К. т. н. **А. М. Клюшников**[1] (✉), д. т. н. **Е. Н. Селиванов**[1], **К. В. Пикулин**[1], к. т. н. **В. В. Беляев**[2], д. т. н. **А. Б. Лебедь**[2], к. т. н. **Л. Ю. Удоева**[1]

[1] *ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН», г. Екатеринбург, Россия*

[2] *НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия*

УДК 666.762.453.043.1:669.313

ДЕСТРУКЦИЯ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПЫЛЕГАЗОВОЙ СРЕДЫ В ХОДЕ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО СЫРЬЯ

Приведены результаты исследований состава и структуры периклазохромитовых огнеупоров, контактирующих с пылегазовой атмосферой печей для плавки сульфидного медного сырья. Совместное действие высокотемпературных взвесей обожженного медного концентрата и сернистого газа меняет химический состав поверхностных и глубинных слоев огнеупора, при этом содержание примесей достигает, мас. %: Fe 54,0, Cu 7,2, Zn 6,4, S 1,8. Насыщение оксидами железа и цветных металлов поверхностного слоя огнеупора снижает пористость и способствует образованию легкоплавких соединений и эвтектик. Деструкция периклазохромитовых огнеупоров обусловлена скалыванием слоев с заполненными порами, происходящим при чередовании циклов нагрев – охлаждение из-за различия ТКЛР фаз. При утилизации отработавших огнеупоров целесообразно механическое отделение поверхностного слоя для извлечения цветных металлов, оставшаяся часть пригодна для производства огнеупорных порошков различного назначения.

Ключевые слова: *периклазохромит, деструкция, сульфидное сырье, медное сырье, пылегазовая среда.*

ВВЕДЕНИЕ

Стойкость огнеупоров в агрегатах цветной металлургии, перерабатывающих сульфидное сырье, определяется не только температурными режимами технологических процессов, но и химическим взаимодействием материалов футеровки с газом, пылью, штейном и шлаком. Так, MgO, являющийся основным компонентом периклазохромитовых огнеупоров, под воздействием газов, содержащих серу, переходит в $MgSO_4$ [1, 2]. Сульфидные расплавы (штейны) пропитывают огнеупоры, тем самым снижая их пористость и повышая теплопроводность [3]. Высокожелезистые оксидные расплавы (шлаки) растворяют тугоплавкие компоненты огнеупоров вплоть до предела насыщения [4, 5]. Указанные взаимодействия сопряжены с формированием в объеме огнеупора новых фаз, обладающих ТКЛР, отличающихся от присущих исходным изделиям. Теплосмены, имеющие место в ходе нагрева и охлаждения металлургического агрегата, приводят к скалыванию поверхностных слоев футеровки [6].

Автогенная плавка сульфидных медных концентратов (кислородно-факельная, во взвешенном состоянии и др.), а также переработка конденсированных продуктов их частичного окислительного обжига в отражательной печи предполагают взаимодействие футеровки с высокотемпературной (до 1600 °С) пылегазовой смесью. Особенностью данных процессов являются повышенное (1–70 об. %) содержание SO_2 и дисперсное состояние твердых и жидких частиц в газе. Оксидно-сульфидный расплав и продукты его расслаивания (шлак и штейн) при контакте с огнеупорами проникают в их поры, образуя новые соединения и меняя свойства футеровки [1, 2, 4].

Знание механизма износа огнеупоров значимо для принятия мер по повышению их стойкости в агрессивных средах и продлению межремонтного цикла металлургических агрегатов. Развитие и усовершенствование технологических процессов, в том числе отражательной плавки, за счет использования кислорода, сводового отопления или продувки расплава топливно-воздушным факелом [7] не меняют принципов деградации огнеупоров, но отража-

✉
А. М. Клюшников
E-mail: amk8@mail.ru

ются на их стойкости. По этой причине остаются актуальными задачи оценки механизма деградации и получения новых сведений о поведении материалов футеровки таких важных конструктивных элементов медеплавильных печей, как свод и стены.

Цель настоящей работы — оценка состава и структуры периклазохромитовых огнеупоров, подверженных воздействию высокотемпературной пылегазовой среды, характерной для плавки сульфидного медного сырья.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследован периклазохромитовый кирпич (ПХС) из кладки свода отражательной печи предприятия ОАО «Святогор» с видимыми признаками деградации, выраженными в следах оплавления. От кирпича отделен фрагмент в виде параллелепипеда размерами 150×20×75 мм (рис. 1). Путем высверливания и выпиливания фрагментов обнаженной внутренней поверхности отобраны пробы материала разных зон огнеупора.

