

Изобретение относится к огнеупорной промышленности, а именно к производству многообразных формованных или неформованных огнеупоров, преимущественно высокоглиноземистых, получаемых из огнеупорных керамобетонов с применением высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) и различных огнеупорных заполнителей. ВКВС на основе огнеупорных материалов обычно получают посредством их мокрого помола. В изобретении предложен способ получения огнеупорных изделий и масс с использованием ВКВС на основе обожженного боксита, в частности, с использованием смешанных ВКВС на основе обожженного боксита с добавками кварцевого стекла (плавленого кварца).

Предшествующий уровень техники

В настоящее время на основе ВКВС бокситов с добавками SiO_2 в значительных объемах производятся неформованные огнеупоры типа желобных виброналивных, набивных и торкретмасс, а также виброформованные крупногабаритные фасонные огнеупоры типа гнездовых блоков для сталеразливочных и промежуточных ковшей [1].

Известен "Способ изготовления масс для монолитных футеровок" по патенту РФ № 2153480 [2], включающий подготовку крупнозернистой составляющей и вяжущего в виде предварительно полученной высококонцентрированной суспензии огнеупорного компонента, их смешение, формование методом набивки, вибролитья или литья, отличающийся тем, что используют высококонцентрированную суспензию на основе боксита с влажностью 12-18% при содержании частиц до 5 мкм 20-40 мас.%, а в качестве заполнителя используют боксит или электрокорунд, дополнительно содержащий карбид кремния до 18 мас.% при следующем содержании компонентов по сухому веществу, мас.%:

Вяжущее	25-50
Заполнитель	50-75

В вяжущую суспензию могут вводиться пластифицирующие и спекающие добавки.

Известна "Высокоглиноземистая вяжущая суспензия" по патенту РФ № 2141459 [3], получаемая мокрым помолом, с содержанием частиц размером менее 5 мкм 20-35%, отличающаяся тем, что она содержит суспензию высокоглиноземистого материала с содержанием Al_2O_3 от 60 до 93%, влажностью 12-15% и дополнительно добавку суспензии высокодисперсного кварцевого стекла с содержанием частиц размером менее 5 мкм более 80% при следующем соотношении компонентов, мас.% на сухое вещество:

Высокоглиноземистый материал	70-95
Высокодисперсное кварцевое стекло	5-30

Известен также "Способ изготовления алюмосиликатных и корундовых огнеупорных изделий" по патенту РФ № 2153482 [4], принятый в качестве наиболее близкого аналога, включающий подготовку зернистой составляющей и тонкодисперсной связующей составляющей в виде предварительно полученной высококонцентрированной суспензии огнеупорного компонента, их смешение, прессование, сушку и обжиг, отличающийся тем, что используют пластифицированную высококонцентрированную суспензию с влажностью 12-20% при содержании в ней частиц до 5 мкм 20-50%, а смесь для прессования готовят при следующем соотношении компонентов по сухому веществу, мас.%:

Связующая составляющая	20-45
Зернистая составляющая	55-80

В связующую суспензию могут вводить пластифицирующие добавки огнеупорной глины в количестве 2-10%, высокодисперсного SiO_2 или Al_2O_3 в количестве 2-10 мас.% или комплексную добавку огнеупорной глины и SiO_2 в количестве 3-15 мас.%.

Методом прессования согласно патенту производятся различные изделия типа кирпичей для футеровки миксерозовов, сталеразливочных ковшей, стопорных трубок и т.д.

Основной недостаток технологии ВКВС, описанной в патентах [2, 3, 4], которые приняты нами в качестве аналогов, состоит в том, что мокрый помол осуществляют с 2-5 кратными догрузками материала (см., например, колонку 8 патента [2]).

Кроме того, согласно патентам [2, 3, 4] для введения в состав мелющей загрузки высокодисперсного SiO_2 используют слив производства кварцевой керамики, формируемой методом центробежного литья. Этот продукт, представляющий собой суспензию высокодисперсного кварцевого стекла (плавленого кварца), является отходом производства при центробежном формовании сталеразливочных огнеупоров и обычно имеет плотность 1,5-1,6 г/см³, влажность 30-35%, доля частиц диаметром менее 1 мкм составляет более 50%, доля частиц размером менее 5 мкм составляет более 80%, максимальный размер частиц 5-10 мкм. Этот продукт является специфическим и его объем даже в условиях Первоуральского динасового завода при нарастающем выпуске огнеупоров на основе ВКВС боксита оказался недостаточным. Специальное же получение подобного продукта оказывается исключительно дорогим и экономически нецелесообразным.

В отличие от одностадийной загрузки материала при мокром помоле, реализуемой в технологии кварцевой керамики [1], при получении ВКВС на основе боксита необходимость постадийного (порционного) введения боксита в мельницу согласно патентам [2, 3, 4] обусловлена высокой пористостью обычно используемого исходного материала (до 15-20%) на основе боксита. Поэтому начальные стадии измельчения вследствие впитывания большого объема жидкости в поры измельчаемых зерен могут протекать только при избытке воды в мельнице. Последующими же догрузками, вводимыми без добавки

воды, влажность суспензии доводилась до расчетной. Кроме повышенных трудозатрат недостаток такой технологии состоит в существенном увеличении продолжительности процесса и в его нестабильности.

Большинство материалов на основе ВКВС содержат пластифицирующие добавки огнеупорной глины. Недостаток известного способа их применения состоит в том, что в ВКВС боксита введение огнеупорной глины (1-4%) осуществляется в виде предварительно полученной суспензии на ее основе. С учетом того, что влажность последней составляет 40-50%, ее использование сопровождается нежелательным увеличением влажности как ВКВС, так и смесей на ее основе. Кроме того, для получения суспензий огнеупорной глины требуется специальная технологическая линия. Для устранения этого недостатка согласно патенту ([3], колонка 8) огнеупорная глина в состав виброналивных масс может вводиться в виде сухоизмельченного порошка на стадии смешения ВКВС с наполнителем в смесителе. Однако и этот метод характеризуется недостатком, состоящим в том, что глина вводится в гранулированном состоянии. Эти гранулы с размером 5-30 мкм состоят из тысяч и сотен тысяч частиц с основным размером 0,1-1 мкм. В связи с этим возникает проблема их диспергации и равномерного распределения в смеси, что приводит к необходимости избыточного введения глины и, в конечном итоге, к ухудшению свойств огнеупора.

