

Д. Т. Н. **Б. Н. Сатбаев**<sup>1</sup>, Д. Т. Н. **А. Х. Нурумгалиев**<sup>2</sup>, К. Т. Н. **Ю. И. Шишкин**<sup>2</sup>,  
**Э. О. Аймбетова**<sup>1</sup> (✉), **Н. Т. Шалабаев**<sup>1</sup>, **А. Б. Сатбаев**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Астанинский филиал РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»,  
 г. Астана, Республика Казахстан

<sup>2</sup> Карагандинский государственный индустриальный университет,  
 г. Темиртау, Республика Казахстан

УДК 546.07:542.91:666.76

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ИЗНОСОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Приведены результаты исследований получения самоспекающихся огнеупорных масс. Предложена новая технология их изготовления. Основой полученных масс являются баритсодержащие компоненты (баритовый или витеритовый концентраты). Высокая химическая стойкость, огнеупорность, механическая прочность, твердость и износостойкость определяют сферу их применения — изготовление огнеупорных изделий, футеровок, замазок и бетонов.

**Ключевые слова:** баритсодержащие компоненты, баритовый концентрат, витеритовый концентрат, металлургическое производство.

**Б**ольшое разнообразие материалов с разными физическими и химическими свойствами и возможность их широкого применения вызывают необходимость выбора как наиболее подходящего материала, так и способа обеспечения защиты оборудования. Это, в свою очередь, способствует развитию производства составов огнеупорных и химически стойких материалов и изделий на их основе с комплексом заданных свойств.

Вопросы технологии производства химически стойких материалов достаточно широко освещены в литературе [1–11]. Полученные на основе этих материалов изделия обладают высокой кислотоупорностью, термостойкостью и рядом положительных свойств для защиты химического оборудования. Известны исследования по разработке жаростойких, коррозионно-стойких материалов и огнезащитных композиций на основе твердых отходов алюмотермических процессов в металлургии редких элементов [12]. Существует широкий ассортимент огнеупорной продукции, а также химически стойких материалов (обычно не выдерживающих высоких температур эксплуатации), однако производств

по выпуску материалов, которые являлись бы и огнеупорными и химически стойкими, практически нет.

Теоретические основы производства огнеупорных и керамических материалов впервые были изложены академиком А. А. Байковым, который рассматривал процесс превращения порошкообразной массы в твердый кристаллический сросток как процесс перекристаллизации огнеупорного материала в жидкой фазе при определенной температуре [13]. Условия, соблюдение которых необходимо для получения качественных высокотемпературных материалов, сформулированные А. А. Байковым, следующие:

- наличие в шихте таких примесей, с которыми материал может давать расплав и может в нем растворяться;
- обжиг при температуре, обеспечивающей образование требуемого количества расплава;
- выдержка при температуре обжига в течение времени, достаточного для завершения процесса перекристаллизации.

Способ получения и состав самоспекающейся огнеупорной массы для изготовления огнеупорных изделий позволяют упростить и удешевить технологию за счет исключения трудоемкой операции прессования, уменьшения расхода электроэнергии на термообработку за счет снижения температуры до 850–900 °С и продолжительности до 15–20 мин, а также использования природного баритсодержащего сырья Республики Казахстан. Огнеупорность полученных изделий составляет 1840–1870 °С.



Э. О. Аймбетова  
 E-mail: de7482@mail.ru

Предложенный в работе способ получения самоспекающихся огнеупорных масс включает последовательное введение компонентов в перемешивающее устройство (при постоянном перемешивании). Полученную смесь формуют и термообработывают. Предлагаемая технология позволяет упростить и удешевить процесс, получить огнеупорные изделия с повышенной огнеупорностью.

Баритсодержащий компонент, кремнезем, алюминий, шамот фракциями мельче 10 и 10–20 мм вводят при следующем соотношении компонентов, мас. %: баритсодержащий компонент 8–30, кремнезем 25–42, алюминий 2–22, шамот фракцией мельче 10 мм 13–18, шамот фракцией 10–20 мм 13–18, вода 15–19. Баритсодержащий компонент используют, например, в виде баритового или витеритового концентратов, основное соединение в них соответственно  $\text{BaCO}_3$  или  $\text{BaSO}_4$ .