Состав проб изучен методами рентгенофлуоресцентного (спектрометр S4 Explorer), рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2, Cu K_α-излучение, идентификация фаз по базе данных ICDD 2018) и микрорентгеноспектрального (растровый электронный микроскоп JSM–59000LV, оборудованный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром OXFORD INCA Energy 200) анализов.

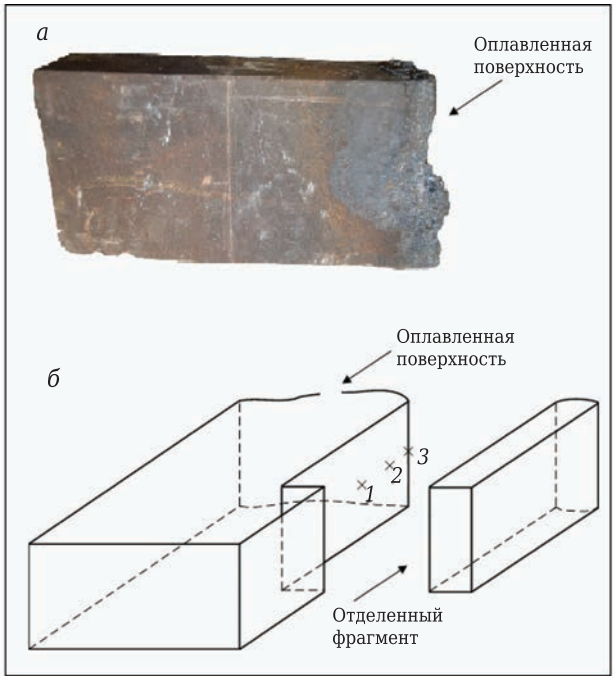

Рис. 1. Исходный кирпич (*а*) и схема его разделки (*б*) с указанием точек отбора проб: *1* — 70 мм; *2* — 10 мм от оплавленной поверхности; *3* — оплавленная поверхность

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нагрев шихты в отражательной печи осуществляют путем сжигания газомазутного топлива при коэффициенте избытка воздуха 1,05–1,10. Температура факела по длине печи колеблется в пределах 1300–1600 °С. Предварительно обожженный медный концентрат (огарок) подают через свод на шлаковый расплав. В период загрузки шихта пересекает газовый поток, в результате запыленность газов может достигать 90 г/м^3. Обожженный концентрат (крупность до 0,1 мм) содержит, мас. %: Cu 12,0, Zn 2,5, Pb 0,2, Fe 35,5, S 12,9, SiO_2 23,0, Al_2O_3 3,0, CaO 4,5. Формы нахождения элементов: сульфиды (Cu_2S, FeS, ZnS, PbS), сульфаты ($FeSO_4$, $PbSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$), простые (SiO_2) и сложные (Fe_2SiO_4, $FeSiO_3$ и др.) оксиды. Движение частиц в газовом потоке сопровождается их витанием, окислением, оседанием на шлаковый расплав, возгонкой летучих элементов (Zn, Pb, As, Sb и др.) в виде металлов и соединений. Отходящие газы содержат в среднем, об. %: N_2 77,3, SO_2 1,2, SO_3 0,1, O_2 5,8, CO_2 14,7, H_2O 1,0. Состав пыли, улавливаемой в системе газоочистки, мас. %: Cu 10,3, Zn 11,6, Pb 10,0, Fe 11,8, S 9,0, As 5,8, Sb 0,4, Bi 0,3, SiO_2 0,5, Al_2O_3 0,2, CaO 0,4. Футеровка свода и открытых участков стен контактирует с высокотемпературными (до 1600 °С) газами и пылью приведенных составов.

В пробе, отобранной от периклазохромитового кирпича до его использования в футеровке печи, содержалось, мас. %: MgO 67,5–68,4, Cr_2O_3 11,7–12,3, $Fe_{общ}$ 7,6–8,3, SiO_2 2,6–3,0, CaO 1,7–1,8, Cu 0,03–0,04, Zn 0,03, S 0,01–0,02. Незначительные содержания цветных металлов и серы связаны с составом сырья, применяемого для изготовления огнеупора.

