

Д. э. н. **В. М. Рытвин**¹, д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**² (✉),
к. т. н. **А. А. Пономаренко**², **С. И. Гильварг**¹

¹ ОАО «УК «РосСпецСплав-Группа МидЮрал», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 669.168.002.33:666.76.001.8

ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ШЛАК — ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СОСТАВА. Часть 2. Применение шлака ферротитана для производства огнеупоров в металлургии и других отраслях промышленности^{*1}

Дан обзор научно-исследовательских работ, проведенных с использованием титаноглиноземистого шлака начиная с 40-х годов прошлого столетия. Показано, что применение титаноглиноземистого шлака в качестве спекающей добавки позволяет улучшить функциональные свойства огнеупоров разного состава, магнезитового (периклазового) порошка, некоторых видов огнеупорного бетона. Шлак служит вторичным сырьем для получения TiO_2 , а также успешно используется при производстве кислотоупоров.

Ключевые слова: титаноглиноземистый шлак, магнезитовые (периклазовые) изделия, шпинельпериклазовые огнеупоры, алюмосиликатные огнеупоры, футеровка горна доменных печей, хромитопериклазовые бетоны, кислотоупоры.

Широкий ассортимент неорганических материалов, применяемых в настоящее время при производстве огнеупоров (более 200 наименований), условно можно разделить на 2 группы:

1 — заполнители (зернистая составляющая) и тонкомолотая часть (матрица), являющиеся огнеупорной основой неформованных огнеупорных смесей и (или) огнеупорных изделий; на их долю приходится, как правило, более 90 % массы, или объема товарной огнеупорной продукции;

2 — функциональные добавки, к числу которых относятся связующие (цементы), спекающие, минерализующие, ингибирующие вещества, антисмачиватели (гидро- и расплавофобизаторы), антиоксиданты и вещества комплексного действия. Среди материалов группы 2 наибольший практический интерес представляют функциональные добавки комплексного действия.

Ряд разновидностей алюминотермических шлаков обладают такой совокупностью физико-химических свойств, что позволяет их отнести как к заполнителям, так и к доступным и дешевым

функциональным добавкам комплексного действия. Огнеупорность ферротитановых (титаноглиноземистых) шлаков колеблется в пределах 1600–1700 °С, температура начала деформации под нагрузкой в пределах 1400–1450 °С. Эти показатели несколько ниже аналогичных для шлаков металлического хрома (хромоглиноземистых). Однако в отличие от последних титаноглиноземистые шлаки содержат до 25 мас. % оксидов титана, являющихся наиболее эффективным интенсификатором твердофазного синтеза, спекания, уплотнения и упрочнения огнеупоров и керамики. Даже введение в шихту всего 1–3 мас. % TiO_2 позволяет уменьшить пористость спека в 1,3–1,8 раза, повысить его механическую прочность, снизить температуру и длительность высокотемпературного обжига периклазовых, корундовых, шпинельных, муллитовых и других огнеупоров. В связи с исключительным спекающим и рекристаллизующим воздействием оксидов титана имеется возможность значительного снижения себестоимости производства огнеупорных и керамических изделий за счет сокращения удельных расходов энергоресурсов и увеличения производительности обжиговых тепловых агрегатов.

СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ ШПИНЕЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА

Впервые в СССР в 40-х годах прошлого столетия в УкрНИИО был выполнен большой объем научно-исследовательских работ по изучению

^{*1} Окончание. Часть 1 опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 год.



В. А. Перепелицын
E-mail: pva-vostio@bk.ru

влияния добавки различных соединений на спекание и рекристаллизацию периклаза и шпинели состава $MgAl_2O_4$ – Mg_2TiO_4 [1]. При введении добавки TiO_2 в периклаз и шихту шпинельного брикета наблюдались повышение скорости рекристаллизации шпинели и улучшение спекания (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что с увеличением содержания добавки TiO_2 в шихте более 10 % спекаемость брикета все еще улучшается, тогда как размер зерен шпинелида уменьшается. Микроскопические исследования показали, однако, в этом случае присутствие жидкой фазы уже при обжиге, вследствие чего получилось нарушение симбатного хода спекаемости роста зерен шпинелида. Существенно, что добавка ильменита ($FeTiO_3$) оказалась также весьма эффективной.

В 1944 г. А. С. Бережной [2] обратил внимание технологов на то, что «весьма подходящим материалом для изготовления шпинелидов» является получающийся в довольно больших количествах титаноглиноземистый шлак Ключевского завода ферросплавов (КЗФ). Этот шлак состоял в то время в основном из корунда (до 70 %) и рутила (~25 %) [1]. Химический состав пробы этого шлака, мас. %: SiO_2 1,06, TiO_2 24,80, Al_2O_3 68,50, Fe_2O_3 1,41, CaO 3,20, MgO 2,68, C 0,14, $Fe_{мет}$ 0,35.

Элементарный расчет показывал, что на базе этого шлака можно было получить твердый раствор, состоящий приблизительно из 75 % шпинели и 25 % ортотитаната магния. Для получения шпинелидного брикета исходили из шихты следующего состава, мас. %: титаноглиноземистый шлак 60, каустический магнезит 40.

После обжига при 1600 °С (в горне) брикет оказался исключительно плотным и прочным. Он состоял преимущественно из однородного шпинелида. После измельчения брикета до размера зерен примерно 2 мм из него изготавливали изделия следующего состава, мас. %: брикет 85, титаноглиноземистый шлак 9, каустический магнезит 6. После обжига в горне при 1600 °С изделия обладали следующими свойствами: линейная усадка 8,5 %, твердость по Моосу 8,5, предел прочности при сжатии 166,7 МПа, кажущаяся плотность 3,14 г/см³, истинная пористость 17 %, открытая пористость 10,9 %, огнеупорность 1900 °С, температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа: начало размягчения 1570 °С, 4 % дефор-

мации 1600 °С, разрушение выше 1700 °С (при испытании достигнуто не было).

Приведенные свойства изделий из шпинели ($0,75MgAl_2O_4 + 0,25Mg_2TiO_4$) показывают, что твердые растворы этого ряда обладают гораздо более ценными свойствами с точки зрения технологии огнеупоров, чем ряд $MgAl_2O_4$ – $MgFe_2O_4$. Слишком большая усадка изделий из титаноглиноземистого шлака и исключительно сильное спекание показывают, что температура обжига их может быть сильно снижена, особенно при изготовлении изделий для службы при температурах порядка 1550–1650 °С. Подобные шпинелидные изделия из титаноглиноземистого шлака должны были бы оказаться весьма подходящими для футеровки печей цементной промышленности, а может быть, и вращающихся печей для обжига магнезита. Для более ответственных изделий из титаноглиноземистого шлака можно рассчитывать уменьшение усадки, отрегулировав надлежащим образом спекание брикета, гранулометрический состав шихты изделий и количество добавки тонкомолотых титаноглиноземистого шлака и каустического магнезита.

Были изучены также магнезитовые (периклазовые) изделия с добавками титаноглиноземистого шлака. Такие изделия отличались повышенными пределом прочности при сжатии (>58,8 МПа) и кажущейся плотностью (2,82 г/см³ при добавке 10 % шлака в шихту), но температура их деформации под нагрузкой получилась несколько более низкой, чем обычно. Эта добавка могла бы, вероятно, быть использована при изготовлении магнезитовых сталеразливочных стаканов для усиления их спекания [1].