В предлагаемой технологии изготовления огнеупорных изделий реагенты вводят в перемешивающее устройство при постоянном перемешивании в определенной последовательности, что существенно влияет на качество самоспекающейся огнеупорной смеси для достижения технического результата. С целью придания массе связующих свойств первоначально смешивают баритсодержащий компонент (баритовый или витеритовый концентраты) с кремнеземом и водой 65–70 мас. % от общего ее количества, перемешивают 80–90 с. В полученную связующую массу вводят алюминий, придавая ей пластичность и однородность, создавая тем самым технологические условия для загрузки зерен шамота фракции мельче 10 мм, которая впитывается и обволакивает зерна шамота, при перемешивании 80–90 с, тем самым исключая в последующем образование трещин при термообработке, способствуя повышению огнеупорности и, следовательно, износоустойчивости огнеупоров. Шамот фракцией 10–20 мм и оставшуюся часть воды вводят с последующим перемешиванием в течение 80–90 с для повышения прочности массы до термообработки, обеспечения более легкого формования, а также для придания ей товарной (лицевой) поверхности при закладке в форму и последующей термообработке при 850–900 °С в течение 15–20 мин. Такая последовательность операций в способе изготовления огнеупорных изделий при определенном весовом соотношении реагентов самоспекающейся огнеупорной массы позволяет при термообработке получить изделия повышенной огнеупорности (1840–1870 °С), упростить и удешевить процесс, исключив трудоемкую операцию прессования, снизив расход электроэнергии и время на термообработку, что способствует снижению продолжительности технологического процесса в целом.

Самоспекающаяся огнеупорная масса для изготовления огнеупорных изделий самовоспламеняется при 850–900 °С. Самоспекание массы происходит за счет экзотермических реакций между окислителями, баритсодержащим компонентом кремнеземом и восстановителем – алюминием в течение 15–20 мин. Наполнителями являются шамот и кремнезем. Нагрев печи для термообработки массы ниже 850 °С не создает условий для самоспекания массы. Повышать температуру более 900 °С нет необходимости из-за опасности самовоспламенения и самоспекания массы, эффект действия температуры с ее повышением не возрастает, а только увеличивает расход электроэнергии.

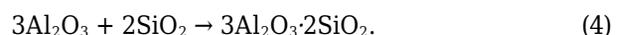
Продолжительности термообработки менее 15 мин недостаточно для экзотермических реакций самоспекания, изделия не приобретут высокой огнеупорности и прочности. Продолжительность более 20 мин нецелесообразна, поскольку качество изделий не улучшается.

Выбор баритового или витеритового концентратов и кремнезема обусловлен необходимостью придания экзотермической смеси вязущих свойств при затворении водой и способности самоспекания при термообработке, придавая синтезированному материалу высокую огнеупорность. Алюминий в выбранном диапазоне является восстановителем, что обусловлено его активностью при окислении, в результате чего получается высокотемпературный оксид, а также придает пластичность огнеупорной массе при ее изготовлении, что необходимо при введении зерен шамота. В качестве наполнителя используются шамот и кремнезем для повышения прочности огнеупорной массы при ее изготовлении, обеспечения более легкого формования и придания ей товарной поверхности, регулирования температуры самоспекания за счет разбавления продуктом горения.

Обязательным условием получения огнеупорного материала является его самоспекание [13–20]. Реакция самоспекания происходит при экзотермическом взаимодействии восстановителя с окислителями. Сульфат или карбонат бария, присутствующие соответственно в баритовом или витеритовом концентратах, вступают в реакции с алюминием с большим выделением тепла, придавая экзотермической смеси совместно с кремнеземом связующие свойства при начальном твердении массы в процессе ее приготовления для формования:



Образующийся  $\text{Al}_2\text{O}_3$  взаимодействует с  $\text{SiO}_2$ :



Одновременно образованные соединения по реакциям (1)–(4)  $BaO \cdot Al_2O_3$  и  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , обладающие высокими температурой плавления и прочностью, спекают шамотные зерна, придавая им высокую огнеупорность. Реакции (1)–(4) сильно экзотермичны, продукты горения получают в расплавленном состоянии, поэтому в состав огнеупорной массы вводят наполнитель шамот, который не только скрепляет огнеупорную массу, придавая ей прочность при формовании до термообработки и товарную поверхность, но и играет роль разбавителя реагентов, снижая температуру спекания смеси до температуры твердых продуктов спекания. При этом получается прочный огнеупорный материал. Температура спекания экзотермической смеси с наполнителем колеблется в пределах 850–1850 °С. Кремнезем, входящий в состав огнеупорной массы, кроме функции окислителя выполняет также функцию наполнителя, являясь одновременно с шамотом регулятором режима спекания.