В разрезе образца после службы (см. рис. 1) визуально наблюдали цветовую неоднородность, по границам которой выделены три зоны: I — коричневая, по цвету неотличимая от исходного огнеупора (расположена далее 70 мм от принятой за начало отсчета одной из вершин кирпича со стороны оплавленной поверхности); II — серо-коричневая с глубиной около 60 мм (70–10 мм от оплавленной поверхности); III — темная серо-коричневая глубиной 10 мм (<10 мм от оплавленной поверхности). Отбор проб для анализа проведен с поверхности оплавленной грани и по границам указанных зон.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1, рис. 2) свидетельствуют об изменении в химическом составе по выделенным зонам. На глубине 70 мм от поверхности (зона I) выявлено повышенное содержание меди (0,09 %) и серы (1,8 %), что свидетельствует о проникновении SO_2 из пылегазовой смеси в поры и трещины кирпича [1, 2, 4] и протекании реакции $MgO + SO_2 + 0{,}5O_2 = MgSO_4$.

Меньшая плотность $MgSO_4$ (2,7 г/см^3) по сравнению с MgO (3,6 г/см^3) позволяет предполагать

Таблица 1. **Химический состав огнеупора**

Зона	Место отбора пробы	Химический состав, мас. %									
		MgO	Cr_2O_3	$Fe_{общ}$	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Cu	Zn	Pb	S
I	70 мм от поверхности	57,2	16,3	8,3	3,2	2,2	4,1	0,09	–	–	1,8
II	10 мм от поверхности	50,6	13,5	10,6	4,8	3,2	3,5	7,21	0,32	0,05	0,2
III	Поверхность	2,2	2,0	54,0	1,7	0,3	2,8	4,69	6,40	–	–

снижение пористости огнеупора и возникновение внутренних напряжений. Методом РФА выявлены основные соединения, характерные для рассматриваемой зоны (рис. 3): периклаз (MgO) и твердый раствор на основе хромшпинелидов с общей формулой $(Mg,Fe)(Fe,Cr,Al)_2O_4$ [8, 9]. Сульфат магния в связи с его дисперсностью и небольшим количеством указанным методом обнаружить не удалось.

По мере приближения к поверхности (зона II) содержание примесей в огнеупоре увеличивается, мас. %: Fe 10,6, Cu 7,2, S 0,2, Zn 0,3, Pb 0,05. В образце наряду с ранее установленными фазами (см. рис. 3) выявлены гематит (Fe_2O_3) и анортит ($CaAl_2Si_2O_8$). Предположительно, хромшпинелиды изменили состав и отвечают формуле $(Mg,Fe,Cu,Zn)(Fe,Cr,Al)_2O_4$ [5]. Изменение химического и фазового составов связано с проникновением в огнеупор оксидов железа и цветных металлов, присутствующих в пылегазовом потоке в виде расплавленных частиц. Смачивание огнеупора и капиллярное движение расплава по порам и трещинам сопровождаются снижением его пористости и повышением плотности.

Оплавленная поверхность огнеупора (зона III) содержит, мас. %: Fe 54,0, Zn 6,4 и Cu 4,7, что близко по составу к шлаку конвертирования медных штейнов. В пробе также содержатся гематит (Fe_2O_3), ферриты меди и цинка (см. рис. 3), что является результатом налипания на поверхность частиц пыли, схожей по составу с обожженным концентратом, и последующего их окисления кислородом газовой фазы. Это положение подтверждается тем, что сера в указанной зоне не обнаружена. Наличие высокожелезистого поверхностного слоя предопределяет его возможное химическое взаимодействие с соединениями огнеупора и формирование новых фаз, отличающихся по температурам плавления и плотности от изначальной матрицы изделия.

Установлена неравномерная зернистость структуры огнеупора, сформированная конгломератами периклаза, хромшпинелидов и магнетита. В зоне I образец имеет текстуру, отличающуюся развитой пористостью (рис. 4). Зерна, обогащенные железом, входящим в состав магнетита и хромшпинелидов, пронизаны порами размером 50–100 мкм. Подтверждено присутствие индивидуальной фазы куприта, не связанного с оксидами хрома, алюминия и трехвалентного железа [8].

В зоне II (рис. 5) полигональные зерна периклаза (100–300 мкм) окружены мелкими кристаллитами (20–100 мкм) хромшпинелидов.

