

НЕФОРМОВАННЫЕ ОГНЕУПОРЫ, ВЫПУСКАЕМЫЕ БОРОВИЧСКИМ КОМБИНАТОМ ОГНЕУПОРОВ.

© к.т.н. Мигаль В.П., к.т.н. Скурихин В.В., Булин В.В.

ВВЕДЕНИЕ.

Современные тенденции развития экономики предполагают радикальное снижение энергетических и тепловых потерь, материалоемкости продукции, рациональное и эффективное использование всех видов ресурсов. В производстве и применении огнеупоров эта задача, в значительной степени, решается за счет применения неформованных огнеупорных материалов [1]. Это связано с тем обстоятельством, что неформованные огнеупоры превосходят формованные огнеупоры по таким показателям, как затраты на производство, эффективность укладки, долговечность, безопасность, расход материалов и т.д. Доля неформованных огнеупоров в общем объеме производимых огнеупоров возрастает.

ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», являясь одним из крупнейших производителей огнеупорной продукции России, в основном, огнеупорных изделий, следуя этим тенденциям, наращивает производство неформованных огнеупорных материалов.

ТРАДИЦИОННЫЕ НЕФОРМОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Огнеупорные порошки, заполнители, мертели.

Это, в основном, алюмосиликатные материалы, используемые для выполнения кладки из огнеупорных шамотных и высокоглиноземистых изделий и её ремонта. Список этих материалов включает порошки огнеупорной глины марок ПГА и ПГБ и шамота марок ПШАМ и ПШБМ, шамотные заполнители марок ЗША и ЗШБ, алюмосиликатные пластифицированные мертели различных марок с содержанием Al_2O_3 от 28 до 90 %.

Сухие бетонные смеси и массы на высокоглиноземистом цементе.

Это массы и смеси для приготовления огнеупорных бетонов первого поколения с содержанием высокоглиноземистого цемента от 16 до 30 %. Некоторые из них были разработаны специально для отдельных металлургических агрегатов. Например, масса корундовая набивная марки МКН-94 использовалась в 80-х годах прошлого века для обмазки патрубков циркуляционного вакууматора НЛМК, а смеси марок СШБТ, СМКРБТ, СМКБТ, СКБТ были разработаны в середине 70-х годов и долгое время применялись на ОЭМК взамен импортных. Они и сейчас используются другими потребителями уже для других тепловых агрегатов и для изготовления огнеупорных бетонных изделий.

НОВЫЕ НЕФОРМОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Высокоглиноземистый цемент “СЕМВОР-73”

ОАО «БКО» выпускает высококачественный высокоглиноземистый цемент “СЕМВОР-73” по ТУ 14-194-215-97 с изм. 1 для изготовления огнеупорных средне-, низко- или ультранизкоцементных бетонов, укладываемых при помощи вибрации или саморастекающихся. Цемент широко используется ОАО «БКО» для собственных нужд при выпуске огнеупорных бетонов и бетонных изделий.

Цемент “СЕМВОР-73” представляет собой огнеупорное гидравлически твердеющее связующее на основе синтетических алюминатов кальция с содержанием оксида алюминия выше 73 % и огнеупорностью выше 1700 °С. Синтез алюминатов кальция

производится с применением высокочистых сырьевых компонентов, что обуславливает экстремально низкое содержание примесных компонентов (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические свойства высокоглиноземистого цемента “СЕМБОР-73”

Наименование показателей	Норматив ТУ 14-194- 215-97	Типичные Показатели	Метод испытаний
Массовая доля, % Al ₂ O ₃ , не менее Fe ₂ O ₃ не более SiO ₂ , не более CaO, не менее	73,0 0,5 0,8 22,0	75,47 0,16 0,14 23,7	ГОСТ 5382
Удельная поверхность, см ² /г, не менее	4500	5246	ГОСТ 310.2
Время схватывания, начало (не ранее), мин конец (не позднее), час	120 8	165 6 ч. 20 мин	ГОСТ 310.3
Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте 1 суток, не менее в возрасте 3 суток, не менее в возрасте 7 суток, не менее	- - 50,0	- - 56,4	ГОСТ 310.4
Огнеупорность, °С, не менее	1700	1750	ГОСТ 4069

Цемент “СЕМБОР-73” не содержит органических добавок (дисперганты, дефлокулянты и пр.), чтобы избежать риска возникновения нежелательных сочетаний в химическом составе с другими элементами.