Соотношение компонентов определено экспериментально, отклонение от него приводит к ухудшению качества конечного продукта. При содержании компонентов ниже указанного в эксперименте огнеупорный состав массы не спекается, не происходит экзотермических реакций, необходимых для получения огнеупорного материала, что ведет к потере качества. При содержании компонентов выше указанного температура самоспекания повышается до температуры плавления, огнеупорная масса размягчается, деформируется, что приводит к нарушению целостности огнеупорного изделия.

В экспериментах (см. таблицу) в качестве сульфата бария использовали баритовый концентрат Карагайлинского месторождения следующего состава, мас. %:  $BaSO_4$  80,  $SiO_2$  7,5,  $Pb$  0,15,  $Zn$  0,1; дисперсность — менее 20 мкм. В качестве карбоната бария использован витеритовый концентрат следующего состава, мас. %:  $BaCO_3$  90,5,  $Fe_2O_3$  4,5,  $SiO_2$  3,7, примеси — остальное: дисперсность — менее 20 мкм. Также использовали алюминий марки ПА-4 дисперсностью менее 100 мкм, кремнезем состава (мас. %):

$SiO_2$  97,  $Al_2O_3$  1,  $Fe_2O_3$  0,2, остальное — примеси; дисперсность — менее 50 мкм. Шамот фракцией мельче 10 и 10–20 мм имел следующий состав, мас. %:  $SiO_2$  53,  $Al_2O_3$  44,  $Fe_2O_3$  2, остальное — примеси.

Согласно [21, 22] готовили самоспекающуюся огнеупорную массу путем подачи в воду порошкообразных сухих компонентов при постоянном перемешивании, но в определенном временном режиме каждой операции. Причем сначала вводили воду (65–70 мас. % от общего ее количества), одновременно баритосодержащий компонент и кремнезем, затем алюминий, после чего фракцию шамота мельче 10 мм, оставшуюся часть воды и в последнюю очередь шамот фракции 10–20 мм. Полученную огнеупорную массу закладывали в форму размером 230×115×65 мм и подвергали термообработке при 850–900 °С в течение 15–20 мин.

**Огнеупорная масса № 1.** Для изготовления 100 кг огнеупорной массы при постоянном перемешивании в перемешивающее устройство заливали 10,5 кг воды (70 % от общего ее количества 15 кг), затем одновременно подавали 17 кг баритового концентрата и 27 кг кремнезема при перемешивании 80 с, после этого вводили 7 кг алюминия и снова перемешивали 80 с, после чего добавляли шамот 17 кг фракции мельче 10 мм и после 80 с перемешивания вводили оставшиеся 4,5 кг воды (30 % от общего ее количества) и шамот 17 кг фракции 10–20 мм и вновь перемешивали 80 с.

**Огнеупорная масса № 2.** Для изготовления 100 кг огнеупорной массы при постоянном перемешивании в перемешивающее устройство заливали 10,5 кг воды (70 % от общего ее количества 15 кг), затем одновременно загружали 24 кг витеритового концентрата и 27 кг кремнезема при перемешивании 90 с, после этого вводили 8 кг алюминия и вновь перемешивали 90 с, после чего добавляли шамот 13 кг мельче 10 мм и после 90 с перемешивания заливали оставшиеся 4,5 кг воды (30 % от общего ее количества) и загружали шамот 13 кг фракции 10–20 мм и вновь перемешивали 90 с.

**Состав самоспекающейся огнеупорной массы и результаты испытания полученного огнеупорного материала**

Состав	Содержание, мас. %							Химическая стойкость, %	Огнеупорность, °С
	баритосодержащий компонент		кремнезем	алюминий	шамот фракции, мм		вода		
	баритовый концентрат	витеритовый концентрат			мельче 10	10–20			
1	17	–	27	7	17	17	15	95,2	1870
2	–	24	27	8	13	13	15	94,5	1870
3	8	–	42	5	13	13	19	93,1	1870
4	24	–	25	2	17	17	15	96,0	1840
5	14	–	29	5	17	17	18	95,4	1850
6	21	–	29	8	13	14	15	96,1	1870
7	8	–	39	12	13	13	15	92,7	1870
8	30	–	25	3	13	14	15	97,5	1840
9	–	17	25	7	18	18	15	95,2	1870

**Огнеупорная масса № 3.** Для изготовления 100 кг огнеупорной смеси при постоянном перемешивании в перемешивающее устройство заливали 12,35 кг воды (65 % от общего ее количества 19 кг), затем одновременно подавали 8 кг баритового концентрата и 42 кг кремнезема при перемешивании 85 с, после этого вводили 5 кг алюминия и опять перемешивали 85 с, после чего добавили шамот 13 кг фракции мельче 10 мм и после 85 с перемешивания вводили оставшиеся 6,65 кг воды (35 % от общего ее количества) и шамот 13 кг фракции 10–20 мм и вновь перемешивали 85 с.