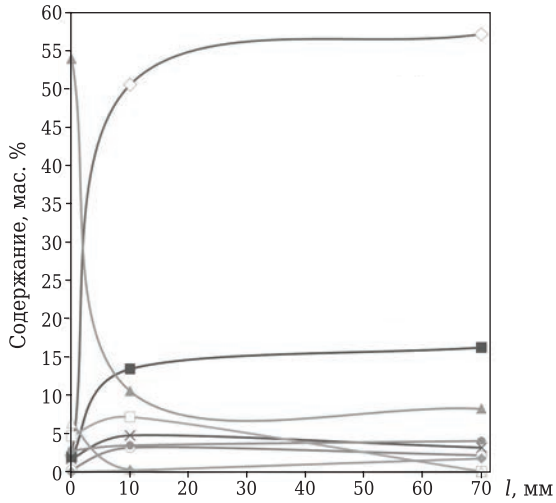

Рис. 2. Изменение химического состава в зависимости от глубины l от оплавленной поверхности огнеупора: ◇ — MgO; ■ — Cr_2O_3; ▲ — $Fe_{общ}$; × — SiO_2; ○ — CaO; ● — Al_2O_3; □ — Cu; Δ — Zn; ◆ — S

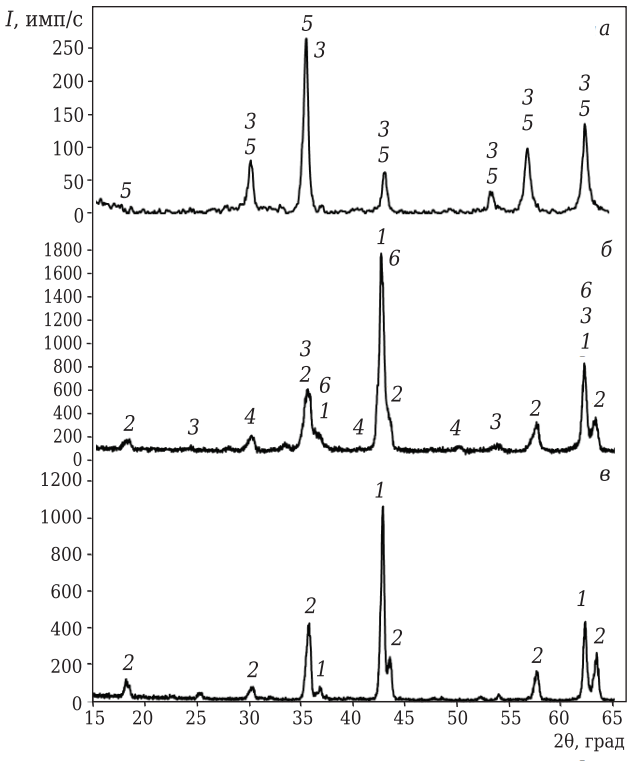

Рис. 3. Дифрактограммы проб, отобранных с поверхности (*а*), на глубине 10 (*б*) и 70 мм (*в*) от оплавленной поверхности: *1* — MgO; *2* — $(Mg,Fe)(Fe,Cr,Al)_2O_4$; *3* — Fe_2O_3; *4* — $CaAl_2Si_2O_8$; *5* — $(Mg,Fe,Cu,Zn)(Fe,Cr,Al)_2O_4$; *6* — Cu_2O

Выявлены включения (20–30 мкм) магнетита, образованного за счет капиллярного движения из поверхностного слоя и последующей кристаллизации высокожелезистого расплава. Текстуру образца на участке можно охарактеризовать как массивную, без явно выраженных пор.

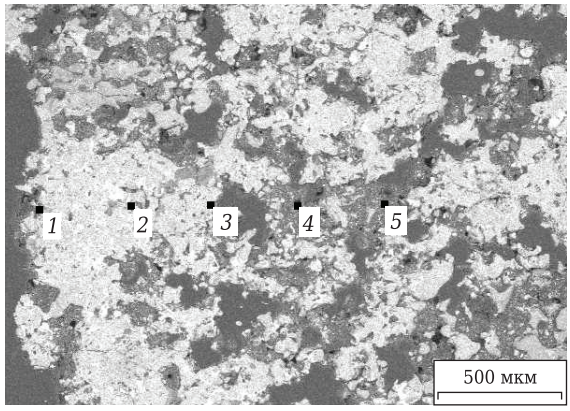

Рис. 4. Микроструктура зоны I (данные локального химического анализа (точки *1–5*) приведены в табл. 2)

По данным микрорентгеноспектрального анализа рассчитаны рациональные составы огнеупора в точках зондирования (табл. 2). В расчетах приняты следующие допущения: железо распределено между хромшпинелидами и магнетитом; медь полностью находится в виде куприта, ее присутствие в составе хромшпинелидов и в виде металла [10, 11] не учитывается. С использованием полученных результатов и справочных данных (табл. 3) рассчитаны средневзвешенные термические коэффициенты линейного расширения α_Σ, K^{-1} (см. табл. 2 и 3):

$$\alpha_\Sigma = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \gamma_i^{-1} \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \omega_i \gamma_i^{-1},$$

где n — число фаз; ω_i — доля i-й фазы, мас. %; γ_i — плотность i-й фазы, кг·м$^{-3}$; α_i — ТКЛР i-й фазы, K^{-1}.