Реологические свойства цемента, стабильность сроков схватывания и набора прочности являются производными от химического и фазового составов, стабильности технологического процесса его производства. Технологический процесс производства высокоглиноземистого цемента “СЕМБОР-73” и его контроль организованы в соответствии с требованиями международных стандартов системы менеджмента качества серии ИСО 9000, что обеспечивает стабильность и воспроизводимость свойств цемента.

Таблица 2 – Дополнительная информация по цементу “СЕМБОР-73”

Наименование показателя	Значение	Примечание
Фазовый состав	CaO·Al ₂ O ₃ , CaO·2 Al ₂ O ₃	сопутствующих вторичных фаз нет
Насыпная плотность, г/см ³	0,9-1,0	
Истинная плотность, г/см ³	2,9-3,0	ГОСТ 2409

Сравнение свойств высокоглиноземистого цемента “СЕМБОР-73” с его зарубежными и российскими аналогами приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнение физико-химических свойств цемента “СЕМБОР-73” и его аналогов.

Наименование показателей	Cembor-73	Цемент 1	Цемент 2	Цемент 3
Массовая доля, % Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ SiO ₂	75,47 0,16 0,14	71,41 0,11 0,011	69,90 0,096 0,022	71,63 0,35 0,12

CaO	23,7	28,2	29,6	27,6
Удельная поверхность, см ² /г	5246	4520	3910	3960
Время схватывания, мин, начало конец	2 ч. 45 мин 6 ч. 20 мин	2 ч. 10 мин 5 ч. 30 мин	4ч. 30 мин 9 ч. 20 мин	4 ч. 00 мин 11 ч. 10 мин.
Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте 1 суток в возрасте 3 суток в возрасте 7 суток	- - 56,4	41,7 54,0 54,8	38,5 58,1	36,2 53,7
Огнеупорность, °С,	1750	1620	1600	1670

Распределение частиц по размерам представлено на рис.1.

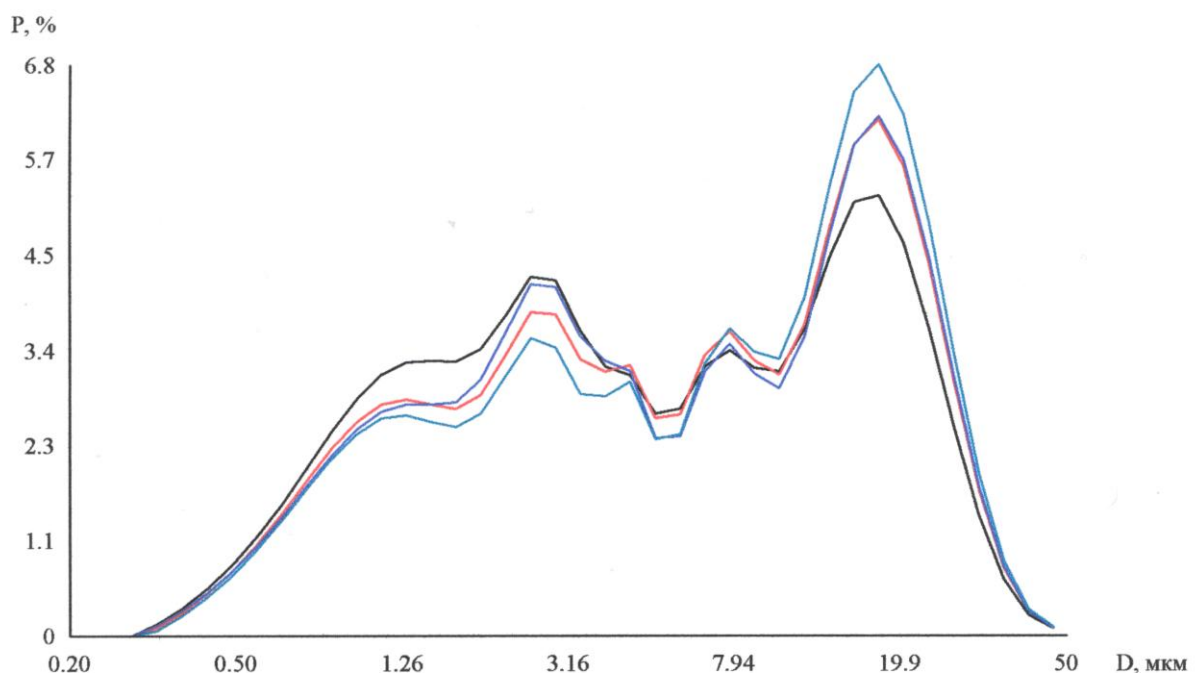


Рисунок 1 – Высокоглиноземистый цемент «Сембор-73». Распределение частиц по размерам.