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛОТНЫХ МАГНЕЗИТОВЫХ (ПЕРИКЛАЗОВЫХ) ИЗДЕЛИЙ С ДОБАВКОЙ ФЕРРОТИТАНОВОГО ШЛАКА

Магнезитовые (периклазовые) изделия имеют высокие огнеупорность и шлакоустойчивость к высокоосновным силикатным расплавам. Однако при службе в условиях колебания температуры эти изделия подвержены интенсивному износу сколами в связи с крайне низкой термостойкостью. Вследствие относительно высокого значения ТКЛР периклаза ($13 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) магнезиальные огнеупоры, особенно высокоплотные, имеют, как правило, термостойкость не более одной стандартной теплосмены. Изготовление плотных

Таблица 1. Влияние титаносодержащих добавок на рекристаллизацию шпинели и спекаемость брикета*

Шихта	Состав шихты, %			Размер зерен шпинели, мкм		Показатель преломления шпинелида	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %
	Al_2O_3	MgO	добавка – ее количество, %	средний	максимальный			
1	70	30	–	10	25	1,718	2,91	19,2
2	68,5	29,5	TiO_2 – 2	10	25	–	3,11	13,5
3	65	30	TiO_2 – 5	15	25	1,730	3,01	16,7
4	56,3	33,7	TiO_2 – 10	25	50	1,750	3,06	16,5
5	43	37	TiO_2 – 20	5	10	–	3,30	16,0
6	63	27	$FeTiO_3$ – 10	15	25	1,760	3,29	11,5

* Температура обжига 1650 °С.

и одновременно термостойких магнезитовых огнеупоров в крупных промышленных объемах до настоящего времени является сложной технологической проблемой.

В Харьковском институте огнеупоров в 50-х годах прошлого века Е. В. Ивановым и В. М. Цынкиной было установлено, что введение в магнезитовую шихту 5 мас. % титаноглиноземистого шлака не только улучшает спекание, но и, что очень важно, повышает термостойкость огнеупора [3]. При разработке технологии оценивали влияние на свойства огнеупора трех спекающих титаносодержащих добавок: технического диоксида титана, титаножелезистого (ильменитового)

концентрата и титаноглиноземистого шлака КЗФ [2]. Химический состав исходного сырья (металлургический магнезит) и титаносодержащих добавок приведен в табл. 2. Огнеупорность ильменитового концентрата 1520 °С, титаноглиноземистого шлака 1640 °С.

Для изготовления лабораторных образцов был выбран следующий зерновой состав, мас. %: фракции 1–0,5 мм 40, 0,5–0,088 мм 20, мельче 0,088 мм 40. Добавки измельчали до фракции мельче 0,088 мм. Образцы прессовали на гидравлическом прессе под давлением 78,5 МПа и обжигали в криптолово-вой печи при 1500–1600 °С с 2-ч выдержкой. Результаты приведены в табл. 3 и показаны на рис. 1.

Таблица 2. Химический состав исходных материалов

Материал	Химический состав, %								$\Delta m_{\text{прк}}, \%$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	R ₂ O	FeO	
Металлургический магнезит	4,45	1,28	1,64	–	1,86	90,25	–	–	0,56
Диоксид титана	0,22	0,93	0,11	98,20	0,27	Следы	–	–	0,24
Титаножелезистый концентрат	2,72	2,57	36,68	40,72	0,46	2,98	0,36	13,30	–
Титаноглиноземистый шлак	0,68	67,53	2,21	22,60	3,33	4,54	0,48	0,42 (MnO)	–

Таблица 3. Характеристика экспериментальных образцов после обжига

Состав шихты, %				Свойства* изделий, обожженных при						
металлургический магнезит	диоксид титана	титаножелезистый концентрат	титаноглиноземистый шлак	1500 °С		1600 °С			температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	
				$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$P_{\text{отк}}, \%$	начало размягчения	разрушение
100	–	–	–	48,6	2,66	57,5	2,73	22,8	1450	1480
99	1	–	–	84,6	2,77	126,0	2,98	15,9	1520	1550
98	2	–	–	74,2	2,76	166,0	2,94	17,2	–	–
97	3	–	–	148,0	2,88	171,0	3,01	14,9	–	–
96	4	–	–	136,0	2,88	207,0	3,14	10,8	–	–
95	5	–	–	145,1	2,89	165,0	3,21	7,8	1520	1530
99	–	1	–	62,7	2,72	111,2	2,83	20,8	1500	1520
97,5	–	2,5	–	58,5	2,76	89,5	2,86	18,9	–	–
95	–	5	–	74,6	2,80	115,0	2,98	16,7	–	–
92,5	–	7,5	–	81,0	2,85	155,0	3,24	9,6	–	–
97,5	–	–	2,5	33,7	2,63	98,3	2,87	18,5	1470	1490
95	–	–	5	25,0	2,66	100,0	2,91	17,3	–	–
92,5	–	–	7,5	23,8	2,68	96,0	3,02	14,4	–	–
90	–	–	10	16,9	2,55	115,8	3,05	13,5	1470	1510

* $\sigma_{\text{сж}}$ — предел прочности при сжатии; $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность; $P_{\text{отк}}$ — открытая пористость. Температура деформации указана для образцов, обожженных при 1600 °С.

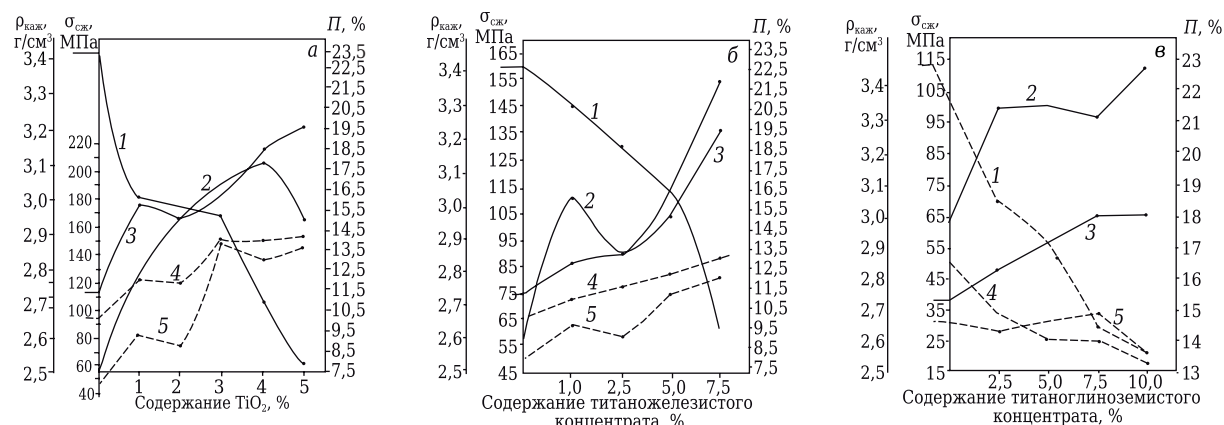


Рис. 1. Изменение свойств периклазовых изделий в зависимости от содержания добавки диоксида титана (а), титаножелезистого концентрата (б) и титаноглиноземистого шлака (в): 1 — пористость P (обжиг при 1600 °С); 2 — предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ (обжиг при 1600 °С); 3 — кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ (обжиг при 1600 °С); 4 — $\sigma_{\text{сж}}$ (обжиг при 1500 °С); 5 — $\rho_{\text{каж}}$ (обжиг при 1500 °С)