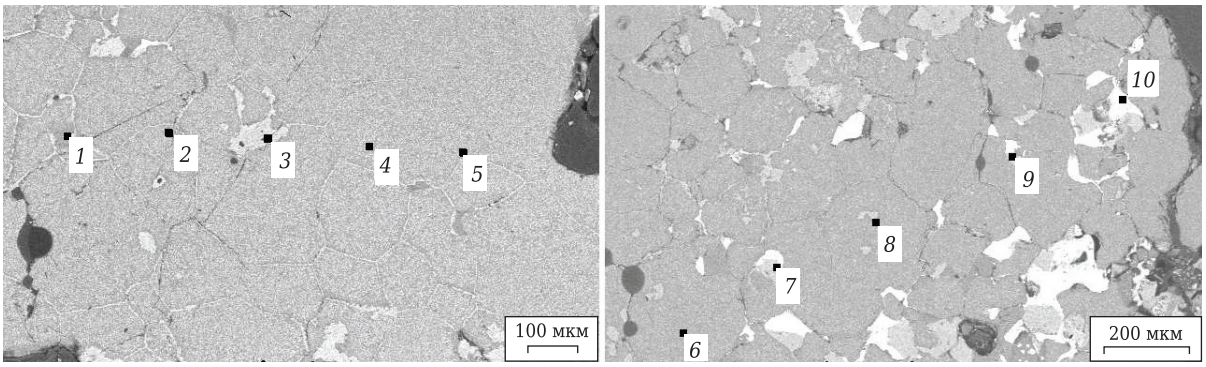

Рис. 5. Микроструктура зоны II (данные локального химического анализа (точки *1–10*) приведены в табл. 2)

Таблица 2. **Данные микрорентгеноспектрального анализа (см. рис. 4, 5), рациональный состав и значения α_Σ в точках локального зондирования**

Точка	Элементный состав, мас. %						Рациональный состав, мас. %	α_Σ, 10^{-5} K^{-1}
	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Cu		
Зона I								
1	7,5	2,4	–	–	12,3	1,2	Fe_3O_4 56, $FeCr_2O_4$ 26, MgO 11, $MgAl_2O_4$ 6, Cu_2O 1	1,28
2	4,2	1,9	–	–	6,9	1,7	Fe_3O_4 69, $FeCr_2O_4$ 15, MgO 10, $MgAl_2O_4$ 4, Cu_2O 2	1,37
3	6,1	1,9	–	–	13,5	0,6	Fe_3O_4 58, $FeCr_2O_4$ 28, MgO 8, $MgAl_2O_4$ 5, Cu_2O 1	1,28
4	4,4	1,4	26,8	0,9	3,0	–	SiO_2 41, Fe_2SiO_4 36, Mg_2SiO_4 10, $FeCr_2O_4$ 5, $MgAl_2O_4$ 4, $CaMgSiO_4$ 4	0,60
5	28,1	10,0	1,4	1,0	7,4	3,7	MgO 38, $MgAl_2O_4$ 26, $FeCr_2O_4$ 16, Fe_3O_4 7, Fe_2SiO_4 5, Cu_2O 4, $CaMgSiO_4$ 4	1,16
Зона II								
1	37,3	0,8	0,4	2,0	9,1	16,9	MgO 61, Cu_2O 19, Fe_3O_4 12, $FeCr_2O_4$ 4, $MgAl_2O_4$ 2, Mg_2SiO_4 2	1,38
2	22,5	1,1	–	5,2	29,9	11,7	MgO 37, Fe_3O_4 36, Cu_2O 14, $FeCr_2O_4$ 11, $MgAl_2O_4$ 2	1,34
3	3,6	2,3	0,3	26,5	36,0	3,4	$FeCr_2O_4$ 54, Fe_3O_4 30, $MgAl_2O_4$ 6, Cu_2O 4, MgO 4, Mg_2SiO_4 2	1,09
4	17,6	1,1	–	6,6	37,1	9,0	Fe_3O_4 46, MgO 28, $FeCr_2O_4$ 13, Cu_2O 10, $MgAl_2O_4$ 3	1,34
5	28,1	1,0	0,4	2,4	17,2	20,2	MgO 46, Cu_2O 22, Fe_3O_4 22, $FeCr_2O_4$ 5, $MgAl_2O_4$ 3, Mg_2SiO_4 2	1,33
6	21,6	1,2	–	6,0	28,9	12,7	Fe_3O_4 36, MgO 34, Cu_2O 14, $FeCr_2O_4$ 13, $MgAl_2O_4$ 3	1,32
7	7,4	2,8	–	9,8	49,7	3,4	Fe_3O_4 61, $FeCr_2O_4$ 20, MgO 9, $MgAl_2O_4$ 6, Cu_2O 4	1,31
8	28,8	1,2	0,4	4,5	19,1	14,5	MgO 47, Fe_3O_4 24, Cu_2O 14, $FeCr_2O_4$ 10, $MgAl_2O_4$ 3, Mg_2SiO_4 2	1,32
9	35,4	0,9	0,3	2,3	11,4	16,7	MgO 57, Cu_2O 19, Fe_3O_4 15, $FeCr_2O_4$ 5, $MgAl_2O_4$ 2, Mg_2SiO_4 2	1,34
10	0,2	–	–	0,4	3,5	75,6	Cu_2O 95, Fe_3O_4 4, $FeCr_2O_4$ 1	1,07