Применительно к получению прессованных изделий на основе ВКВС боксита к недостаткам технологии следует отнести относительно высокую пористость прессовок, формуемых, прежде всего, на наиболее распространенных в промышленности огнеупоров винтовых фрикционных прессах. Для того, чтобы достичь значения пористости прессуемого материала на основе ВКВС боксита <18-20%, требуется увеличивать число ударов верхнего пуансона до 7-10. Вследствие этого существенно уменьшается производительность процесса.

Применительно к огнеупорным массам на основе ВКВС боксита, применяемых для монолитных футеровок (виброналивные, наливные и набивные бетоны), к недостаткам следует отнести недостаточную их устойчивость в шлаковом поясе (например, желобов доменных печей). Это обусловлено как достаточно высокими (18-22%) значениями пористости футеровок, так и значительным объемным содержанием (до 50-55%) матричной системы. Вследствие наличия в боксите значительного содержания легкоплавких примесей огнеупорность и химическая устойчивость матрицы уступают таковым для наполнителей на основе чистого электрокорунда. Одной из причин пониженной шлакоустойчивости желобных масс является недостаточное содержание в последних карбида кремния SiC. В соответствии с патентом [2] максимальное содержание последнего достигает 18 мас.%. Существенным недостатком виброналивных желобных масс на основе ВКВС боксита является их высокая рабочая влажность, которая согласно патенту ([2], колонка 9) находится в пределах 5,3-5,8%. Это приводит к увеличению продолжительности сушки монолитных футеровок, а также к повышенным значениям их пористости. Все изложенное во многом касается также и изготовления блоков и фасонных изделий.

Одним из недостатков указанных известных огнеупорных масс для монолитных футеровок или бетонных смесей для изготовления бетонных крупногабаритных блоков является относительно низкая их скорость структурообразования после формования и низкая механическая прочность после сушки.

Сущность изобретения

Технической задачей настоящего изобретения является создание такого способа изготовления формованных и неформованных огнеупорных материалов на основе ВКВС боксита, который позволил бы устранить рассмотренные выше недостатки, а именно

1. применение метода мокрого помола с одностадийной загрузкой материала взамен многостадийной;
2. применение добавок кварцевого стекла (плавленого кварца) в виде предварительно полученных суспензий кварцевого стекла средней дисперсности вместо дефицитного отхода производства в виде слива, представляющих собой высокодисперсные суспензии;
3. применение способа, позволяющего повысить плотность прессованного полуфабриката и увеличить производительность с использованием, в том числе, и маломощных прессов;
4. понижение пористости монолитных футеровок;
5. понижение рабочей влажности виброформованных монолитных футеровок;
6. повышение скорости структурообразования и механической прочности керамобетонов после сушки;
7. применение способа введения добавок огнеупорной глины, который обеспечил бы их эффективное диспергирование и не приводил бы к повышенной влажности ВКВС и формовочных систем;
8. повышение шлакоустойчивости желобных масс за счет введения добавок кремния и повышенного содержания в них карбида кремния.

Поставленная задача в способе изготовления огнеупоров, содержащих смешанные высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии ВКВС на основе боксита и кварцевого стекла, достигается тем, что способ включает получение смешанной ВКВС методом мокрого совместного помола плотноспеченного боксита с пористостью менее 5% и кварцевого стекла, которое вводят в виде предварительно полученной суспензии с содержанием частиц кварцевого стекла с размером менее 1 мкм 5-15 мас.%, менее 5 мкм - 30-60 мас.%; 5-100 мкм - остальное, при следующем соотношении компонентов

ВКВС по сухому веществу, мас. %:

Указанный боксит	88-92
Кварцевое стекло	8-12

стабилизацию полученной смешанной ВКВС, совмещение ВКВС с огнеупорным наполнителем, формование методами прессования, вибропрессования, набивки, литья или вибролитья с последующей сушкой и термообработкой.

Вводимая суспензия кварцевого стекла характеризуется плотностью 1,65-1,90 г/см³ и влажностью 12-28%.

Смешанная ВКВС на конечной стадии характеризуется плотностью 2,60-2,78 г/см³ при значении pH 8-8,8, содержанием частиц менее 5 мкм 40-60 мас. %.

На заключительной стадии мокрого помола в состав мелющей загрузки ВКВС могут дополнительно вводить добавку огнеупорной глины в количестве 1-4% от массы ВКВС по сухому веществу с последующим помолом на протяжении 5-20 мин.

В состав ВКВС и/или огнеупорной массы могут дополнительно вводиться разжижающие добавки в количестве 0,01-0,15% от массы по сухому веществу.

В способе наряду с другими наполнителями может быть использован огнеупорный наполнитель с содержанием Al₂O₃ в пределах 28-99%.

В огнеупорных массах для выполнения монолитных массивных футеровок может содержаться укрупненный огнеупорный наполнитель на основе электрокорунда с размером кусков до 20 мм.

При необходимости непосредственно перед применением огнеупорных масс в их состав вводят добавки 1-3 мас. % по сухому веществу высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) с содержанием (SiO₂ + Fe₂O₃ + Na₂O) не более 0,4 мас. %.

В составе огнеупорных масс может содержаться до 30 мас. % по сухому веществу карбида кремния.

В состав огнеупорных масс может дополнительно вводиться дисперсный кремний в количестве 1-3 мас. % по сухому веществу.