Таблица 4. Вещественный и зерновой составы образцов

Номер шихты	Содержание добавки, %			Зерновой состав, мас. %			Влажность, мас. %
	диоксид титана	титаножелезистый концентрат	титаноглиноземистый шлак	1–0,5 мм	0,5–0,088 мм	<0,088 мм	
1	0,5	–	–	39,2	22,3	38,5	3,4
2	–	1	–	38,3	23,7	38,0	3,4
3	–	–	2,5	37,5	22,8	39,7	3,4

Таблица 5. Свойства образцов после обжига при 1600 °С

Номер шихты	$\sigma_{сж}$, МПа	Плотность, г/см ³	$\rho_{каж}$, г/см ³	Истинная пористость, %	Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	
					начало размягчения	разрушение
1	91,5	3,53	2,92	17,2	1500	1510
2	58,7	3,53	2,89	18,1	1470	1480
3	76,5	3,53	2,87	18,8	1470	1480

Для проверки полученных результатов на Опытном заводе института были изготовлены изделия нормальных размеров из масс с титано-содержащими добавками. Для сопоставления показателей использовали массы того же зернового состава, что и при изготовлении лабораторных образцов. Временной связкой служил водный раствор мелассы из расчета 0,8 % на сухое вещество. Смешивание масс производили в лопастном смесителе в течение 20 мин. Для сопоставления различные добавки вводили в количествах, рассчитанных примерно на одинаковое содержание TiO_2 — 0,5 % (табл. 4). Изделия прессовали на гидравлическом прессе под давлением 66 МПа и обжигали при 1600 °С с 6-ч выдержкой.

Испытания показали, что наибольшее спекающее действие на периклазовую массу оказывают диоксид титана, затем титаножелезистый концентрат и титаноглиноземистый шлак (табл. 5).

Исследование термостойкости образцов промышленного формата показало, что при добавке титаноглиноземистого шлака помимо спекания повышается также термостойкость кирпича. Изделия, изготовленные с добавками диоксида титана или титаножелезистого концентрата, обнаруживали потерю массы после 12–15-й воздушной теплосмены, а при добавке титаноглиноземистого шлака потеря массы не наблюдалась даже после 25-й воздушной теплосмены.

Таким образом, установлены техническая возможность и экономическая целесообразность использования ферротитанового шлака вместо более дорогих титаносодержащих добавок.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛОТНОГО ТЕРМОСТОЙКОГО ШПИНЕЛЬПЕРИКЛАЗОВОГО ОГНЕУПОРА НА ОСНОВЕ СМЕСИ МАГНЕЗИТА И ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА

В обзорной статье по применению титаноглиноземистых шлаков для изготовления огнеупоров Ф. З. Долкарт приводит сведения о результатах поисковых работ, проведенных в УкрНИИО в период 1950–1955 гг. [3]. Экспериментальные резуль-

таты этих работ не потеряли своей актуальности в настоящее время и представляют большой не только научный, но и практический интерес. Удовлетворительные результаты были получены при изготовлении лабораторных образцов и изделий нормальных размеров (230×115×65 мм) на основе брикета из тонкомолотой смеси (остаток на сите с отверстиями 0,09 мм ~3,5 %) каустического магнетита (70 %) и титаноглиноземистого шлака (30 %).

Смесь для брикета затворяли водным раствором сульфитно-спиртовой барды в количестве 1 % (по сухой массе). Брикеты изготавливали на гидравлическом прессе под давлением 49 МПа. Влажность массы 6–7 %. Было опробовано также изготовление брикета на глиномялке при влажности массы 22 %. При выходе из мундштука глиномялки масса ломалась и на поверхности имела поперечные трещины. После обжига при 1600 °С брикет имел линейную усадку около 16 %, открытую пористость 15,5 %, кажущуюся плотность 3,10 г/см³ и предел прочности при сжатии 150,9–192,1 МПа.

При изготовлении изделий в шихту вводили 90 % измельченного брикета с заданным зерновым составом (из расчета получения шихты с содержанием ~50 % фракции 2–0,5 мм и 35 % <0,09 мм) и 10 % смеси, из которой ранее готовили брикет. Шихту увлажняли водным раствором сульфитно-спиртовой барды в количестве 1 % (по сухой массе). Влажность массы 3–4 %. Изделия формовали на прессе под давлением 4,9–9,8 МПа, а также трамбованием при давлении воздуха около 5 ат (0,5 МПа). Масса прессовалась хорошо, а при трамбовании плохо отставала от формы. Полуфабрикаты сушили при 40–50 °С. Его кажущаяся плотность 2,74 г/см³, предел прочности при сжатии около 30 МПа. После обжига при 1600 °С были получены изделия шпинельного типа (табл. 6). Свойства изделий, спрессованных под давлением 100 МПа: огнеупорность 1880 °С, температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа: начало деформации 1540–1550 °С, разрушение 1720–1750 °С, термостойкость 4 водяные теплосмены, дополнительная усадка после обжига при 1750 °С 0,6 %, теплопроводность при темпера-

Таблица 6. Характеристика образцов

Давление прессования, МПа	Линейная усадка, %	Плотность, г/см ³	$\rho_{\text{каж}}$ г/см ³	Пористость, %		$\sigma_{\text{сж}}$, МПа
				открытая	истинная	
50	3,6	3,58	3,00	16,0	16,1	105
100	3,0		3,10	13,3	13,3	149
Трамбование	3,0		3,14	12,2	12,3	139

туре горячей поверхности 500 °С 3,46 Вт/(м·К), ТКЛР в интервале 20–1000 °С $1,25 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹. Химический состав изделия, %: SiO₂ 3,08, TiO₂ 6,40, Al₂O₃ 30,98, Fe₂O₃ 1,72, CaO 2,92, MgO 55,10, $\Delta m_{\text{прк}}$ 0. Минеральный состав изделий характеризуется содержанием около 35,5 % периклаза, 50 % твердого раствора MgAl₂O₄ с Mg₂TiO₄, небольших количеств магнезиоферрита, монтичеллита и стекловидного вещества.

Целесообразно изготовить укрупненную опытную партию изделий шпинельного типа и испытать их в службе в футеровке вращающихся печей цементной промышленности и печей для обжига доломита. Испытание подобных изделий в футеровке печи для обжига цемента было также рекомендовано ранее А. С. Бережным [1].

Были подтверждены полученные ранее данные, что введение 5 % титаноглиноземистого шлака в магнезиальную шихту значительно повышает термостойкость магнезитового изделия. Испытание плотного магнезитового изделия, изготовленного с добавкой титаноглиноземистого шлака, показало повышенную термостойкость в сравнении с плотным изделием без добавки шлака. Это указывает на целесообразность испытания такого изделия в тех зонах печей (например, в стенах электросталеплавильной печи), в которых применение магнезитового огнеупора неэффективно из-за его низкой термостойкости.