Таблица 3. **Средние ТКЛР α_i и плотность γ_i некоторых фаз при 20–1000 °С [8, 9, 12, 13]**

Фаза	α_i, 10^{-5} K^{-1}	γ_i, г/см^3	Фаза	α_i, 10^{-5} K^{-1}	γ_i, г/см^3
MgO	1,41	3,6	$MgAl_2O_4$	0,86	3,6
Fe_3O_4	1,53	5,2	Cu_2O	1,05	6,1
SiO_2	0,06	2,7	Mg_2SiO_4	1,19	3,2
$CaMgSiO_4$	1,25	3,0	$MgFe_2O_4$	1,28	4,1
Fe_2SiO_4	1,19	4,3	$FeCr_2O_4$	0,85	4,9

Сопоставление результатов расчета рационального состава с изображением микроструктуры огнеупора указывает на наличие конгломератов (20–100 мм), сформированных тонкодисперсными частицами следующих фаз: MgO, Cu_2O, Fe_3O_4, $FeCr_2O_4$, $MgAl_2O_4$, Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4, SiO_2 и $CaMgSiO_4$. При этом массовые доли фаз изменяются в широких пределах по точкам электронного зондирования. Для участков со значительным изменением химического состава (зона II) установлен следующий диапазон колебаний рационального состава, мас. %: MgO 4–61, Cu_2O 4–95, Fe_3O_4 4–61, $FeCr_2O_4$ 1–13, $MgAl_2O_4$ 2–6, Mg_2SiO_4 2–3. На участках с меньшими отклонениями от исходного состава (зона I) эти значения составляют, мас. %: MgO 8–38, Cu_2O 1–4, Fe_3O_4 7–69, $FeCr_2O_4$ 5–28, $MgAl_2O_4$ 4–26, Mg_2SiO_4 11, Fe_2SiO_4 5–36, SiO_2 41, $CaMgSiO_4$ 4.

Исходя из полученных данных и первоначальных размеров исследуемого кирпича (380×150×75 мм), можно утверждать, что контакт огнеупора с пылью и газом, нагретыми до 1300–1600 °С, ведет к значительному изменению фазового состава огнеупора в слое глубиной до 120 мм. Зона полного износа (разрушения) рассматриваемого образца составила 50 мм, а химических изменений — еще 70 мм. Адгезия капель оксидно-сульфидного расплава происходит при температурах, достаточных для образования легкоплавких соединений и эвтектик, частичного растворения огнеупора в образующейся жидкости и стекания капель в ванну расплава.