Техническим результатом изобретения, который обеспечивается совокупностью его признаков, является получение смешанных ВКВС на основе боксита и кварцевого стекла необходимого качества в процессе с одностадийной загрузкой, получение огнеупорных масс с пониженной рабочей влажностью, повышенной скоростью структурообразования и механической прочностью керамобетонов после сушки, а также получение формованных и неформованных огнеупорных изделий из этих масс с пониженной пористостью (повышенной плотностью), с повышенной прочностью, износо- и шлакоустойчивостью, химической и термической стойкостью.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

В качестве исходного огнеупорного материала для получения ВКВС применяют плотноспеченный китайский боксит, например, обожженный во вращающейся печи и характеризующийся пониженной (до 5%) открытой пористостью. В отличие от ранее применявшегося боксита, обожженного в шахтной печи и характеризовавшегося повышенной (до 20%) пористостью, указанный боксит характеризуется также повышенной чистотой (содержание Al₂O₃ достигает 90-92%).

Введение аморфного SiO₂ в виде дисперсного кварцевого стекла (плавленого кварца) осуществляется посредством предварительно полученной суспензии на его основе, которая характеризуется указанными выше параметрами в отличие от используемых в аналогах добавок высокодисперсного плавленого кварца в виде слива - отхода производства кварцевых огнеупоров. По аналогии с технологией, принятой в кварцевой керамике, крупка на основе кварцевого стекла с размером до 5 мм при одностадийной загрузке подвергается мокрому измельчению при значении плотности суспензии 1,86-1,89 г/см³. При достижении определенной дисперсности (проход через сито 63 мкм) суспензию разбавляют до плотности 1,65-1,70 г/см³ и дополнительно измельчают на протяжении 4-6 ч. При определенных условиях может быть использована и суспензия с исходной плотностью до 1,90 г/см³ (без разбавления). Зерновой состав кварцевого стекла в этих суспензиях характеризуется полидисперсностью. В зависимости от плотности содержание частиц кварцевого стекла менее 1 мкм может колебаться от 5 до 15%, менее 5 мкм находиться в пределах 30-60%, а максимальный размер 30-100 мкм. По сравнению с патентом [3], в котором использован слив производства изделий из кварцевой керамики, содержащий более 50% частиц менее 1 мкм при влажности 35-40%, отличие дисперсного состава предлагаемой суспензии с использованием кварцевого стекла средней дисперсности с указанным составом при влажности 12-28% очевидно.

Таким образом, мелющая загрузка, вводимая в мельницу в одну стадию, состоит из плотноспеченного боксита с пористостью менее 5% и размером частиц в пределах 0,1-3 мм, описанной выше суспензии кварцевого стекла средней дисперсности и воды. В качестве последней применяется обычно водопроводная вода, но более эффективно использовать дистиллированную воду, что позволяет получить пониженную влажность ВКВС. Соотношение загружаемых компонентов должно обеспечить в конечной ВКВС содержание боксита 88-92 мас. %, а кварцевого стекла (плавленого кварца) - 8-12 мас. % по сухому веществу при значении плотности суспензии 2,65-2,78 г/см³ (влажность 11-12%).

Реализация процесса мокрого помола с одностадийной загрузкой материала в рассматриваемом случае во многом обусловлена тем, что в состав мелющей загрузки посредством суспензии SiO₂ вводится

довольно существенная объемная доля дисперсных частиц. Истинная плотность кварцевого стекла ($2,2 \text{ г/см}^3$) существенно ниже таковой для боксита (около $3,8 \text{ г/см}^3$). Поэтому принятое содержание загрузки SiO_2 составляет по массе 8-12% и соответствует объемной доле SiO_2 13-19%. Для ускорения процесса мокрого измельчения в состав мелющей загрузки могут вводиться разжижающие добавки, например, жидкого стекла. Оптимальное значение рН системы находится в пределах 8-8,8.

По сравнению с патентом [3], где описан состав высокоглиноземистой вяжущей суспензии на основе ВКВС боксита с добавкой кварцевого стекла, принципиальное отличие и преимущество предлагаемого способа состоит в следующем. Согласно патенту [3] вводится высокодисперсное кварцевое стекло (более 50% частиц менее 1 мкм, d_{max} - 5-10 мкм) в виде низкоконцентрированной суспензии ($1,5-1,6 \text{ г/см}^3$) посредством слива - отхода производства в предварительно полученную ВКВС боксита. С учетом высокой влажности слива (35-40%) введение даже 3-5 мас.% по сухому веществу кварцевого стекла приводит к существенному росту влажности смешанной ВКВС на основе боксита. При введении же посредством слива 8-12% кварцевого стекла влажность ВКВС должна увеличиться в 1,5 раза (с 11-12 до 16-18%). Применение ВКВС с такой влажностью технологически весьма затруднено и связано с введением операции частичной подсушки. Введение же кварцевого стекла посредством предварительно полученной суспензии средней дисперсности с содержанием частиц менее 5 мкм - 30-60 мас.%; 5-100 мкм - остальное существенно отличающимся от высокодисперсного кварцевого стекла зерновым составом, причем в мелющую загрузку боксита, а не в ВКВС боксита как в прототипе, позволяет решить не только эту проблему, но и не менее важную задачу проведения процесса с одностадийной загрузкой.

Использование технологии получения смешанных ВКВС на основе боксита и кварцевого стекла путем совместного помола частиц боксита и крупки кварцевого стекла размером 1-3 мм также не позволяет получать смешанные ВКВС путем мокрого помола с одностадийной загрузкой и не обеспечивает получение необходимой плотности и других технологических свойств огнеупорных изделий и материалов.