ВЛИЯНИЕ ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА НА СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ

В УкрНИИО проводили также опыты по применению титаноглиноземистого шлака в качестве спекающей добавки при изготовлении высокоглиноземистых огнеупоров (С. А. Жихаревич и Е. А. Гиньяр, 1951 г.). Проведенные А. И. Ройзен лабораторные опыты по получению высокоглиноземистых огнеупоров из предварительно обожженного при 1500 °С и измельченного (<1 мм) титаноглиноземистого шлака с 15 % просьяновского каолина не дали желаемого улучшения физико-керамических свойств изделий. После обжига в криптоловой электропечи при 1450 °С образцы имели сравнительно невысокую огнеупорность (1610–1590 °С) и низкую температуру деформации под нагрузкой 0,2 МПа (начало размягчения 1380–1400 °С, разрушение 1400–1420 °С). Лабораторные работы по получению огнеупоров из предварительно обожженного и необожженного шлака с введением 10, 30 и 50,5 % технического

глинозема и добавкой от 5 до 10 % часово-ярской глины или 1 % сульфитно-спиртовой барды (по сухой массе) также не дали требуемых показателей для высокоглиноземистых огнеупоров. Образцы изготавливали из шихт следующего зернового состава: 45 % фракции 2–0,5 мм, 20 % мельче 0,09 мм и 35 % >0,09 мм. Добавка глины входила во фракцию мельче 0,09 мм. Технический глинозем предварительно обжигали в порошке или в виде брикета и вводили в шихты пропорционально в соответствующие фракции. После обжига лабораторные образцы (диаметр 36, высота 50 мм; диаметр 20, высота 20 мм) имели открытую пористость 20–22 %. В обжиге образцы часто вспучивались и деформировались.

Огнеупоры, получаемые таким способом, значительно уступали высокоглиноземистым изделиям и мало чем отличались от обычных шамотных. По данным [2], испытание подобного изделия (содержание Al₂O₃ 59,2 %, Ti₂O₃ 21,1 %) в футеровке вращающейся печи для обжига цемента показало, что такое изделие равноценно хорошему шамотному. Изготовление таких изделий для обычных целей из титаноглиноземистых шлаков, тем более при необходимости предварительной специальной их обработки (дробление, обжиг, измельчение), может быть оправдано только при выявлении специфических свойств изделий подобного типа и установлении для них особо эффективных зон применения.

СПЕКАНИЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОГО МАГНЕЗИТА С ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫМ ШЛАКОМ [4]

На комбинате «Магнезит», специализирующемся на производстве магнезиальных огнеупоров из крупнокристаллического магнезита Саткинского месторождения, обжиг сырья осуществляется во вращающихся и шахтных печах. Вследствие интенсивного растрескивания кристаллов MgCO₃ при обжиге около 30 % исходного сырья (15–40 мм) превращается в дисперсную пыль (<0,1 мм). По вещественному составу магнезиальная пыль представляет собой в основном кальцинированный магнезит (каустическая пыль), состоящий из смеси нанокристаллического оксида магния, низкокремнистого периклаза и остаточного карбоната магния [3, 4]. Отрицательным свойством каустической пыли является плохое спекание. Вследствие высокой пористости магнезитовый (периклазовый) клинкер ранее не использовался для производства огнеупора [5].

Для разработки технологии производства плотноспеченного периклаза из кальцинированного магнезита в Восточном институте огнеупоров изучали спекание каустической пыли с различными минерализующими добавками [4]. Химический состав обожженного материала, полученного из магнезитовой пыли без добавок, приведен в табл. 7.

В качестве добавок применяли чистые оксиды Fe_2O_3 , TiO_2 и технические продукты: окалину, титаномагнетитовый концентрат, шлак ферротитана (титаноглиноземистый шлак), химический состав которых характеризуется преимущественно содержанием оксидов железа, диоксида титана, глинозема (табл. 8). Выбор титаносодержащих материалов определяется эффективным спекающим действием TiO_2 на оксид магния. Образцы обжигали в криптоловых печах при 1400, 1500, 1600 и 1700 °С. Пористость образцов из пыли в натуральном состоянии (без дополнительного помола) после обжига высокая. В тонкодисперсном состоянии достаточное спекание пыли также не достигается. Добавки из чистых оксидов Fe_2O_3 и TiO_2 по-разному влияют на спекание при различных температурах каустической пыли. Добавка оксида железа способствует спеканию каустической пыли, почти полное спекание тонкомолотой пыли достигается при 1500 °С. Добавка TiO_2 резко усиливает спекание каустической пыли. При переработке частиц размерами менее 10 мкм спекающее действие TiO_2 проявляется более резко при спекании каустической пыли, при 1600 и 1700 °С

практически достигается полное спекание этой пыли. Влияние окалины, титаномагнетитового концентрата и титаноглиноземистого шлака изучали главным образом при спекании каустической пыли без дополнительного ее диспергирования (табл. 9). Окалина так же, как и чистый Fe_2O_3 , слабо спекает каустическую пыль. Вполне удовлетворительное спекание пыли достигается введением титаномагнетитового концентрата и титаноглиноземистого шлака. Определение пористости брикетов размерами 70×70, 230×112×65 и 300×150×65 мм после обжига (табл. 10) показало, что при введении 8 % титаноглиноземистого шлака достигается снижение пористости в 2 и более раза.

Исследование под микроскопом полированных образцов из каустической пыли, обожженных при 1600 °С, показало существенное различие в развитии процесса рекристаллизации периклаза в зависимости от температуры обжига, дисперсности и добавок. Микроструктура образцов из пыли, полученной при обжиге магнезита, свидетельствует о слабой рекристаллизации периклаза. Средний размер кристаллов 10,5–27,0 мкм. Количество силикатов между кристаллами увеличивается, количество и размеры пор уменьшаются (до 37,5 мкм). При добавке TiO_2 микроструктура каустической пыли резко изменяется. Зерна периклаза образуют плотный каркас кристаллов. Средний размер кристаллов возрастает (40 мкм), количество и размер пор значительно уменьшаются (10–150 мкм). Между зернами пе-

Таблица 7. Химический состав металлургического порошка из магнезитовой каустической пыли, обожженной при различных температурах

Магнезитовый порошок из пыли	Содержание (на прокаленное вещество), %				
	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Fe_2O_3	CaO	MgO
Обожженной при 1600 °С	6,2	2,8	2,5	2,9	86,0*
Обожженной при 1700 °С	2,7	1,4	2,0	2,5	91,2

* Пониженное содержание MgO обусловлено присадкой примесей флюсующих оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO) из печи за счет зольности применяемого топлива.

