

Е. А. Сидорина¹, д. т. н. А. З. Исагулов¹, д. т. н. И. Д. Кашеев²,
к. т. н. К. Г. Земляной² (✉)

¹ Карагандинский технический университет, г. Караганда,
Республика Казахстан

² ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.1:67.02]:628.477

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СВЕРХПЛОТНЫХ ШЛАКОУСТОЙЧИВЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ

На основе алюмосиликатного сырья Республики Казахстан предложена технология получения сверхплотных алюмосиликатных огнеупоров с повышенной шлакоустойчивостью для тепловых процессов утилизации фторсодержащих углеродистых отходов. Использование «керамической» технологии позволяет получать структуру с водопоглощением менее 1 % как у шамота, так и у огнеупорных изделий с разным содержанием Al_2O_3 .

Ключевые слова: алюмосиликатные огнеупоры, шамот, спекание, водопоглощение, муллит, температура обжига.

Качество огнеупоров, в том числе алюмосиликатных, зависит от правильного выбора сырьевых материалов, оптимального способа их подготовки для получения максимально плотной структуры конечных изделий. При изготовлении огнеупоров по традиционной шамотной технологии применяют смеси сырьевых материалов, состоящие из безусадочного материала (шамот, кварц) и пластичного компонента (глины или каолина), обеспечивающего необходимые реологические свойства массы и ее спекаемость.

Недостатками традиционных шамотных масс для рядовых и плотных огнеупоров на основе классических алюмосиликатных составов являются невысокая плотность структуры и, как следствие, низкие термомеханические показатели, металло- и шлакоустойчивость. Введение разных химических добавок (например, соды, ортофосфорной кислоты и ее солей) для интенсифицирования спекания отрицательно сказывается на термомеханических свойствах изделий [1–5]. Кроме того, известно, что регулирование спекаемости, а также важнейших эксплуатационных свойств шамотных изделий, таких как металло- и шлакоустойчивость и термостойкость, возможно двумя путями [6, 7]:

– оптимизацией свойств получаемой структуры, главным образом плотности, за счет получения плотного шамота, оптимизации зернового состава шамота и его количества в шихте, а также способов его подготовки и введения в состав массы;

– получением максимально плотной «керамической» структуры изделия за счет тонкодисперсной смеси наполнителя и связующей матрицы, их плотной упаковки при прессовании и полного спекания при обжиге.

В многошамотных зернистых массах с малым содержанием матрицы (25–35 %) особое внимание обращается на содержание фракции мельче 0,063 мм по ряду причин. Во-первых, именно эта фракция наиболее активно влияет на степень спекания материала. Во-вторых, пластичная глина находится в таких изделиях в количествах, достаточных лишь для образования вместе с тонкомолотой фракцией шамота (<0,063 мм) тонких пленок, связывающих более крупные шамотные зерна. В связи с этим высокая термостойкость многошамотных изделий обеспечивается присутствием в них межзеренных трещин и прослоек стеклофазы, обуславливающих низкий модуль упругости этих изделий и пониженную химическую стойкость.

В настоящее время все алюмосиликатные огнеупоры получают первым путем, поскольку он обеспечивает оптимальное соотношение между себестоимостью производства изделий и комплексом их физико-химических свойств (прочность, плотность, термостойкость, температура начала деформации под нагрузкой, металло- и шлакоустойчивость). Но такой путь не позволяет получать изделия с максимальной



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@mail.ru

плотностью, что необходимо для успешной эксплуатации в условиях воздействия химически активных корродиентов (шлак, газовая атмосфера) в металлургии, энергетике и в других отраслях, способных утилизировать фторсодержащие отходы промышленности.

Второй путь — производство алюмосиликатных огнеупоров по «керамической» технологии — позволяет получать огнеупорные изделия с максимальной плотностью (минимальной открытой пористостью и водопоглощением), но с меньшей термостойкостью за счет менее фрагментарной структуры и меньшей пористости. Однако для предполагаемых областей применения высокоплотных алюмосиликатных огнеупоров в технологиях утилизации фторсодержащих отходов (производство литейного чугуна, минеральной ваты, энергетика, утилизация твердых бытовых отходов и др.) длительность кампании футеровки определяется ее стойкостью к химической коррозии, а не стойкостью к перепадам температур, учитывая стационарный характер процессов. Поэтому было принято решение о разработке технологии получения высокоплотных алюмосиликатных огнеупоров по керамической технологии.

Наиболее важными факторами в производстве алюмосиликатных огнеупоров являются плотность (водопоглощение) и зерновой состав шамота, регулированием которого можно изменять свойства (прочность, металло- и шлакоустойчивость, термостойкость) изделий. Причем играет роль как плотность (водопоглощение) самого шамота, так и зерновой состав заполнителя, который должен обеспечивать максимально плотную упаковку зерен.