Приготовленные огнеупорные массы использовали для изготовления огнеупорных изделий. Из массы в 100 кг формовали 27 изделий весом 3,7 кг, размером 230×115×65 мм и термообработывали в электропечи объемом 1,5 м<sup>3</sup>. После достижения в печи определенной температуры (850 °С — для массы № 1, 900 °С — для массы № 2, 875 °С — для массы № 3) происходит самоспекание экзотермической смеси в течение определенного времени (20 мин — для массы № 1, 15 мин — для массы № 2, 18 мин — для массы № 3). Затем кирпичи извлекали из печи, охлаждали и испытывали на огнеупорность. Для этого на образец кирпичика в 3–5 мм от его торца, где внутри кирпичика находится термopара, подают пламя газовой горелки до 2000 °С и по его оплавлению определяют температуру огнеупорности, в приведенном примере она составила 1870 °С.

Составы 4–6 готовили следующим образом: баритсодержащий компонент с кремнеземом и водой перемешивали (65 % от всей ее массы) в

течение 80 с, затем добавляли алюминий и дополнительно массу перемешивали еще 80 с, после чего добавляли шамот фракции мельче 10 мм и перемешивали еще 90 с. После добавляли шамот фракции 10–20 мм и оставшуюся часть воды (35 % от всей ее массы), после всю массу подвергали окончательному перемешиванию в течение 90 с. Термообработку готовой массы проводили при 850 °С продолжительностью 20 мин.

Составы 5–9 (см. таблицу) постоянно перемешивали в процессе приготовления: баритсодержащий компонент с кремнеземом и 70 % воды от общего ее количества в течение 80 с, с добавкой алюминия 80 с, затем с шамотом фракции мельче 10 мм 90 с и с оставшейся частью воды и шамотом фракции 10–20 мм 90 с. Термообработку готовой массы проводили при 900 °С и продолжительности 15 мин.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самоспекающаяся огнеупорная масса и изготовленные из нее изделия обладают высокими показателями по химической стойкости и огнеупорности. Предложена новая энергосберегающая, более дешевая и упрощенная, менее продолжительная технология изготовления огнеупорных изделий огнеупорностью 1840–1870 °С, при экономии электроэнергии за счет снижения температуры и продолжительности термообработки ввиду самоспекания массы при 850–900 °С и длительности 15–20 мин. Для получения указанной массы использовали дешевое баритсодержащее сырье Республики Казахстан.

## Библиографический список

1. **Маркoнренков, Ю. А.** Разработка технологии термо-химстойких материалов на основе оксидных систем : автореф. ... докт. техн. наук : 05.17.01. — Алматы, 1999. — 39 с.
2. **Айтмбетов, Н. Ш.** Разработка ресурсосберегающих технологий получения новых материалов на основе алюминатных и алюмосиликатных систем : автореф. ... докт. техн. наук : 05.17.01. — Алматы, 1999. — 39 с.
3. **Нурбеков, Т. Ж.** Технологические покрытия и кислотостойкие эмали на основе вторичных ресурсов и недефицитных материалов Казахстана для защиты металлов и сплавов : автореф. ... докт. техн. наук : 05.17.11. — Шымкент, 1997. — 46 с.
4. **Ниязбекова, Р. К.** Теоретические основы создания композиционных материалов из отходов промышленности : автореф. ... докт. техн. наук : 05.17.11. — Шымкент, 2006. — 37 с.
5. **Адырбаева, Т. А.** Разработка технологии производства кислотоупорной керамики на основе минерального сырья и отходов промышленности Южного Казахстана : автореф. ... канд. техн. наук : 05.17.01. — Шымкент, 2002. — 17 с.
6. **Кабылова, А. Р.** Химически стойкие керамические материалы на основе алюмосиликатного сырья

Восточного Казахстана : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01. — Алматы, 2002. — 131 с.