Таблица 8. Химический состав добавок, %

Материал	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	R_2O
Титаноглиноземистый шлак	1,68	71,36	11,44	1,60	–	10,86	3,62	0,20
Окалина	4,36	2,40		74,66	17,88	Следы	1,20	–
Титаномагнетитовый концентрат	2,40	1,30	43,00	–	50,20	–	3,48	–

Таблица 9. Спекание каустической пыли из вращающихся печей при введении различных добавок

Добавка	Количество добавки, %	Пористость, %		Усадка, %	
		при 1600 °С	при 1700 °С	при 1600 °С	при 1700 °С
Без добавок	–	34,5	31,2	12,4	15,0
Титаномагнетитовый концентрат	2	21,1	19,3	15,0	16,0
» »	4	17,1	15,6	16,3	18,3
» »	6	16,9	12,5	17,0	–
Окалина	2	24,6	24,8	13,6	13,0
»	4	23,8	21,6	15,0	15,0
Титаноглиноземистый шлак	2	23,3	23,6	15,0	16,7
» »	4	–	16,9	17,9	17,6
» »	6	12,1	11,8	18,3	–
» »	8	8,7	2,4	18,9	–

Таблица 10. Пористость обожженных брикетов из каустической пыли

каустическая пыль	Состав шихты, %		Температура обжига, °С	Пористость, %
	титаномагнетитовый концентрат	титаноглиноземистый шлак		
100	–	–	1640	35,2
98	2	–	1640	30,0
96	4	–	1640	25,0
96	–	4	1640	22,8
92	–	8	1640	18,2
92	–	8	1720	12,5

риклаза наблюдаются титанаты магния (белые) и небольшое количество силикатов. Особенно плотный каркас из кристаллов периклаза образуется в образцах из пыли с размерами частиц менее 10 мкм. В этом случае особенно резко снижаются количество и размер пор (10 мкм). Добавка к пыли титаномагнетитового концентрата или титаноглиноземистого шлака также усиливает рекристаллизацию периклаза. В образцах с 8 % титаноглиноземистого шлака наряду с титанатами появляются в отдельных зонах мельчайшие зародышевые кристаллы шпинели.

В результате лабораторных исследований и промышленных испытаний установлено, что каустическая пыль, получаемая при обжиге магнезита в промышленных вращающихся или шахтных печах, спекается неудовлетворительно. Повышение температуры обжига от 1600 до 1700 °С недостаточно для заметного улучшения спекания пыли и формирования плотной микроstructures. Спекание может быть усилено при высоком диспергировании пыли или при введении спекающих добавок. Значительно интенсифицируется спекание пыли при добавке технического TiO_2 , титаномагнетитового концентрата и особенно титаноглиноземистого шлака. Наиболее целесообразно введение в качестве уплотняющей добавки титаноглиноземистого шлака в количестве 7–9 %. Это может быть одним из способов уплотнения магнезитовых (периклазовых) порошков при обжиге каустической пыли путем предварительного (перед обжигом) брикетирования. Микроструктура образцов из каустической пыли свидетельствует об эффективном влиянии титаносодержащих добавок на рекристаллизацию периклаза, уменьшение количества и размеров пор.

ДИНАС С ДОБАВКОЙ ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА [6]

Восточным институтом огнеупоров совместно с Первоуральским динасовым заводом разработан способ изготовления динасовых изделий, сырец которых обладает повышенной термической стойкостью при обжиге [7]. Это позволяет значительно снизить потери динаса от брака в обжиге. Способ предусматривает добавку в динасовые массы от 0,6 до 0,8 % титаноглиноземистого шлака КЗФ.

Для изучения поведения таких огнеупоров изготовлена в промышленных условиях большая партия динаса (>800 т) для коксовых, стекловаренных и мартеновских печей. В настоящее время в еще сохранившихся на некоторых предприятиях мартеновских печах динас применяют только в нижнем строении: в стенах, сводах шлаковиков и регенераторов, разделительных стенах.

Стойкость и характер износа динаса в этих зонах, а также в главных сводах многократно описаны [8–12].

Опытный динасовый кирпич ПМ-17 (25 т) установили в трех секциях и четырех распорных арках свода шлаковика 240-т мартеновской печи, чередуя с кирпичом ПМ-4 (прямой), изготовленным по обычной технологии (рис. 2). Соотношение между обычным и опытным динасом примерно 1:1. Огнеупорность опытного кирпича 1710 °С, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1660 °С, открытая пористость 20,7–20,9 %, плотность 2,364 г/см³, предел прочности при сжатии 22,1–28,9 МПа. Химический состав: 94,00–95,22 % SiO_2 , 1,22–1,28 % Al_2O_3 , 1,27–1,45 % Fe_2O_3 , 1,61–2,86 % CaO , 0,14–0,16 % TiO_2 . Динас удовлетворял требованиям ГОСТ 4157–48.

В печи плавил кипящие стали Ст2 и Ст3 для углеродистой жести. Температура верхних рядов насадок регенераторов 1350 °С, свода шлаковиков до 1500 °С. После установки опытного кирпича печь проработала 8 мес; было выдано 382 плавки. Секции свода шлаковика и распорные арки из опытного кирпича сохранились без деформаций и термических сколов. Остаточная длина опытного и обычного динаса от 250 до 257 мм. Следовательно, износ по длине кирпичей колебался от 14 до 16 %. Различия в износе обычного и опытного кирпича не наблюдалось.

В исследованных кирпичах рабочая зона ошлакована. По длине наблюдается зональное строение. Цвет динаса менялся от черного в рабочей зоне до серого в переходной и желтого в наименее измененной. Свойства динаса после службы приведены в табл. 11. Первые три зоны кирпича сильно уплотнены, пористость колеблется от 0,6 до 0,8 %. Уплотнение, по-видимому, произошло в результате насыщения оксидами железа. Огнеупорность рабочих зон резко снижается из-за насыщения легкоплавкой фазой.

Плотность некоторых рабочих зон больше наименее измененной вследствие поглощения большого количества оксидов железа (5–8 %). Наряду с оксидами железа динас насыщается из плавильной пыли оксидами марганца, магния и щелочами. Оксид кальция, как и в сводовом динасе, мигрирует в зоны 3 и 4 (рис. 3).

Наименее измененная зона (6, 5) опытного кирпича состоит из обломков частично перерожденного кварца, сцементированных тридимитом, находящимся в стекловидном веществе, частично девитрифицированном. Обломки окружены и трещины заполнены изотропным бесструктурным метакристобалитом. В переходной зоне (4, 3) остаточный кварц полностью перерождается в изотропный чешуйчатый кристобалит. Преобладают хорошо ограненные кристаллы тридимита, образующие вместе со стекловидным веществом связующую массу материала. Рабочая зона (2, 1) состоит в основном из крупных копьевидных двойников и призматических кристаллов тридимита. В промежутках между зернами тридимита находится слабо окрашенное стекловидное вещество, содержащее точечные выделения, возможно относящиеся к магнетиту. Часто стекловидное вещество образует крупные (до 0,8 мм) неправильной формы участки, в которых интенсивно растворяются кристаллы тридимита с образованием характерных корродированных контуров. Стекловидное вещество местами содержит бурый девитрификат с показателем преломления, значительно превышающим показатель преломления стекла.

Особенностью фазового состава динаса после службы в мартеновской печи является присутствие ферритов кальция, что подтверждено рентгенографическим анализом^{*2}. Скорость перерождения материала в обычном и опытном изделиях примерно одинакова. Количество стеклофазы в наименее измененной зоне изделия с добавкой шлака несколько повышено, но, начиная с переходной зоны, оно одинаково в обычном и опытном кирпичах.

^{*2} Выполнен Л. П. Судаковой.

