого компонента для производства кислотоупоров использовали каолиновую глину следующего состава, мас. %: каолинит 45–50, полевошпат 20–30, кварц 10–20, кальцит 2–4, оксиды железа 1–3, органические примеси (гумусовые вещества) 1,8–2,0. Усредненный химический состав необогащенного каолина, мас. %: SiO_2 69,8, Al_2O_3 16,38, Fe_2O_3 3,10, CaO 3,02, MgO 1,42, R_2O 0,20; $\Delta m_{\text{прк}}$ 5,08. По суммарному содержанию ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) необогащенный каолин относится к полукислым глинам с высоким содержанием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3\%$), по содержанию частиц размерами менее 0,005 мм 35–38 % — к грубодисперсному, по пластичности — к умеренно-пластичному (число пластичности 10–15), по чувствительности к сушке — к малочувствительному, по огнеупорности — к тугоплавкому (огнеупорность 1520–1550 °С), по спекаемости — к среднеспекающемуся с интервалом спекаемости 100–120 °С.

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Комплексная переработка феррохромового алюминотермического шлака / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. Г. Куталов, А. Ю. Колобов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 9. — С. 25–27.
2. **Пат. 2417201 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/443.** Плавный материал на основе магнезиальной шпинели и способ его получения / Перепелицын В. А., Куталов В. Г., Арзамасцев Н. Н., Рытвин В. М., Юмагулов М. Х., Гильварг С. И., Игнатенко В. Г.; заявитель и патентообладатель ООО «ВОСТИО-УРАЛ»; заявл. 26.01.09; опубл. 27.04.11, Бюл. № 22.
3. **Перепелицын, В. А.** Износостойчивость огнеупоров в пирометаллургии алюминия / В. А. Перепелицын, В. И. Сизов, В. М. Рытвин, В. Г. Игнатенко // Новые огнеупоры. — 2007. — № 9. — С. 15–19.
4. **Бюхель, Г.** Бонит — новый сырьевой материал, предлагающий новые возможности в производстве огнеупоров / Г. Бюхель, А. Бур, Д. Гириш, Р. П. Рэчер // Новые огнеупоры. — 2006. — № 7. — С. 66–73.

Керамическая масса имеет следующие физико-механические свойства: предел прочности при изгибе 54,5–70,2 МПа, морозостойкость 87–115 циклов, термостойкость 15–22 теплосмены, кислотостойкость 98,9–99,0 %.

Необогащенный каолин представляет собой механическую смесь гидроалюмосиликата — каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кварца SiO_2 , полевых шпатов и других минералов. При обжиге керамической массы происходит химическое взаимодействие минералов каолина с фазовыми составляющими феррохромового шлака с образованием кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, диопсида $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и алюмосиликатного стекла. В результате спекания формируется плотная и прочная микроструктура кислотоупорного изделия. Керамический кислотоупор отличается от серийных изделий аналогичного назначения более высокими термостойкостью и морозостойкостью вследствие повышенного содержания глинозема.

Таким образом, использование шлака безуглеродистого феррохрома улучшает важнейшие функциональные свойства кислотоупорного изделия, расширяет минерально-сырьевую базу керамического производства.

5. **А. с. 1578110 СССР, МКИ С 04 В 33/20.** Огнеупорная набивная масса / В. А. Перепелицын, В. Н. Тонков, В. И. Сизов, Е. Е. Грищенко; заявл. 22.08.88; опубл. 15.07.90, Бюл. № 26.
6. **А. с. 1079638 СССР, МКИ С 04 В 33/22.** Огнеупорная масса / И. Н. Сорокин, В. А. Перепелицын, Д. С. Рутман, А. Л. Попов, Л. В. Рейхардт, В. А. Гурьева, Н. Д. Юрьева, Н. И. Марьевич, В. Г. Афонин, Н. М. Гришин, В. В. Шаповал, В. К. Устинов; заявл. 15.12.82; опубл. 15.03.84, Бюл. № 10.
7. **Пат. 2430064 Российская Федерация, МПК С 04 В 13/138.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимова Е. С., Семенычев В. К., Абдрахимов В. З.; заявл. 15.03.10; опубл. 27.09.11, Бюл. № 27. ■

Получено 03.07.17

© В. М. Рытвин, В. А. Перепелицын,
А. А. Пономаренко, С. И. Гильварг, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IFEX 2018

14-я Международная выставка оборудования
и технологий для литейной промышленности

10–12 января 2018 г.

г. Ахмедабад, Индия

<http://www.ifexindia.com>