7. **Райвич, А. И.** Химически стойкие композиционные материалы и защитные покрытия на основе промышленных отходов : автореф. ... канд. техн. наук : 05.17.01. — Шымкент, 1997. — 22 с.

8. **Баялиева, Г. М.** Силикат-натриевое композиционное вяжущее на основе техногенного сырья для жаростойкого бетона : автореф. ... канд. техн. наук : 05.17.11. — Алматы, 2006. — 22 с.

9. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения. В 10 т. Т. 10. Инновация: идея, технология, производство ; 2-е изд., доп. ; под. ред. А. А. Жарменова. — Алматы, 2008. — С. 153–171.

10. **Жугинисов, М. Т.** Комплексное применение техногенного сырья в технологии ситаллов / М. Т. Жугинисов, Г. М. Баялиева // Наука и образование Южного Казахстана. Сер. Строительство и строительные материалы. — 2000. — № 5 (6). — С. 82–84.

11. **Словиковский, В. В.** Повышение эксплуатационной стойкости футеровок тепловых агрегатов : автореф. ... канд. техн. наук. — Алматы, 1994. — 24 с.

12. **Жарменов, А. А.** Использование отходов электрометаллургического производства для получения

защитных композиционных материалов / А. А. Жарменов, С. К. Мырзалиева, Э. О. Аймбетова // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 6–10.

13. **Байков, А. А.** Собрание трудов. В 5 т. Т. 4 : Труды по металлургии цветных металлов / А. А. Байков ; АН СССР. — М., Л. : Изд-во АН СССР, 1949. — 307 с.

14. **Мержанов, А. Г.** Физическая химия. Современные проблемы / А. Г. Мержанов. — М. : Химия, 1983. — С. 6–14.

15. **Кажикенова, С. Ш.** Теоретические аспекты создания высокоэффективных огнеупорных материалов на основе технологии СВС / С. Ш. Кажикенова, О. А. Нуркенов, Б. Н. Сатбаев // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 30–36.

**Kazhikenova, S. Sh.** Theoretical aspects of the creation of highly efficient refractories on the basis of SHS technology / S. Sh. Kazhikenova, O. A. Nurkenov, B. N. Satbaev // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 55–60. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11148-011-9365-2>.

16. **Жарменов, А. А.** Разработка огнеупорных материалов, получаемых по технологии СВС / А. А. Жарменов, С. Ш. Кажикенова, О. А. Нуркенов, Б. Н. Сатбаев // Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 40–48.

**Zharmenov, A. A.** Development of refractory materials prepared by SHS technology / A. A. Zharmenov, S. Sh. Kazhikenova, O. A. Nurkenov, B. N. Satbaev //

Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 294–302. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11148-011-9418-6>.

17. **Калинин, П. И.** Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов / П. И. Калинин, Ю. В. Цветков. — М. : Наука, 1981. — С. 50.

18. **Подергин, В. А.** Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов / В. А. Подергин, М. А. Корчагин. — М. : Наука, 1981. — С. 63.

19. **Левицкий, В. А.** Физическая химия окислов металлов / В. А. Левицкий, С. Г. Попов, Я. И. Герасимов. — М. : Наука, 1981. — С. 88.

20. **Кубашевский, О.** Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С. Олкокк. — М. : Металлургия, 1982. — 169 с.

21. **А. с. СССР 1369211** / Г. И. Ксандопуло, М. Б. Исмаилов, А. Н. Леонов, Б. Н. Сатбаев / 1986.

22. **А. с. СССР 100789** / Г. И. Ксандопуло, М. Б. Исмаилов, Б. Н. Сатбаев и др. / 1989. ■

Получено 04.12.19

© Б. Н. Сатбаев, А. Х. Нурумгалиев, Ю. И. Шишкин, Э. О. Аймбетова, Н. Т. Шалабаев, А. Б. Сатбаев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ICR** International Colloquium on Refractories

**63-й Международный коллоквиум по огнеупорам 2020 «Огнеупоры для высокотемпературных технологий»**

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

**Тематика коллоквиума включает следующие разделы:**

- Сталь
- Чугун
- Цветные металлы
- Цемент
- Стекло
- Керамика
- Химия и нефтехимия
- Производство энергии
- Защита окружающей среды и переработка отходов

[www.ic-refractories.eu](http://www.ic-refractories.eu)