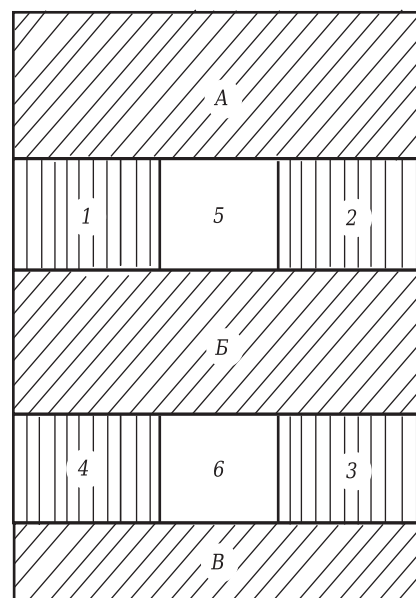


Рис. 2. Расположение опытного кирпича в своде шлаковика (вид сверху): А, Б, В — секции свода шлаковика; 1–4 — распорные арки свода; 5, 6 — вертикалы

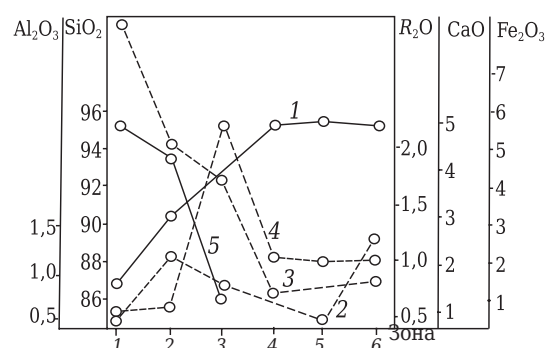


Рис. 3. Распределение оксидов по зонам, %: 1 — SiO_2 ; 2 — Al_2O_3 ; 3 — Fe_2O_3 ; 4 — CaO ; 5 — R_2O

Количественные изменения тридимита, кварца и стекла по зонам в обычном и опытном динасе после службы в нижнем строении мартеновской печи показаны на рис. 4, процессы рекристаллизации тридимита — на рис. 5. Перерождение кварца в динасе с добавкой титаноглиноземистого шлака несколько меньше в наименее из-

Таблица 11. Характеристика динаса после службы в распорной арке свода шлаковика

Динас	Зона		Огнеупорность, °С	$P_{\text{отк}}$, %	Водопоглощение, %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Плотность, г/см ³
	номер п/п	протяженность, мм					
Обычный	1	3–5	1460	1,9	0,8	2,35	2,404
	2	19–22	1600	5,1	2,2	2,31	2,377
	3	43–73	1660	8,4	4,2	2,02	2,412
	4	20–28	1700	20,4	10,8	1,89	2,375
	5	35–40	1700	20,3	10,8	1,88	2,378
	6	100–108	1700	18,6	9,7	1,92	2,374
Опытный	1	3–5	1540	1,3	—	—	2,428
	2	10–15	1580	3,5	1,5	2,29	2,383
	3	40–65	1610	6,9	3,1	2,23	2,386
	4	10–45	1650	18,1	9,3	1,95	2,373
	5	30–36	1690	17,5	9,0	1,94	2,381
	6	115–120	1700	18,4	9,5	1,94	2,377

мененной зоне, чем у обычного динаса, что обусловлено более высоким содержанием глинозема в первом. Остаточный кварц сохраняется в обоих изделиях до зоны 3. Таким образом, добавка титаноглиноземистого шлака в общем не ухудшает микроструктуру динаса в службе по сравнению с динасом без добавки шлака. Стойкость динаса с добавкой титаноглиноземистого шлака в своде шлаковика мартеновской печи такая же, как и у серийного динаса, следовательно, такие огнеупоры можно применять в металлургических агрегатах при температуре службы до 1600 °С.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОТИТАНОВОГО ШЛАКА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТИ ФУТЕРОВКИ ГОРНА ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

В 60-х гг. прошлого столетия в ремонтируемых доменных печах установлено образование настелей, обогащенных титаном [13]. Настыли содержали значительное количество карбонитридов титана, являющихся твердым раствором карбида и нитрида титана $Ti[C, N]$ и выполняющих роль защитного слоя углеродистой футеровки горна. Подобного рода настыли на рабочей поверхности огнеупоров принято называть гарнисажем. После

этого открытия во всем мире стали применять доменную шихту с добавками титановой руды или титаносодержащего рудного концентрата, доменного шлака и агломерата.

Позднее было выявлено, что при доменной плавке титаносодержащих шихт резко ухудшается жидкоподвижность шлака в связи с образованием гренали [13]. Греналь представляет собой гетерогенную многофазную смесь капель чугуна, шлака и карбонитрида титана. Средний химический состав карбонитридного гарнисажа на футеровке горна доменной печи Магнитогорского металлургического комбината, мас. % [14]: Fe 73,26, $Ti(C, N)$ 21,93, CaO 0,31, Al_2O_3 0,75, MgO 0,12, SiO_2 0,50, S 0,045, Si 2,24, C 3,83. Гарнисаж имеет очень неоднородную микроструктуру. Содержание карбонитридов варьируется от 3 до 84 мас. %. Установлено, что гарнисаж представляет собой продукт адгезии и химического взаимодействия гренали с углеродистой футеровкой горна. Составы гренали и гарнисажа различаются в основном количественным содержанием главных фаз: железа и $Ti(C, N)$.

Средний химический состав гренали, образующейся при доменной плавке титаномagnetитовой руды Качканарского ГОКа на Нижнетагильском металлургическом комбинате [15], мас. %: Fe 45,7, TiO_2 7,1, SiO_2 14,9, Al_2O_3 7,8, CaO 14,7, MgO 6,0, MnO 0,6, C 2,5, V_2O_5 1,38.

В связи с высоким содержанием TiO_2 (до 25 мас. %) предложено использование титаноглиноземистых шлаков КЗФ для формирования карбонитридного гарнисажа в доменных печах. Техническое решение базировалось на результатах изучения фазового состава этих шлаков, их поведения в высокотемпературной восстановительной среде, в частности в условиях прямого и косвенного карботермического восстановления [16]. Термодинамическими расчетами энергии Гиббса (ΔG_T^0) установлены теоретические температуры начала реакции восстановления (табл. 12) [17]. Образование карбида титана TiC происходит при температурах почти на 1000 °С ниже, чем металлического титана. Температуры плавления TiC и TiN , образующих непрерывный ряд твердых растворов, 3150–3205 °С, что может повысить огнеупорность титаноглиноземистого шлака на 400–600 °С.

Научные и технико-экономические предпосылки высокой эффективности применения ферротитанового шлака для продления кампании доменных печей:

- наличие титана в виде оксидных соединений различной окисленности (TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO , Ti), в том числе в виде металла и низших оксидов, что интенсифицирует синтез карбонитридов;

- низкое содержание вредных примесей (S, P) в шлаке;

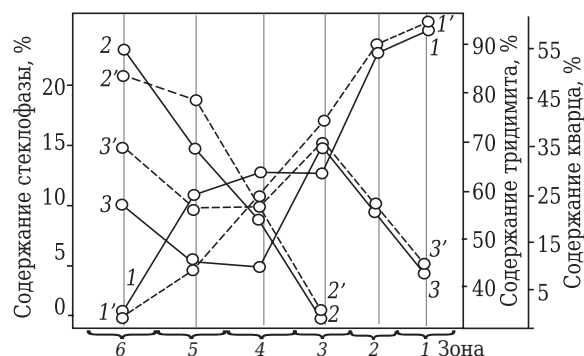


Рис. 4. Минералообразование в зонах после службы: 1, 1' — тридимит; 2, 2' — кварц; 3, 3' — стекловидное вещество + метакристаллит. Цифры без штриха — обычный динас, со штрихами — опытный динас