Альтернативным вариантом реализации максимально плотной структуры огнеупора может служить получение структуры из мелких, максимально плотных зерен шамота и связующей глины / каолина, спрессованной и обожженной до минимального водопоглощения. Для получения плотного шамота водопоглощением менее 1 % использовали глины Берлинского и Аркалыкского месторождений, каолин Алексеевского месторождения (табл. 1) и технический глинозем марки Г-00 АО «Алюминий Казахстана».

Из высушенного алюмосиликатного сырья с остаточной влажностью 9–10 % без дополнительного введения воды или иных связующих

на лабораторном гидравлическом прессе под давлением 300 кг/см² в металлическую форму прессовали брикеты в виде цилиндров высотой и диаметром 30 мм. Полученные брикеты сушили при 110 °С в течение 24–48 ч до постоянной массы и обжигали в лабораторных муфельных печах при температурах, обеспечивающих их максимальное спекание. Температура обжига брикетов из аркалыкской глины (масса № 2) составила 1500–1520 °С, из берлинской глины (масса № 1) 1320–1350 °С, из алексеевского каолина (масса № 3) 1350–1380 °С; выдержка при конечной температуре обжига во всех случаях 2 ч. Температуры выбраны на основе данных предварительных испытаний для получения шамота водопоглощением менее 1 %.

Кроме того, были изготовлены два вида специального шамота, содержащего 65 (масса № 4) и 75 (масса № 5) мас. % Al₂O₃. Для этого брали технический глинозем, подвергали его тонкому мокрому помолу в лабораторной вибрационной мельнице М-10 с металлическими мелющими телами при соотношении шары : глинозем = 6 : 1 с применением ускорителя помола — олеиновой кислоты (0,015 мас. % сверх 100 %) до среднего размера частиц 5–7 мкм. Полученную суспензию влажностью 50–55 % смешивали с шликером из аркалыкской глины влажностью 60–65 %. Соотношение глина : глинозем, считая на сухое вещество, составило для шамота, содержащего 65 мас. % Al₂O₃, 61 : 39; для шамота, содержащего 75 мас. % Al₂O₃, 41 : 59.

Полученные массы высушивали в лабораторном сушильном шкафу при 90 °С до остаточной влажности 5–7 %, после чего из них формовали брикеты высотой и диаметром 30 мм аналогично предыдущим массам. Брикеты обжигали до их полного спекания (при 1550 и 1650 °С соответственно) в лабораторной муфельной печи с карбидкремневыми нагревателями с выдержкой при конечной температуре 4 ч.

Полученный шамот дробили в лабораторной щековой дробилке до фракции мельче 5 мм и подвергали тонкому помолу в лабораторной вибромельнице М-10 с металлическими шарами при соотношении шары : шамот = 5 : 1 до полного прохода через сито с размером ячейки 0,063 мм. Затем в мельницу добавляли соответственно берлинскую глину, аркалыкскую глину или алексеевский каолин в сухом виде (влажность 9–10 %) из расчета получения массы состава,

Таблица 1. Химический состав, мас. %, и огнеупорность природного сырья

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	RO	R ₂ O	Δm _{прк}	Огнеупорность, °С
Глин:							
Берлинское	51,47–63,25	24,43–30,84	1,81–2,96	0,86–1,56	0,75–2,40	7,84–12,43	1650–1730
Аркалыкское	48,11–72,56	18,15–35,45	0,50–3,74	1,00–1,26	1,20–2,54	4,60–11,88	1580–1790
Каолина:							
Алексеевское	44,09–45,88	37,05–44,00	0,25–0,84	0,35–0,43	0,69–1,20	13,85–14,39	1760–1790

Таблица 2. Температура обжига образцов из масс из разного сырья

Образец из массы	Исходное сырье	Содержание Al_2O_3 в исходном сырье, мас. %	Температура обжига, °C
№ 1	Глина берлинская	35	1400
№ 2	Глина аркалыкская	40	1490
№ 3	Каолин алексеевский	45	1480
№ 4	Глина аркалыкская + глинозем	62	1600
№ 5	То же	72	1680

Таблица 3. Керамические свойства образцов

Показатель	Значение показателя для образца из массы				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Линейная усадка, %	11,4	11,7	15,8	12,0	12,0
Открытая пористость, %	2,4	0,9	0,3	2,3	2,1
Водопоглощение, %	1,0	0,4	0,1	0,8	0,1
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,38	2,45	2,58	2,73	2,81
Предел прочности при сжатии, МПа	35,4	36,2	43,5	65,4	75,6
Огнеупорность, °C	1690	1650	1650	> 1720	> 1720

Таблица 4. Химический состав образцов, мас. %

Образец из массы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
№ 1	60,4	35,2	1,5	1,3	0,5	0,4	0,3	2,5
№ 2	55,4	40,8	2,0	1,0	0,7	0,6	0,1	1,1
№ 3	52,8	44,4	0,4	1,0	1,3	0,02	0,1	0,8
№ 4	33,8	62,9	1,0	0,7	0,5	0,2	0,0	0,7
№ 5	24,1	72,4	0,7	0,9	0,6	0,3	0,0	0,9