В приповерхностной зоне значения α_Σ находятся в интервале $(1{,}07–1{,}38)\cdot10^{-5}$, в то время как в глубинных слоях они составляют $(0{,}60–1{,}37)\cdot10^{-5}$ K^{-1}. Сравнение полученных значений α_Σ с α_Σ периклазохромитовых огнеупоров ($(1{,}2–1{,}4)\cdot10^{-5}$ K^{-1} [9]) указывает на их некоторое различие. В результате пропитывания огнеупора высокожелезистым расплавом происходит формирование плотных конгломератов фаз с отличающимися ТКЛР, что способствует возникновению локальных внутренних напряжений и микротрещин [9]. Следует отметить, что разница в значениях α_Σ конгломератов, образующих пористый материал, влияет на внутренние напряжения в меньшей степени, чем в монолитных блоках [14]. Поэтому уменьшение пористости огнеупора за счет пропитывания его оксидно-сульфидным расплавом, а также заполнения пор вновь образованными фазами оказывает влияние на срок службы изделий.

Установлено существование в огнеупоре участков [9], отличающихся по вещественному составу: зоны полной деградации, включающей фрагменты, полностью утраченные вследствие коррозии и эрозии; пропитанной расплавом зоны, представляющей собой огнеупор со значительно измененными химическим и фазовым составами; зоны с незначительными фазовыми изменениями, происходящими за счет проникновения газов (SO_2), а также неизмененного материала. Протяженность зон определяется рабочей температурой в печи и продолжительностью контакта с пылью и газами.

В связи с актуальностью проблемы использования образующихся техногенных отходов огнеупорные изделия, отработавшие межремонтный цикл, подлежат утилизации. Выбор возможных вариантов переработки рассмотренных в настоящей работе огнеупорных материалов весьма ограничен. Ранее [15] предложена и опробована технология утилизации лома магнезиальных огнеупоров, основанная на его использовании при изготовлении флюса для конвертерных процессов. Другим вариантом применения отслуживших огнеупоров, при условии сохранения исходных геометрических характеристик и внешнего вида, может быть их повторное использование в малоответственных узлах тепловых агрегатов и печей либо изготовление из них порошков для торкрет-смесей [1]. При реализации перечисленных способов желательно использовать огнеупоры без признаков деградации и, соответственно, с минимальным изменением химического и фазового составов.

Часть элементов футеровки металлургических аппаратов подвергается термическим и химическим воздействиям высокой интенсивности, в ходе которых первоначальные форма и размеры огнеупоров в значительной степени утрачиваются. В частности, в ходе плавки обожженных медных концентратов часть периклазохромитовых кирпичей кладки печи, подвергающихся воздействию высокотемпературной пылегазовой смеси, по истечении 7–11 мес эксплуатации деградируют со значительным разрушением, разрыхлением и деформацией со стороны граней, обращенных в рабочее пространство печи [10]. Состав и структура рассмотренных в работе огнеупоров указывают на то, что пропитанные расплавами слои представляют собой ценное сырье, по содержанию меди и цинка сопоставимое с медными рудами и концентратами. Нахождение цветных металлов в составе фаз, нехарактерных для шихт медеплавильного производства, требует разработки подходов для их отделения и извлечения.

Исходя из оценки границ пропитанной расплавом зоны, следует предположить возможность ее механического отделения от неизмененной части кирпича. В результате можно получить фрагменты, после дезинтеграции пригодные для использования в составе шихт медеплавильного производства и изготовления огнеупорных порошков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пирометаллургических агрегатах для переработки сульфидных медных концентратов периклазохромитовые огнеупоры подвержены воздействию агрессивной пылегазовой среды. Повышенное содержание SO_2, высокая температура (до 1600 °С) и присутствие взвеси частично окисленных медных концентратов являются факторами, влияющими на деградацию огнеупоров кладки свода и стен плавильных печей. Основной вклад в разрушение периклазохромитовых огнеупоров вносит скалывание поверхностного слоя за счет заполнения пор и трещин вновь сформированными фазами ($MgSO_4$, Cu_2O, Fe_2O_3) с ТКЛР, отличающимися от свойственных матрице исходных изделий. Снижение пористости и изменение теплофизических и термических свойств сопровождаются изменением состава исходных фаз: образованием $MgSO_4$ из MgO и $(Mg,Fe,Cu,Zn)(Fe,Cr,Al)_2O_4$ из $(Mg,Fe)(Fe,Cr,Al)_2O_4$. Утилизация отработавших периклазохромитовых огнеупоров высокой степени деградации возможна путем механического отделения фрагментов, насыщенных цветными металлами, их дезинтеграции (дробление, измельчение) и введения в состав шихты медеплавильного производства. Части огнеупоров, не подвергающиеся химическому воздействию, предлагается использовать для изготовления порошков.