Процесс мокрого помола осуществляется в шаровых мельницах с керамической футеровкой и такими же мелющими телами (например, высокоглиноземистыми или корундовыми) с использованием водопроводной, питьевой или дистиллированной воды для устранения сезонного эффекта и стабилизации процесса. Оптимальная продолжительность процесса мокрого измельчения в промышленной шаровой мельнице с объемом барабана 3,2 м находится в пределах 10-16 ч. Твердая фаза смешанной ВКВС на основе боксита и кварцевого стекла преимущественно, должна характеризоваться содержанием 40-60% частиц менее 5 мкм, 2-8% - крупнее 63 мкм и 5-63 мкм - остальное. Вследствие селективного характера измельчения плавленный кварц в системе загрузки измельчается более интенсивно, чем более твердый боксит. Поэтому на конечной стадии помола весь введенный в виде кварцевого стекла (плавленого кварца) SiO_2 характеризуется более высокой дисперсностью (менее 2-3 мкм), чем боксит.

На самой конечной стадии измельчения в состав загрузки может вводиться 1-3% от массы сухого вещества ВКВС огнеупорной глины, при необходимости, совместно с разжижающей добавкой, например жидким стеклом. После этого осуществляется смешение и домол на протяжении 5-20 мин с последующей выгрузкой (сливом) полученной суспензии. За счет добавки глины, вводимой в ряде случаев с добавкой 15-20% воды, плотность суспензии может несколько понизиться (например с $2,65$ до $2,62 \text{ г/см}^3$).

После слива суспензии осуществляется ее перелив в барабан стабилизатора (аналог шаровой мельницы без мелющих тел) и подвергается стабилизации путем гравитационного перемешивания при окружной скорости 1,2-1,8 м/с на протяжении 2-4 ч. За это время суспензия усредняется, понижается ее температура (с $60-80^\circ\text{C}$ до $30-45^\circ\text{C}$) и уменьшается вязкость. Таким образом, применение рассмотренных особенностей процессов измельчения и введения добавок глины решает поставленные задачи, касающиеся одностадийной загрузки материала и эффективного распределения добавок глины и обеспечивает получение необходимого технического результата.

Исключительно важная роль добавок SiO_2 в виде кварцевого стекла и глины в технологии огнеупоров с применением рассматриваемых смешанных ВКВС состоит в том, что высокодисперсные частицы SiO_2 кварцевого стекла и частицы SiO_2 , находящиеся в глине уже при пониженных температурах ($900-1100^\circ\text{C}$) взаимодействуют с Al_2O_3 , находящемся в боксите и глине, с образованием вторичного муллита. Благодаря этому уже при низких температурах достигаются высокие механические свойства материала. Процесс муллитообразования сопровождается ростом объема и за счет этого обеспечивается высокое объемопостоянство материала вплоть до $1600-1700^\circ\text{C}$. Образование же муллитокоорундовой связки (матричной системы) в подобных огнеупорах обуславливает их повышенную химическую и термическую стойкость.

С целью повышения плотности прессуемого полуфабриката и повышения производительности при прессовании масс на основе ВКВС боксита согласно настоящему изобретению применяют массы, пластифицированные огнеупорной глиной и одновременно содержащие разжижающие (дефлокулирующие) по отношению к ВКВС добавки в количестве 0,01-0,15 мас.%. При этом исходные массы должны характеризоваться влажностью, составляющей 70-95% от критической (т.е. такого значения влажности, при котором в прессованном материале водой заполнено 70-95% объема пор). В качестве разжижающих, дефлокулирующих добавок для ВКВС и/или огнеупорных масс наиболее эффективны комплексные органические добавки КОМР, состоящие из триполифосфата натрия и органического резорцинсодер-

жащего пластификатора, например по патенту РФ 2238921 [6]. Весьма эффективны добавки зарубежных фирм типа Dolaflox (органоминеральные на основе силикатов и гуминовых кислот), Castament (органический пластификатор на основе поликарбоксильных эфиров), Giessfix (на основе щелочных силикатов). В качестве пластифицирующей и упрочняющей добавки эффективно и применение растворов лигносульфоната натрия (ЛСН) и жидкого стекла.

Заполнители (крупнозернистая составляющая) в заявленных керамобетонных огнеупорных массах содержатся в количестве 50-80 мас.% по сухому веществу. В качестве заполнителей могут быть использованы любые огнеупорные заполнители, совместимые с ВКВС и выбираемые, исходя из условий эксплуатации изготавливаемого огнеупорного материала, например, такие как корундовый шамот, электрокорунд, или спеченный глинозем (типа табулярного), или их смеси. Состав исходных формовочных систем при этом может быть как однородным, то есть заполнитель представлен теми же огнеупорными материалами, что и связующая составляющая (ВКВС), например, смешанная ВКВС на основе боксита и бокситовый заполнитель, так и разнородным (ВКВС на основе боксита и шамотный заполнитель и т.д.). Может применяться и сложный состав, например, шамот или боксит с добавками SiC, корундо-муллитовый и другие.

В ряде случаев в качестве заполнителя могут быть использованы алюмомагнезиальная шпинель или другие виды шпинелей, материалы на основе оксидов магния, циркония или хрома, или их смеси. Эти материалы могут также вводиться в качестве добавок в состав других заполнителей, например высокоглиноземистых, с образованием заполнителя сложного комбинированного состава.

Совмещение ВКВС с огнеупорным заполнителем может проводиться различными способами, например смешением ВКВС и огнеупорного заполнителя, инфильтрацией заполнителя суспензией и другими методами.