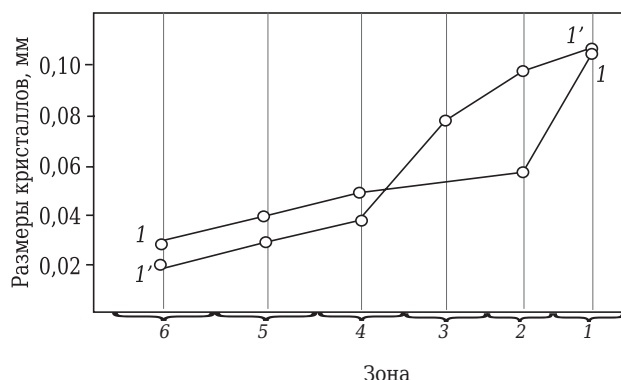


Рис. 5. Рекристаллизация тридимита динаса по зонам: 1 — обычный динас; 1' — опытный динас

Таблица 12. Химические превращения соединений титана в восстановительной среде (прямое карботермическое восстановление)

Номер	Исходная фаза	Химическая реакция	Температура начала реакции, °С	Продукт реакции	Температура плавления продукта реакции, °С
1	TiO ₂	3TiO ₂ + C → Ti ₃ O ₅ + CO ↑	890	Ti ₃ O ₅	2170
2	Ti ₃ O ₅	2Ti ₃ O ₅ + C → 3Ti ₂ O ₃ + CO ↑	1280	Ti ₂ O ₃	2120
3	TiO	TiO + C → Ti + CO ↑	2085	Ti	1664
4	TiO ₂	TiO ₂ + 3C → TiC + 2CO ↑	1047	TiC	3150
5	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃ + 5C → 2TiC + 3CO ↑	1378	TiC	3150
6	CaTiO ₃	CaTiO ₃ + 3C → CaO + TiC + 2CO ↑	1480	TiC	3150
7	Ti	Ti + 0,5N ₂ → TiN	>1600	TiN	3205

– достаточно большие запасы этого шлака в отвале (>1,0 млн т);

– низкая стоимость шлака при высоком содержании титана (в сравнении с кондиционными титановыми рудами, рудными концентратами и продуктами их окискования — агломерат, окатыши).

ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ С ДОБАВКОЙ КЛИНКЕРА НА ОСНОВЕ Al₂O₃–MgO–TiO₂

Японская фирма «Rozai Kogyo Kaisha, Ltd» разработала магнезиальноглиноземистый бетон с добавкой спеченного титанистого периклазошпинельного клинкера, показавшего повышенную износоустойчивость в футеровке промежуточных ковшей МНЛЗ [18]. Химический состав клинкера приведен в табл. 13. Минеральный состав клинкера представлен периклазом и шпинелью, состоящей из твердого раствора MgAl₂O₄ и Mg₂TiO₄. Высокая коррозионная шлакоустойчивость бетонов с добавками клинкеров С и Д, по мнению авторов, обусловлена химическим взаимодействием шпинельной фазы с известью (из шлака) с образованием перовскита CaTiO₃, имеющего температуру плавления 1960 °С по реакции Mg₂TiO₄ + CaO → CaTiO₃ + 2MgO.

Таблица 13. Химический состав клинкера, мас. %

Оксид	Клинкер С	Клинкер Д
SiO ₂	2,09	2,19
Al ₂ O ₃	21,07	5,56
Fe ₂ O ₃	0,27	0,29
TiO ₂	15,02	6,61
MgO	60,09	83,77

В качестве титансодержащего компонента шихты для получения аналогов клинкеров С и Д нами предложено использовать высокотитанистый титаноглиноземистый шлак, в котором содержание CaO не превышает 10 мас. %.

ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ШЛАК — КОМПОНЕНТ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ БЕТОНОВ

В Восточном институте огнеупоров разработан вещественный состав огнеупорного магнезиальношпинелидного бетона на основе природного хромита и магнезиального цемента [19].

Огнеупорный бетон содержит, мас. %: хромит (<2 мм) 60, титаноглиноземистый шлак 10, периклазовый цемент 30. Титаноглиноземистый шлак используется в зерне фракции 2,0–0,5 мм. Периклазовый цемент должен содержать минимальное количество влаги (4–5 %). При изготовлении безобжиговых изделий или монолитных футеровок необходимо наибольшее уплотнение путем прессования, трамбования и выбротрамбования. В воду затворения следует вводить эпсомит MgSO₄·7H₂O в количестве 2,0–2,5 % (сверх 100 %).

Бетон имеет следующие физико-керамические свойства: открытую пористость 14,1 %, предел прочности при сжатии 50,0 МПа, рост при 1650 °С и 4-ч выдержке 0,7 %, температуру начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа необожженных образцов 1710 °С, обожженных при 1650 °С после 4-ч выдержки 1800 °С. Введение шлака производства ферротитана оказывает положительное влияние на формирование керамической структуры огнеупорного бетона при термообработке или в процессе службы в футеровке тепловых агрегатов. Бетон обладает высокой износоустойчивостью по отношению к кислым шлаковым расплавам и окатиноустойчивостью при эксплуатации в нагревательных печах прокатного производства.

ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ШЛАК — ВТОРИЧНОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

В последние годы в ИМЕТ УрО РАН под руководством акад. Л. И. Леонтьева проведены детальные исследования по комплексной переработке природного рудного минерального сырья Уральского региона [20]. В частности, установлено, что резервом повышения эффективности переработки титаномagnetитовых руд в перспективе может быть реализация способов извлечения титана из доменных шлаков, содержащих до 10 мас. % TiO₂. Как показали исследования, из доменных шлаков от выплавки чугуна из титаномagnetитовых концентратов Качканарского, Первоуральского и других железорудных месторождений Урала можно извлекать полупродукты, содержащие до 80 мас. % диоксида титана. Такие полупродукты пригодны для изготовле-

ния не только титановых дубителей, например TiOSO_4 (оксосульфат титана), но и высококачественного, соответствующего мировому уровню пигментного диоксида титана. Кроме того, согласно разработанной технологической схеме, основные переделы которой проверены в ОАО «Лакокраска» (г. Челябинск), из доменного шлака попутно можно получать кальциевую селитру в качестве удобрения и жидкое стекло.

Как известно [17], титаноглиноземистые шлаки КЗФ содержат до 20 мас. % TiO_2 , т. е. практически в 2 раза больше, чем вышеописанные доменные. Это дает основания считать их более ценным техногенным сырьем для получения титановых соединений различного назначения (пигментный продукт, дубитель и др.). Глинозем, имеющийся в шлаках ферротитана в количестве до 70 мас. %, вполне можно использовать не только для получения алюминия, но и для синтеза цеолитов, коагулянтов, например оксихлорида алюминия — ценного реагента для водоочистки, и других продуктов повышенного спроса. Однако вопросы комплексной переработки шлаков ферротитана требуют дальнейшего глубокого изучения в специализированных организациях.

ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОТОУПОРОВ

Группой сотрудников АМОУ ВПО САГМУ (г. Самара) разработана керамическая масса для получения кислотоупоров на основе необогащенного каолина и шлака от производства ферротитана, имеющая следующий вещественный состав, мас. %: каолиновая глина 50–80, титаноглиноземистый шлак 20–50 [21].