Библиографический список

1. ***Клюшников, А. М.*** Структура периклазохромитовых огнеупоров после службы в печах для переработки сульфидного сырья / *А. М. Клюшников, К. В. Пикулин, В. В. Беляев* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 3–7.

Klyushnikov, A. M. Structure of periclase-chromite refractories after the service life in furnaces for the processing of sulfide raw material / *A. M. Klyushnikov, K. V. Pikulin, V. V. Belyaev* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 481–486.

2. ***Fotoyi, N. Z.*** Interaction of MgO–MgR_2O_4 (*R*: Al, Cr, Fe) with SO_2-containing gasses / *M. Z. Fotoyi, R. H. Eric* // Southern African Pyrometallurgy 2011 International Conference, Johannesburg, 6–9 March 2011. — P. 373–388.

3. ***Селиванов, Е. Н.*** Пропитывание периклазохромитовой футеровки никелевым штейном / *Е. Н. Селиванов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1995. — № 6. — С. 28, 29.

4. ***Аксельрод, Л. М.*** Износ хромитопериклазовых огнеупоров в реакционной зоне вельц-печи цинкового производства / *Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, И. Г. Марясев* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 5–11.

Aksel'rod, L. M. Chromite-periclase refractory wear in zinc production wealz kiln reaction zone / *L. M. Aksel'rod, T. V. Yarushina, I. G. Maryasev* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 563–568.

5. ***Щекина, Т. И.*** Сравнительное исследование устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров при их взаимодействии с расплавами никелевого производства (экспериментальные данные). 1. Поведение хромитопериклазовых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплавов / *Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 31–43.

Shchekina T. I. Comparative study of chromite-periclase and periclase-carbon refractory stability during reaction with nickel production melts (experimental data). 1. Behavior of chromite-periclase refractories in the presence of metal-slag and slag melts / *T. I. Shchekina, A. M. Batanova, T. N. Kurbyko* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 516–528.

6. ***Кожин, В. Г.*** Повышение стойкости футеровки пирометаллургических агрегатов ОАО «Святогор» / *В. Г. Кожин, В. В. Беляев, Е. Н. Селиванов* // Новые огнеупоры. — 2003. — № 10. — С. 22–25.

Kozhin, V. G. Improving the refractory lining durability of pyrometallurgical plants in service at the Svyatogor joint-stock Co / *V. G. Kozhin, V. V. Belyaev, E. N. Selivanov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 228–231.

7. ***Ванюков, А. В.*** Комплексная переработка медного и никелевого сырья : уч. для вузов / *А. В. Ванюков, Н. И. Уткин.* — Челябинск : Металлургия. Челябинское отделение, 1988. — 432 с.

8. Огнеупорное производство : справочник в 2 т. Т. 2 ; под ред. Д. И. Гавриша. — М. : Металлургия, 1965. — 584 с.

9. ***Кащеев, И. Д.*** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / *И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.

10. ***Копылов, Н. И.*** Диаграммы состояния систем в металлургии тяжелых цветных металлов / *Н. И. Копылов, М. П. Смирнов, М. З. Тогузов.* — М. : Металлургия, 1993. — 302 с.

11. ***Schlesinger, M. E.*** Extractive metallurgy of copper / *M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport.* — Elsevier Ltd, 2011. — 481 p.

12. Справочник (кадастр) физических свойств горных пород ; под ред. Н. В. Мельникова, В. В. Ржевского, М. М. Протодьяконова. — М. : Недра, 1975. — 279 с.

13. ***Хорошавин, А. Г.*** Форстерит $2MgO{\cdot}SiO_2$ / *А. Г. Хорошавин.* — М. : Теплотехник, 2004. — 368 с.

14. ***Алленштейн, Й.*** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / *Й. Алленштейн* [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

15. ***Коновалова, О. А.*** Использование лома огнеупорных изделий в технологии изготовления флюса / *О. А. Коновалова, В. Ю. Загороднов, С. М. Каримов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 14–16.

Konovalova, O. A. Use of scrap of refractory articles in the technology employed in the fabrication of flux / *O. A. Konovalova, V. Yu. Zagorodnov, S. M. Karimov* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 14–16. ■

Получено 22.08.18

© А. М. Клюшников, Е. Н. Селиванов, К. В. Пикулин, В. В. Беляев, А. Б. Лебедь, Л. Ю. Удоева, 2018 г.