Реактивный глинозем ГРТ

представляет собой готовый к использованию тонкодисперсный корундовый порошок, аналог реактивного глинозема, выпускаемого компанией “Almatis”. Это специально разработанный продукт, применение которого при изготовлении огнеупоров позволяет достичь следующих результатов:

- За счет высокой реакционной способности снизить температуру спекания и синтеза необходимых фаз при обжиге,
- Снизить количество воды затворения огнеупорных бетонов без ухудшения их реологических характеристик,
- При изготовлении огнеупорных низко- и ультранизкоцементных бетонов позволяет получить более плотную упаковку частиц и более плотную структуру материала, намного более устойчивую к воздействию агрессивных реагентов,
- За счет более плотной структуры улучшить физические и эксплуатационные характеристики бетонов и бетонных изделий, таких как

- Механическая прочность («холодная» и высокотемпературная),
- Абразивная устойчивость и пр.

Реактивный глинозем ГРТ – синтетический продукт и производится из высокочистого технического глинозема, что обуславливает экстремально низкое содержание примесных компонентов и фаз (таблица 3).

Таблица 4 – Физико-химические свойства реактивного глинозема ГРТ

Наименование показателей	Норматив ТУ 14-194-215-97	Типичные Показатели
Массовая доля, %		
Na ₂ O, не менее	0,35	0,19
Fe ₂ O ₃ не более	0,13	0,06
SiO ₂ , не более	0,08	0,02
Зерновой состав, мкм		
D ₅₀ [*]	2,5	1,44
D ₉₀ ^{**}	4,0-7,5	6,71
* 50 % частиц имеют размер менее указанного		
** 90 % частиц имеют размер менее указанного		

Распределение частиц по размерам реактивного глинозема ГРТ имеет бимодальный характер, что обеспечивает при его использовании наиболее плотную укладку.

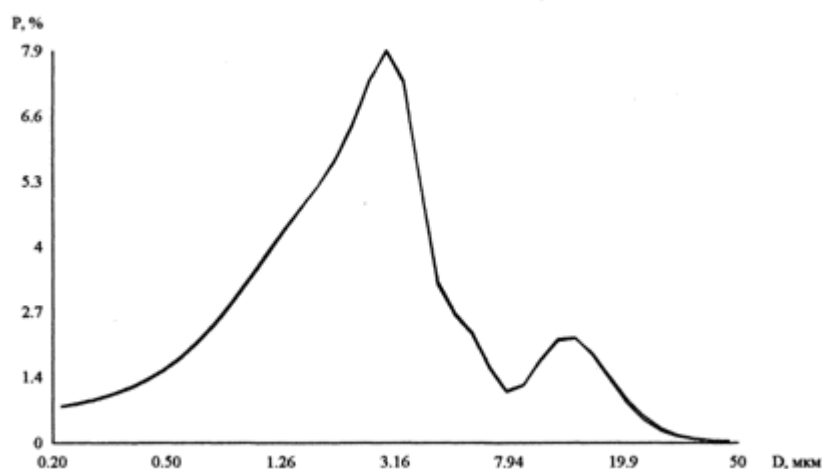


Рисунок 2 – Реактивный глинозем ГРТ. Распределение частиц по размерам.

Огнеупорные бетоны нового поколения для металлургии.

Сферы применения бетонов нового поколения постоянно расширяются, что связано с их повышенной прочностью как при низких, так и при высоких температурах, коррозионной стойкостью, температурой службы, термостойкостью.

Максимальной эффективности от применения неформованных огнеупоров можно добиться, используя только высококачественные материалы, создаваемые на основе чистого сырья с применением сложных и наукоемких технологий. Эти факторы определяют высокую стоимость качественных огнеупоров.