мас. %: шамот 85, глина или каолин 15. Для высокоглиноземистых масс (№ 4 и 5) использовали аркалыкскую глину при соотношении высокоглиноземистый шамот : аркалыкская глина = 85 : 15. Глину смешивали с шамотом в виде шликера влажностью 50–55 % при совместном мокром помоле в лабораторной вибромельнице при соотношении шары : материал = 5 : 1. Полученные массы сушили при 80–90 °C до остаточной влажности 5–6 %, протирали через сито (с размером ячейки 0,2 мм) и подвергали магнитному обогащению. Из пресс-порошков без использования дополнительно воды или связующих под давлением 400 кг/см² прессовали образцы высотой и диаметром 50 мм. Температуру обжига для каждой серии образцов подбирали таким образом (табл. 2), чтобы обеспечить их полное спекание (до водопоглощения <1,0 %).

Физико-химические свойства полученных образцов приведены в табл. 3–5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная технология позволила:

- получить алюмосиликатные изделия с заданным количеством Al_2O_3 , контролируемым содержанием муллита и водопоглощением менее 1 %;
- сверхплотные изделия шамотного и высокоглиноземистого составов при температурах обжига таких же, как и в существующих в настоящее время технологиях;
- полученные образцы из масс № 1–3 соответствуют требованиям к изделиям марки ША

Таблица 5. Фазовый состав образцов, мас. %

Образец из массы	Муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Кристаллит	Стеклофаза
№ 1	18,0	44,0	27,0
№ 2	31,0	34,0	30,0
№ 3	32,0	33,0	33,0
№ 4	68,0	8,0	17,0
№ 5	82,0	1,0	15,0

по ГОСТ 390–2018 «Изделия огнеупорные шамотные. Технические условия», образцы из масс № 4 — к изделиям марки МЛУ-62, а образцы из массы № 5 — к изделиям марки МКП-72 по ГОСТ 24704–2015 «Изделия огнеупорные корундовые и высокоглиноземистые. Технические условия».

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Перепелицын, В. А.** Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. — М. : Недра, 1987. — 256 с.
3. **Попов, А. Д.** Шамотные изделия из глин Трошковского месторождения / А. Д. Попов // Тр. Восточного института огнеупоров. Вып. 6. — М. : Металлургия, 1966. — С. 22–36.
4. **Попов, А. Д.** Регулирование процесса спекания и изготовления шамотных изделий из трошковских глин / А. Д. Попов, И. Л. Щетинникова, В. А. Брон, В. А. Перепелицын // Тр. Восточного института огнеупоров. Вып. 9. — М. : Металлургия, 1969. — С. 31–42.

5. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М. : Металлургия, 1996. — 606 с.

6. **Вакалова, Т. В.** Повышение качества шамотных изделий из трошковых глин с применением интенсивных способов диспергирования / Т. В. Вакалова, А. В. Лузин, В. Н. Пачин, В. И. Верещагин // Комплексное

использование минерального сырья. — 1986. — № 11. — С. 81–83.

7. **Кащеев, И. Д.** Производство огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной. — СПб. : Лань, 2021. — 344 с. ■

Получено 23.03.22

© Е. А. Сидорина, А. З. Исагулов,
И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Тесна 2022 — 27-я международная выставка технологий и оборудования для керамической промышленности

27–30 сентября 2022 г.

г. Римини, Италия

Tecnargilla будет проходить в выставочном центре Римини в соответствии с традицией, которая существовала ранее. Принимая во внимание текущую международную ситуацию, единственный способ обеспечить высокий уровень ведущей мировой выставкой керамических технологий — это поддержание ее обычного двухгодичного формата. По этой причине было принято решение не изменять двухгодичную периодичность выставки, которая традиционно проводится в Римини в четные годы. **Tecnargilla**, организованная Итальянской выставочной группой в сотрудничестве с **Acimas**, меняет свое название на **Тесна**.



Секторы выставки:

- Сырье и массы, химические изделия и добавки
- Добыча сырья и подготовка, взвешивание и дозирование
- Прессование, формование и литье
- Сушка, обжиг и тепловые системы
- Сортировка, упаковка и паллетизация
- Качество и управление производственным процессом
- Обработка поверхности, инструменты для окончательной обработки и принадлежности
- Лабораторное и измерительное оборудование
- Приспособления для применения сжатого воздуха, электричества, электронной и нагревательной системы
- Огнеупорные материалы, ролики, печная фурнитура и плиты
- Инструменты, запасные части и принадлежности
- Разное: проектирование, консультационные услуги издательства, торговые ассоциации, разные организации и т. д.

<https://en.tecnaexpo.com/>