С целью понижения рабочей влажности исходных формовочных систем, повышения износоустойчивости и термостойкости, понижения пористости получаемых на их основе неформованных огнеупоров (монолитных футеровок) согласно настоящему изобретению в составе масс существенно расширен интервал значений крупности огнеупорного заполнителя на основе электрокорунда. Если обычно используемый, как, например, в патенте [2] максимальный размер частиц d_{max} заполнителя на основе электрокорунда составляет 8 мм, то в настоящем изобретении он увеличен до 20 мм. При этом содержание крупной фракции (8-20 мм) в составе массы может достигать 20-25 мас.%. Благодаря этому общее содержание огнеупорного заполнителя в массах может быть повышено с 65-70 до 73-80%. Вследствие этого рабочая влажность исходных формовочных систем может быть существенно понижена (вплоть до 4-4,5%), а пористость материала в монолитной футеровке также значительно уменьшена. За счет увеличения доли заполнителя, доля матричной системы в материале на основе ВКВС боксита понижается. Учитывая, что электрокорунд более огнеупорен, чем боксит, химическая устойчивость и стойкость в службе футеровок с наличием крупнозернистого заполнителя повышается. Применительно к крупногабаритным и толсто стенным футеровкам, эксплуатация которых связана с многократным нагревом и охлаждением (воздушные термоудары), введение укрупненного заполнителя весьма эффективно с точки зрения повышения термостойкости. Крупные зерна высокопрочного электрокорундового заполнителя воспринимают на себя термические напряжения и благодаря механизму "разгрузки матрицы" удается избежать образования трещин в бетоне даже в условиях жесткого термоудара ([1], с. 363).

Одним из недостатков виброналивных масс по патенту [2] является относительно низкая скорость их структурообразования после формования, а также незначительная механическая прочность после сушки. С целью устранения этих недостатков ранее ([5], с. 246) были опробованы добавки высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) с содержанием 76% Al_2O_3 и 20,6% CaO. Однако это приводило к значительному понижению показателя температуры деформации T_d под нагрузкой. Так, введение 1% ВГЦ в состав муллитовых керамобетонов приводило к уменьшению T_d с 1600 до 1540°C. Примерно такой же эффект отмечался и при введении ВГЦ в состав высокоглиноземистых керамобетонов на основе ВКВС боксита, полученных по патенту [2]. Применяемые в этих работах ВГЦ характеризовались повышенным (1,5-2%) содержанием примесей ($SiO_2 + Fe_2O_3 + Na_2O$). Согласно настоящему изобретению было определено, что решение этой проблемы состоит в том, что в качестве исходного применяется ВГЦ повышенной чистоты, характеризующийся пониженным (до 0,4%) содержанием примесей ($SiO_2 + Fe_2O_3 + Na_2O$). Таким образом, например, отвечает высокоглиноземистый цемент марки СА-270 фирмы Alcoa. Введение контроля за содержанием суммарного количества примесей ($SiO_2 + Fe_2O_3 + Na_2O$) и использование ВГЦ этого типа в количестве 1-3 мас.% позволяет ускорить процесс твердения монолитных неформованных, в частности, виброналивных масс, повысить исходную прочность бетона. При этом понижение показателя T_d не превышает 10-20°C.

С целью повышения шлакоустойчивости желобные виброналивные массы, получаемые по патенту [2], содержат до 18% SiC и добавки каменноугольного пека (до 2-3%). Эксплуатационный недостаток указанных масс состоит в том, что уже на стадии разогрева монолитных футеровок углерод в значительной степени выгорает, а при высоких температурах протекает окисление SiC. Вследствие этого эффективность компонентов SiC и С (пека) оказывается недостаточной. В соответствии с настоящим изобретением с целью устранения этого недостатка в состав подобных огнеупорных масс на стадии смешения ком-

понентов массы вводятся добавки высокодисперсного металлического кремния Si в количестве 1-3 мас.%. При этом в условиях высокоплотного бетона добавки Si выступают как в роли антиоксиданта (тормозят процесс перехода углерода в CO₂), так и источника образования вторичного карбида кремния SiC. Вследствие этого стойкость в службе огнеупорных масс с добавкой Si повышается. В составе масс, предназначенных для ремонта шлакового пояса желобов доменных печей, содержание SiC целесообразно увеличить до 30 мас.%.
 Далее приводятся примеры осуществления предлагаемого способа.

Пример 1.

Пример относится к технологии получения ВКВС смешанного состава путем мокрого помола с одностадийной загрузкой материала. В качестве материала для получения ВКВС смешанного состава применяют китайский обожженный плотноспеченный боксит фракции 1-3 мм, характеризующийся содержанием Al₂O₃ 90% и открытой пористостью 4%, и кварцевое стекло (плавленный кварц, SiO₂) с содержанием SiO₂ 99%. Соотношение компонентов по сухому веществу: боксит 90%, кварцевое стекло 10%. Мокрый помол осуществляют с применением водопроводной воды, характеризующейся значением pH 7,0-8,0, в промышленной шаровой мельнице с емкостью барабана 3,2 м³. Футеровка мельницы керамическая, на основе высокоглиноземистой (уралитовой) плитки (Al₂O₃~78%). Таков же состав и мелющих тел. Общая загрузка мельницы (по сухому веществу) 1200 кг, в т.ч. 1080 кг - боксит; 120 кг - SiO₂. Объем воды 170 л вводится из расчета потери на испарение и конечной влажности 12%, что при принятой загрузке соответствует плотности ВКВС = 2,72 г/см³. Плавленный кварц в состав загрузки вводится в виде предварительно подготовленной суспензии, содержащей частицы кварцевого стекла средней дисперсности, полученной мокрым помолом. Последняя характеризуется плотностью 1,65 г/см³, содержанием частиц менее 5 мкм 57%; 5-10 мкм 20%; 10-30 мкм 23%. Для введения 120 кг SiO₂ требуется 100 л суспензии. С последней вводится 55 л воды. Поэтому объем дополнительно вводимой воды составляет 115 л. В качестве разжижающей добавки применяют раствор жидкого стекла с модулем 2,8-3,0 и плотностью 1,20 г/см³, которое дополнительно вводится в количестве 0,5 л. Помол осуществляется на протяжении 12 ч. В процессе помола через 5 и 10 ч отбираются пробы для определения основных параметров: плотность, вязкость в °Е, pH, остаток на сите 63 мкм. При этом дополнительно вводится еще 0,5 л жидкого стекла. На конечной стадии (12 ч помола) суспензия характеризуется следующими параметрами: плотность 2,72 г/см³; вязкость 11°Е; pH - 8,3; температура 75°С; содержание частиц менее 5 мкм 42%; 5-10 мкм 23%; 10-63 мкм 29%; 63-160 мкм 6%. Суспензия (объем около 500 л) при помощи перфорированной пробки сливается в кубель, а из него в стабилизатор емкостью 800 л. Стабилизация посредством механического перемешивания осуществляется на протяжении 4 ч. При этом плотность суспензии увеличилась до 2,735 г/см³, вязкость уменьшилась до 8,5°Е, а температура - до 40°С.