Исследовательским центром ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» разработаны и внедрены в производство ряд низкоцементных огнеупорных бетонных

смесей серий «Borcast», «BorAluCast», торкрет-масс, теплоизоляционных сухих смесей, которые успешно применяются как в черной, так и в цветной металлургии [2]. В зависимости от назначения огнеупорные смеси подразделяются на виброукладываемые и саморастекающиеся. Для повышения строительной прочности и термостойкости бетон может быть армирован стальной фиброй, как из обычной, так и из низкоуглеродистой стали.

Огнеупорные бетонные смеси серии Borcast.

Классификация неформованных огнеупоров по их химико-минеральному составу соответствует классификации традиционных огнеупоров в соответствии с ГОСТ 28874. Наибольшее практическое применение получили неформованные огнеупорные смеси корундового, муллитокорундового состава, муллитового и алюмосиликатного составов.

Огнеупорные бетонные смеси в зависимости от назначения подразделяются на группы:

Огнеупорные бетонные смеси марок Borcast 95WK, Borcast 96W, Borcast 96S используются в качестве монолитных футеровок сталеразливочных и промежуточных ковшей, дуговых сталеплавильных печей. **Тип связки:** Гидравлическая. **Способ укладки:** (W)-вибрация, (S)-саморастекание. **Основной сырьевой материал:** Корунд.

Огнеупорные бетонные смеси марок Borcast 80W, Borcast 80S, Borcast 70WT, Borcast 70ST используются для выполнения крышки стальной ковша и промковша, арматурного слоя и стенда разогрева сталеразливочного ковша, арматурного слоя и крышки промежуточного ковша, верхних блоков нагревательной печи, фурм для десульфурации чугуна и, как ремонтная масса арматурной футеровки стальной ковша. **Тип связки:** Гидравлическая. **Способ укладки:** (W)-вибрация, (S)-саморастекание. **Основной сырьевой материал:** Муллитокорундовый шамот, андалузит.

Огнеупорные бетонные смеси марок Borcast 65S, Borcast 55W, Borcast 50W используются для выполнения крышки стальной ковша и промковша, арматурного слоя и стенда разогрева сталеразливочного ковша, арматурного слоя и крышки промежуточного ковша, верхних блоков нагревательной печи, фурм для десульфурации чугуна и, как ремонтная масса арматурной футеровки стальной ковша. **Тип связки:** Гидравлическая. **Способ укладки:** (W)-вибрация, (S)-саморастекание. **Основной сырьевой материал:** Шамот.

Огнеупорные бетонные смеси марок Borcast 70SiC и Borcast 70SiC-2 разработаны в 2008 году и используются для футеровки днища заливочных ковшей и изготовления фурм для десульфурации чугуна. **Тип связки:** Гидравлическая. **Способ укладки:** вибрация. **Основной сырьевой материал:** Корунд, боксит.

Поскольку при использовании огнеупорных бетонных смеси могут возникать проблемы с сушкой футеровки, важнейшим элементом технологии футеровки бетонами любых металлургических агрегатов является процесс сушки и разогрева. Рекомендательный специалистами ОАО «БКО» режим сушки, обеспечивает максимально равномерное удаление влаги по всему объему футеровки и его несоблюдение приводит к растрескиванию материала, которое может носить взрывной характер. Разъяснению о важности проведения этих мероприятий уделяется особое внимание при работе с потребителями.

Огнеупорные бетонные смеси серии Borcast серийно поставляются на следующие металлургические предприятия: ОАО «Северсталь», РУП «БМЗ», ЗАО «МЗ Петросталь», ОАО «ОЭМК», ОАО «ВТЗ», ОАО «Буммаш».

Торкрет-массы марок Borgun-1, Borgun-2, Borgun-3.

При торкретировании металлургических тепловых агрегатов торкрет-массу специального состава регулярно наносят на защищаемую поверхность футеровки для предохранения ее от дальнейшего разрушения. Слой огнеупорной массы (торкрет-массы) воспринимает на себя тепловую нагрузку печи, защищает рабочую поверхность от

воздействия расплавов шлака, металла. При регулярном торкретировании огнеупорный слой выполняет функции огнеупорной кладки, кроме того, как огнеупорная кладка, он снижает температурный градиент в футеровке, вследствие чего уменьшается глубина пропитки кладки расплавами шлака и металла.