Полученную таким образом ВКВС на основе боксита применяют для изготовления крупногабаритных фасонных блоков, например гнездовых блоков для сталковшей, для чего ее смешивают с необходимым количеством огнеупорного заполнителя на основе электрокорунда, затем подвергают формованию, сушке и термообработке.

Технический результат способа, изложенного в настоящем примере, состоит в следующем. Ввиду дефицита слива, как отхода производства, в известном способе требовалось бы его отдельное производство. Последнее связано с высокими энергозатратами и продолжительностью процесса. Получение же суспензии по настоящему изобретению позволяет сократить процесс и энергозатраты в 3-4 раза. Кроме того, реализация процесса мокрого помола с одностадийной загрузкой позволяет на 20-30% сократить продолжительность процесса и трудозатраты.

Пример 2.

Все параметры процесса получения ВКВС в системе боксит - кварцевое стекло соответствуют данным, приведенным в примере 1. После окончания помола (12 ч) в мельницу вводится 3%-ная добавка сухомолотой огнеупорной глины (36 кг) в расчете на сухое вещество ВКВС. В качестве последней принята Латненская глина марки ЛТО, характеризующаяся содержанием Al₂O₃ + TiO₂ > 41%, Fe₂O₃ < 1,5%. Совместно с глиной вводится добавка 0,7 л раствора жидкого стекла. После этого осуществляется совместное измельчение на протяжении 10 мин, чего достаточно для равномерного распределения и диспергации частиц глины в ВКВС. После этого осуществляется слив суспензии и ее стабилизация на протяжении 4 ч. По сравнению с данными, приведенными в примере 1, параметры ВКВС с добавкой глины несколько изменяются: плотность суспензии 2,71 г/см³, вязкость 9°Е, pH 8,5. Пластифицированные огнеупорной глиной ВКВС применяют для получения огнеупорных масс (набивных, наливных или для торкретирования), а также в производстве прессованных огнеупоров, которые после формования соответствующими методами подвергаются сушке и термообработке.

Технический результат способа состоит в том, что этим достигается сокращение в 2-3 раза продолжительности последующей стабилизации посредством механического перемешивания.

Возрастает седиментационная устойчивость суспензий и стабильность свойств во времени. Технологические параметры и свойства огнеупоров, получаемых на основе ВКВС по примеру 2, аналогичны приведенным в последующих примерах.

Пример 3.

Пример 3 касается получения прессованных огнеупоров. Состав огнеупорной массы (по сухому веществу): ВКВС с параметрами, описанными в примере 2, 32 мас.%; наполнитель на основе плотноспеченного китайского боксита с размером частиц 0,1-3 мм 68 мас.%, влажность массы 4,5%. На стадии подготовки (смешения) масс вводится разжижающая добавка, содержащая органический пластификатор на основе поликарбоксильных эфиров, известная на рынке под маркой Castament марки FS-20 в количестве 0,1 мас.% (1 вариант примера), или добавка, имеющаяся на рынке под маркой Giessfix (на основе щелочных силикатов) в количестве 0,1 мас.% (2 вариант примера), или комплексный органоминеральный разжижитель на основе триполифосфата натрия и резорцинсодержащего пластификатора, например, такой как описан в патенте РФ 2238921, в количестве 0,15 мас.% (3 вариант примера) или триполифосфата натрия в количестве 0,15 мас.% (4 вариант примера) или 0,05 мас.% жидкого стекла (5 вариант примера) по сухому веществу ВКВС. Добавки в виде порошка или раствора вводятся на стадии смешения наполнителей с ВКВС. После этого масса в герметичных емкостях транспортируется к прессам. Подготовленную таким образом массу выдерживают в герметичном контейнере на протяжении 8-12 ч. Допускаемая продолжительность выработки массы на прессе 10-12 ч. Процесс прессования осуществляется на фрикционном прессе. Число ударов пуансона при прессовании полученных таким образом огнеупорных масс снижается в сравнении с процессом прессования масс по прототипу и составляет зависимости от требуемого уровня конечной пористости огнеупорного материала от 2-3 до 8-10.

Процесс сушки осуществляется при 100-120°C, обжиг - 1100°C. Огнеупорный материал характеризуется пористостью 16-17%, прочностью при сжатии 80-120 МПа и повышенной термостойкостью и сроком эксплуатации.

Пример 4.

Пример 4 касается прессованных огнеупоров другого состава: смешанная ВКВС с параметрами по примеру 2-28 мас.%; наполнитель на основе электрокорунда с размерами частиц 0,1-3 мм 72 мас.% по сухому веществу, влажность массы 4,0% (1 вариант примера) или состав: ВКВС 30%; наполнитель (70%) смешанного состава, а именно, фракция 0,1-1 мм на основе электрокорунда, 1-3 мм - боксита. В качестве пластифицирующей и упрочняющей добавки в процессе смешения вводится водный раствор лигносульфоната (ЛСН), являющийся отходом производства при сульфитной варке древесины в производстве целлюлозы. Содержание добавки в массе по сухому веществу - 0,2-0,5%. Процесс формования изделий осуществляют на гидравлическом прессе с удельным давлением 150-200 МПа. Сушка осуществляется до остаточной влажности не более 0,2%. При этом высушенные изделия характеризуются прочностью при сжатии до 8-10 МПа. После обжига при 1200-1300°C изделия характеризуются пористостью 15-17%, прочностью при сжатии 80-150 МПа. По сравнению с традиционными огнеупорами аналогичного класса (80-85% Al_2O_3) удельный износ при службе в сталеразливочных ковшах понижается в 1,5-2 раза.