Торкрет-слой защищает швы кладки, забивает трещины, выбоины и отдельные участки разгара футеровки от дальнейшего разрушения. Поэтому наибольший интерес для ремонта способом торкретирования футеровки представляют сталеплавильные агрегаты, сталеразливочные ковши, промежуточные ковши.

Выбор материалов для торкрет-масс должен производиться с учетом следующих основных показателей: температурного режима работы агрегата; агрессивности воздействия торкрет-покрытия с поверхностью футеровки по основным физико-механическим свойствам в диапазоне рабочих температур.

К торкрет-массам, наносимым на поверхность арматурной футеровки, предъявляют следующие основные требования: торкрет-слой должен беспрепятственно проходить по шлангам торкрет-установки, характеризоваться объемным постоянством при эксплуатации, обладать достаточной адгезией к поверхности футеровки. Быть устойчивым к отслаиванию и растрескиванию в период сушки и разогрева ковша, обладать отсутствием спекаемости с арматурной футеровкой, обеспечивать легкое удаление остатков металла и шлака из ковша без разрушения арматурного слоя футеровки [1].

Основными составляющими торкрет-масс являются: огнеупорный наполнитель, химическая связка и комплекс добавок. Химическая связка вносит легкоплавкую составляющую, способствующую быстрому образованию керамической связи при нагреве. В качестве связки применяют силикаты натрия, сульфат магния, глиноземистый цемент и различные магнезиальные соли. Количество связующих в таких массах колеблется от 1 до 10%.

В исследовательском центре ОАО «БКО» разработан ряд комплексных функциональных добавок для торкрет-масс. Разработанный комплекс включает связующий компонент, ускоритель схватывания, диспергирующую составляющую, армирующую добавку и регулятор вязкости. Это позволит исключить глинистую составляющую в массах и диспергирующие добавки, при этом, не снизив адгезионные и прочностные свойства.

В последние годы наблюдается увеличение спроса на сталь с низким содержанием примесей. Поскольку промежуточный ковш является последней огнеупорной емкостью, в которой расплавленная сталь подвергается обработке перед разливкой, для рабочего слоя футеровки промежуточного ковша предпочтительно использовать огнеупорные материалы на основе MgO [2]. Разработанная торкрет-масса основного состава марки BORGUN 3 как раз и отвечает повышенным требованиям потребителей.

Торкрет-массы BORGUN-1, BORGUN-2. **Тип связки:** Химическая. **Способ нанесения:** Торкретирование. **Основной сырьевой материал:** Шамот

Торкрет-масса BORGUN-3. **Тип связки:** Химическая. **Способ нанесения:** Торкретирование. **Основной сырьевой материал:** Периклаз.

Огнеупорные бетонные смеси серии BorAluCast.

Алюминиевая промышленность является одной из наиболее динамично развивающейся отрасли металлургии, поскольку год от года потребность в алюминии в силу уникальности его свойств непрерывно возрастает.

Исследовательским центром ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» разработаны низкоцементные и ультранизкоцементные огнеупорные бетоны, предназначенные для футеровки агрегатов алюминиевого производства.

Использование научного подхода при подборе сырья (типа минерала и размера зерен), а также особые средства контроля производства, позволяют разработать

огнеупорные материалы, которые полностью соответствуют требованиям технического процесса в литейном отделении.

В расплаве алюминия всегда есть примеси (щелочные металлы и газы), и добавки (магний, стронций, цирконий и пр.) которые, с одной стороны, сами по себе являются коррозионными агентами, а с другой стороны, в силу своей активности, усиливают коррозионное действие алюминия.

При анализе физико-химических взаимодействий, следует учитывать не только термодинамическую вероятность взаимодействия, но и кинетический фактор, а также свойства огнеупорных материалов: пористость, вид пор, связующая фаза и пр.

В современных низкоцементных и ультранизкоцементных бетонах, используемых в плавильных агрегатах, открытая пористость не должна превышать 15-19 %. При низкой пористости огнеупорного материала проникновение металла в материал минимально, и, следовательно, огнеупор меньше реагирует с материалом. Кроме того большое значение имеет размер пор и равномерное их распределение. Известно, что устойчивость к воздействию расплава алюминия резко снижается, если основной (средний) размер пор превышает 0,5-1,0 микрон.