Пример 5.

Пример 5 относится к огнеупорным массам, содержащим укрупненный наполнитель на основе электрокорунда. Эти массы предназначены для выполнения толстостенных и массивных монолитных футеровок (минимальная толщина которых составляет не менее 150-200 мм). Таким условиям удовлетворяют, например, монолитные футеровки главных желобов доменных печей. Для изготовления виброналивных желобных масс были использованы ВКВС, в соответствии с примером 2, и наполнитель, включающий SiC (мелкие и средние фракции) и электрокорунд (средние и крупные фракции). Содержание ВКВС в первом варианте примера составляет 24 мас.% по сухому веществу. Карбид кремния в количестве 15 мас.% вводится в виде следующих фракций: "пыль" (5-50 мкм, медианный диаметр 25 мкм) - 5%; 0,1-0,4 мм - 5%; 0,4-1 мм - 5%. Электрокорунд вводится в виде фракций 0,1-1 мм - 8%; 1-3 мм - 15%; 3-5 мм - 10%; 5-10 мм - 16%; 10-20 мм - 12%. Дополнительно сверх 100% в состав массы вводится 2% каменноугольного пека в виде порошка с размером частиц ниже 200 мкм. Стабилизированная ВКВС с влажностью 12% смешивается с наполнителем на основе SiC и Al_2O_3 в смесителе и затаривается в герметические емкости. Влажность массы 2,4-2,8%. На заводе-потребителе непосредственно перед заливкой осуществляется смешение смеси с ее доувлажнением до 4-4,2% и одновременно вводится разжижающая добавка в виде триполифосфата натрия в количестве 0,15 мас.%.

Во втором варианте настоящего примера предельный размер вводимого наполнителя из электрокорунда ограничивается 15 мм. При этом содержание ВКВС увеличивается до 27%. Фракции 5-10 и 10-15 мм вводятся в количестве 15 и 10% соответственно, остальное по первому варианту этого примера. Технический результат способа состоит в улучшении свойств материала. Вследствие этого на 30-40°C повышается огнеупорность и температура начала деформации под нагрузкой, что увеличивает ресурс службы соответствующих футеровок. Уменьшение рабочей влажности на 20-25% (отн.) позволяет уменьшить пористость материала и уменьшить продолжительность сушки на 30-50%.

Пример 6.

Пример 6 аналогичен примеру 5, но отличается повышенным содержанием в огнеупорной массе карбида кремния SiC 30 мас.%. Керамобетоны такого состава предназначены для ремонта шлакового пояса главных желобов доменных печей. Виброналивная масса состоит из ВКВС согласно примеру 2 28 мас.% по сухому веществу. Наполнитель содержит карбид кремния, который вводится в виде "пыли" -

5%; фракции 0,1-0,4 мм - 13%; 0,4-1,5 мм - 12%; и электрокорунд следующего зернового состава: 1-3 мм - 18%; 3-5 мм - 10%; 5-10 мм - 15%. В массу дополнительно вводится 2% каменноугольного пека сверх 100%. Влажность массы - 3,5%; рабочая влажность при формовании 4,8%. По аналогии с примером 5 перед применением вводится такая же разжижающая добавка. Бетон данного состава характеризуется на 20-30% меньшим износом в шлаковом поясе желобов доменных печей.

Пример 7.

Пример 7 относится к производству огнеупорных виброналивных или наливных масс, например для монолитных футеровок желобов доменных печей. С целью ускорения их структурообразования (твердения), а также повышения механической прочности в отформованном и высушенном состоянии в их состав на стадии смешения перед заливкой вводятся добавки высококачистого высокоглиноземистого цемента (ВГЦ). В качестве исходной принята желобная масса, содержащая смешанную ВКВС боксита и кварцевого стекла, характеризующаяся составом в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$. В исходном состоянии при поставке на завод-потребитель масса имеет влажность 3,5%. При этом непосредственно перед применением в состав вводится добавка ВГЦ марки СА-270 с содержанием ($SiO_2 + Fe_2O_3 + Na_2O$) менее 0,4 мас.% в количестве 2 мас.% по сухому веществу и разжижающая добавка триполифосфата натрия (0,15 мас.%). После перемешивания на протяжении 10 мин масса с применением виброустройств заливается в зазор между изношенной футеровкой и формообразующим шаблоном. По сравнению с аналогичной футеровкой без добавки ВГЦ продолжительность твердения, достаточная для извлечения шаблона, сокращается в 3 раза. Показатели предела прочности при сжатии образцов бетона с добавкой ВГЦ в высушенном состоянии 15 МПа, без этой добавки 7 МПа. Показатели температуры начала деформации T_d под нагрузкой 0,2 МПа для образцов с предварительной термообработкой при 1000°C составили: без ВГЦ 1660°C; с добавкой ВГЦ 1650°C. Значения же T_d для образцов с ВГЦ при повторном определении (т.е. после кратковременного высокотемпературного обжига до 1650°C) повышались до 1700°C. Показатели шлакоустойчивости, определенные методом тигля, для бетонов с добавкой ВГЦ и без нее оказались сопоставимыми. Технический результат способа состоит прежде всего в том, что достигается существенное (в 2-3 раза) ускорение твердения при сохранении высоких показателей бесцементного бетона.

Пример 8.

Пример 8 относится к производству огнеупорных масс, содержащих углерод и карбид кремния и отличается введением в их состав высокодисперсного кремния, который играет роль антиоксиданта. Добавка Si в количестве 2 мас.% (сверх 100%) вводится в состав массы, содержащей смешанную ВКВС боксита и кварцевого стекла, характеризующуюся составом в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$, применяемой для монолитных виброналивных футеровок желобов доменных печей. Содержание в них SiC 15 мас.%, каменноугольного пека 2 мас.% сверх 100%. Добавка Si вводится на стадии смешения компонентов в смесителе. Вследствие эффекта торможения окисления углерода бетоны с добавкой Si характеризуются повышенной шлакоустойчивостью (на 20-30%) по сравнению с такими же массами без этой добавки.