Использование несмачивающих добавок, соответствующих современным стандартам и законам об охране здоровья и экологической безопасности предотвращают проникновение и взаимодействие материала футеровки и расплава металла, что проверяется тестированием - выдержкой расплава алюминия в тигле в течение 48 часов при температуре 950°C.

На рисунке 3 представлены образцы после тестирования на взаимодействие с алюминием тигля из низкоцементного огнеупорного бетона серии BorAluCast муллитового состава. Данный вид бетона без использования несмачивающей добавки менее устойчив к воздействию расплава алюминия, чем с добавкой. На образцах с использованием добавки не обнаружено следов пропитки.



а)

б)

Рисунок 3. Смачивание расплавом алюминия бетона (а) без использования несмачивающей добавки, (б) с добавкой.

На рисунке 4 представлен тест на взаимодействие с алюминием тигля из низкоцементного огнеупорного бетона серии BorAluCast корундового состава с уплотненной структурой. Данный бетон устойчив к воздействию расплава алюминия без использования несмачивающей добавки за счет создания плотной матрицы огнеупора и использования заполнителя устойчивого к воздействию алюминия. Исследования с помощью ртутных порозиметров PASCAL – 140 и PASCAL – 240 показали, что во всех разработанных марках бетонов средний размер пор находится в пределах от 0,13 до 0,78 мкм, что является одним из важнейших параметров определяющих устойчивость к воздействию расплава алюминия. На образце не обнаружено следов пропитки, а металл после охлаждения и извлечения его из тигля не захватывал частиц огнеупора.



Рисунок 4. Смачивание расплавом алюминия бетона с уплотненной структурой без использования несмачивающей добавки.

Таким образом, получение прочного, несмачиваемого огнеупорного бетона с высоким содержанием оксида алюминия, обеспечивающего высокую стойкость к расплаву алюминия, возможно как за счет оптимизации структуры материала, снижения его пористости, уменьшения размера пор, так и использования добавок, снижающих его смачивание расплавом алюминия.

Физико-химические характеристики огнеупорных бетонов “VorAluCast” в сравнении с зарубежными аналогами приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Технические данные огнеупорных бетонов.

Наименование Показателя	VorAluCast (корундового состава)	VorAluCast (муллитового состава)	Аналогичная импортная продукция		
	без добавки	(с добавкой)	Plicast HyMOR 80Al	Pliral CM 85 B6	Pliral TL 90 B3 K
Массовая доля, %					
Al ₂ O ₃	97	63,8	80,0	85,0	91,0
Fe ₂ O ₃	0,21	0,72	-	0,1	0,1
CaO	1,2	1,21	4,6	4,0	1,9
BaSO ₄ в пределах	-	6-9	6,0	6,0	3,5
Предел прочности при сжатии после термообработки (1100°C), Н/мм ²	150	58,6	(800°C) 90	(1000°C) 50	(1000°C) 80
Открытая пористость, %	15,3	15,3	18,0	28,0	18,0
Каж. плотность после термообработки (1100°C), г/см ³	3,26	2,86	2,90	2,90	2,90
Термостойкость, (950°C-вода), теплосмен	50	50	-	-	-
Дополнительная усадка (рост), %	+0,2; +02;	+0,2; +0,1;	-	линейная усадка,%	
				0,8	0,8

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.

1. Неформованные огнеупоры: Справочное издание: В 2-х томах. Т. 1. Книга 1. Общие вопросы технологии / Ю.Е. Пивинский. – М.: Теплоэнергетик, 2003. – с. 14-20.
2. Новые нико- и ультранизкоцементные огнеупорные бетоны производства ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» для металлургии и стекольной промышленности/ Маргишвили А.П., Русакова Г.В., Гвоздева И.А., Алексеев П.А., Кузнецова О.С. // Новые огнеупоры. – 2008. – №3. – с. 121-126.
3. Новое поколение магнезиальных торкрет-масс ООО «Группа «Магнезит» / Илякин А.В., Баранов П.А., Поспелова Е.И., Амурзаков А.Н. // Новые огнеупоры. – 2008. - №7. – с. 17.