Пример 9.

Пример 9 относится к технологии виброформованных масс и прессованных огнеупоров с использованием смешанных ВКВС, соответствующих примеру 2, и применением в качестве огнеупорного заполнителя полифракционного рядового шамота (содержание Al_2O_3 31%). В варианте I данного примера методом вибролитья в металлических формах получены образцы на основе ВКВС - 40 мас.% и рядового шамота с размером частиц 0,1-5 мм - 60 мас.%. После термообработки при 1200°C - 2 ч образцы характеризовались пористостью 17% и показателем предела прочности при сжатии - 110 МПа. Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1560°C. В варианте II этого примера из масс подобного состава с применением шамота 0,1-3 мм и с влажностью 6% методом статического прессования при давлении P 100 МПа после обжига при 1200°C получены образцы с пористостью 16%, предел прочности при сжатии 100 МПа и таким же как и для варианта I значением T_d . Технический результат способа состоит в следующем. С учетом того, что общее содержание Al_2O_3 в огнеупорах рассмотренного класса не превышает 50%, приведенные показатели свойств значительно превышают таковые для традиционных муллитокремнеземистых с аналогичным содержанием Al_2O_3 . С технико-экономической точки зрения весьма важно, что эти свойства достигаются при существенно меньших температурах обжига (обжиг можно вести при 1000-1100°C).

Изобретение может быть использовано в современных технологиях изготовления формованных и неформованных огнеупорных изделий и материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками с использованием высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС).

Таким образом, реализация изобретения позволяет достигнуть значительный технико-экономический эффект как в сфере производства, так и потребления. С точки зрения производства эффект достигается за счет применения одностадийного процесса получения ВКВС, укрупнения огнеупорного заполнителя в технологии виброналивных масс. С точки зрения потребителей огнеупоров эффект состоит в повышенном ресурсе службы (пониженном удельном расходе) разнообразных типов материалов, полученных по изобретению. Это достигается за счет улучшения структуры и повышения свойств огнеупоров, например за счет понижения пористости (введение добавок, увеличение доли плотного огнеупорного заполнителя и т.д.), повышения шлакоустойчивости (повышение содержания SiC, введение

добавок кремния и т.д.).

Источники информации:

1. Пивинский Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Том II. Стройиздат. СПб, 2003, 688 с.
2. Пивинский Ю.Е., Гришпун Е.М., Рожков Е.В. Способ изготовления огнеупорных масс для монолитных футеровок. Патент РФ № 2153480, опублик. 27.07.2000 г.
3. Пивинский Ю.Е., Добродон Д.А., Дороганов Е.А. и др. Высокоглиноземистая вяжущая суспензия. Патент РФ № 2141459, опублик. 20.11.1999 г.
4. Пивинский Ю.Е., Гришпун Е.М., Рожков Е. В. Способ изготовления алюмосиликатных и корундовых огнеупорных изделий. Патент РФ № 2153482, опублик. 27.07.2000 г.
5. Пивинский Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны.- М., Metallургия, 1990, 274 с.
6. Пивинский Ю.Е., Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Череватова А.В., Ермак Ю.Н. Комплексная разжижающая органоминеральная добавка для огнеупорных формовочных систем и способ изготовления материалов с ее применением. Патент РФ № 2238921, опублик. 27.10.2004 г.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления огнеупоров, содержащих смешанные высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) на основе боксита и кварцевого стекла, включающий получение смешанной ВКВС методом мокрого совместного помола плотноспеченного боксита с пористостью менее 5% и кварцевого стекла, которое вводят в виде предварительно полученной суспензии с содержанием частиц кварцевого стекла менее 1 мкм - 5-15 мас.%, менее 5 мкм - 30-60 мас.%, 5-100 мкм - остальное, при следующем соотношении компонентов ВКВС по сухому веществу, мас. %:

Указанный боксит	88-92
Кварцевое стекло	8-12

стабилизацию полученной смешанной ВКВС, совмещение ВКВС с огнеупорным наполнителем, формование методами прессования, вибропрессования, набивки, литья или вибролитья с последующей сушкой и термообработкой.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что вводимая суспензия кварцевого стекла характеризуется плотностью 1,65-1,90 г/см³ и влажностью 12-28%.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что смешанная ВКВС на конечной стадии характеризуется плотностью 2,60-2,78 г/см³ при значении pH 8-8,8, содержанием частиц менее 5 мкм 40-60 мас. %.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что на заключительной стадии мокрого помола в состав мелющей загрузки ВКВС дополнительно вводят добавку огнеупорной глины в количестве 1-4% от массы ВКВС по сухому веществу с последующим домолом на протяжении 5-20 мин.

5. Способ по п.1 или 4, отличающийся тем, что в состав ВКВС и/или огнеупорной массы дополнительно вводят разжижающие добавки в количестве 0,01-0,15% от массы по сухому веществу.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют огнеупорный наполнитель с содержанием Al₂O₃ в пределах 28-99%.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что огнеупорные массы для выполнения монолитных массивных футеровок содержат укрупненный огнеупорный наполнитель на основе электрокорунда с размером кусков до 20 мм.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что непосредственно перед применением огнеупорных масс в их состав вводят добавки 1-3 мас.% по сухому веществу высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) с содержанием (SiO₂ + Fe₂O₃ + Na₂O) не более 0,4 мас. %.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что огнеупорные массы содержат до 30 мас.% по сухому веществу карбида кремния.

10. Способ по п.1 или 9, отличающийся тем, что в состав огнеупорных масс дополнительно вводят дисперсный кремний в количестве 1-3 мас.% по сухому веществу.