Минеральный состав каолиновой глины представлен следующими минералами: каолинитом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (45–50 %), полевым шпатом $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (20–23 %), кварцем SiO_2 (10–20 %), кальцитом CaCO_3 (2–4 %), оксидами железа (1–3 %), органическими примесями — гумусовые вещества (1,8–2,0 %). Усредненный химический состав необогащенного каолина, мас. %: SiO_2 69,8, Al_2O_3 16,38, Fe_2O_3 3,10, CaO

3,02, MgO 1,42, R_2O 0,20, $\Delta m_{\text{прк}}$ 5,08. По суммарному содержанию $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ каолин относится к полукислым глинам с высоким содержанием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3,0$ %), по содержанию частиц размерами менее 0,005 мм (35–38 %) данное сырье относится к грубодисперсному, по пластичности — к умеренно пластичному (число пластичности 10–15), по чувствительности к сушке — к малочувствительному, по огнеупорности — к тугоплавкому (огнеупорность 1520–1550 °С), по спекаемости — к среднеспекающемуся с интервалом спекаемости 100–200 °С.

Шлаки от выплавки ферротитана имеют плотную структуру, предел прочности при сжатии более 100 МПа, огнеупорность выше 1770 °С, температуру начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа выше 1700 °С. Усредненный химический состав шлаков представлен следующими оксидами, мас. %: SiO_2 2,4, Al_2O_3 72,06, Fe_2O_3 0,34, CaO 11,4, MgO 3,5, TiO_2 10,3. Введение в составы керамических масс шлака от выплавки ферротитана за счет повышенного содержания в нем Al_2O_3 позволяет значительно повысить термостойкость и кислотостойкость кислотоупоров.

Керамическую массу готовят пластическим способом при влажности 20–24 %, из нее формуют плитки типа ПК-1, которые сушат до остаточной влажности не более 5 % и обжигают при 1250 °С. Физико-механические свойства кислотоупоров приведены в табл. 14.

Таблица 14. Физико-химические показатели кислотоупоров

Показатели	Каолин : шлак ферротитана, %		
	80 : 20	70 : 30	50 : 50
Морозостойкость	105	145	140
Предел прочности при изгибе, МПа	73,8	93,8	90,2
Термостойкость, циклы	17	27	26
Кислотостойкость, %	99,20	99,35	99,31

Использование техногенного сырья при производстве кислотоупоров не только позволяет улучшить их главные функциональные свойства, но и способствует утилизации промышленных отходов и охране окружающей среды.

Библиографический список

1. **Бережной, А. С.** К физико-химии шпинелидов и к использованию их в технологии огнеупорных материалов // в книге : Сб. трудов, посвященных 60-летию П. П. Будникова / А. С. Бережной. — М. : Издательство МПСМ, 1946. — С. 169–202.
2. **Иванов, Е. В.** Технология высокоплотных магнетитовых изделий (с добавкой FeTiO_3) // Сборник научных трудов ВНИИО / Е. В. Иванов. — 1955. — Вып. 1 (XVIII). — С. 191–205.
3. **Долкарт, Ф. З.** О применении титаноглиноземистых шлаков для изготовления огнеупоров / Ф. З. Долкарт // Огнеупоры. — 1957. — № 7. — С. 300–305.

4. **Брон, В. А.** Влияние добавок, дисперсности и температуры обжига на спекание каустической пыли / В. А. Брон, М. И. Диеперова, Г. С. Кротова // Огнеупоры. — 1964. — № 5. — С. 221–226.
5. **Перепелицын, В. А.** Исследование вещественного состава каустической магнетитовой пыли / В. А. Перепелицын, Г. В. Долгих, К. В. Симонов // Огнеупоры. — 1970. — № 9. — С. 47–54.
6. **Брон, В. А.** Испытание динаса с добавкой титаноглиноземистого шлака в нижнем строении мартеновской печи / В. А. Брон, А. А. Бичурина, В. А. Перепелицын [и др.] // Огнеупоры. — 1967. — № 4. — С. 27–29.

7. **А. с. 146229 СССР.** Способ повышения термической устойчивости диоксида циркония / А. А. Бичурина, В. А. Брон, И. Т. Губко, М. И. Костомаров, К. И. Сафонова, И. Д. Сизов, Е. В. Хитро. — № 692365/29 ; заявл. 05.01.61, Бюл. № 7 (1962 г.).
8. **Пинес Б. Я.** Физические и физико-химические процессы при износе огнеупоров в сталеплавильных агрегатах / Б. Я. Пинес. — М. : ОНТИ, 1935. — С. 5–21.
9. **Басьяс, И. П.** Регенераторы мартеновских печей / И. П. Басьяс, А. И. Черноголов. — М. : Metallurgizdat, 1961. — С. 115–123.
10. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. — М. : Изд. АН СССР, 1952. — С. 49–52.
11. **Френкель, А. С.** Износ огнеупоров в насадках регенераторов мартеновских печей / А. С. Френкель, О. М. Маргулис // Сталь. — 1950. — № 2. — С. 124–135.
12. **Мамыкин, П. С.** Огнеупорные изделия / П. С. Мамыкин. — М. : Metallurgizdat, 1955. — С. 117–128.
13. **Долматов, В. А.** Фундаментальные исследования механизма образования в горне доменной печи настыва, обогащенной титаном / В. А. Долматов // Новости черной металлургии за рубежом. — 2002. — № 2. — С. 30–34.
14. **Гостенин, В. А.** Структура карбонитридного гарнисажа, образующегося в горне и лещади / В. А. Гостенин, С. К. Сибигадуллин, А. Л. Мавров [и др.] // Сталь. — 2007. — № 2. — С. 29, 30.
15. **Филиппов, В. В.** Исследование условий формирования гренали при плавке титаномagnetитов Качканарского ГОКа / В. В. Филиппов, В. С. Рудин, А. Чернавин [и др.] // Сталь. — 2000. — № 5. — С. 15–18.
16. **Перепелицын, В. А.** Материаловедение ферросплавных алюминотермических шлаков / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. Г. Григорьев // Инновации в материаловедении и металлургии. Материалы 1-й Международной интерактивной научно-практической конференции. Часть 1. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. — С. 168–182.
17. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.
18. **Очагова, И. Г.** Свойства бетона с добавкой Al_2O_3 – MgO – TiO_2 -сырья для промежуточных ковшей МНЛЗ / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 2008. — № 3. — С. 89–91.
19. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник в двух книгах ; под ред. проф. И. Д. Кашеева. Книга 1. Производство огнеупоров. — М. : Интернет Инжиниринг, 2000. — С. 110.
20. **Леонтьев, Л. И.** О новых решениях в переработке комплексного сырья черной металлургии / Л. И. Леонтьев, С. К. Носов, А. А. Карпов [и др.] // Сталь. — 2003. — № 11. — С. 19–21.
21. **Пат. 2430063 Российская Федерация.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. К. Семёнычев, В. З. Абдрахимов. — № 2009100477/03 ; заявл. 11.01.09 ; опубл. 27.04.10, Бюл. № 32. ■

Получено 12.04.17

© В. М. Рытвин, В. А. Перепелицын, А. А. Пономаренко, С. И. Гильварг, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2018 Technologies · Innovations · Materials

10–13 апреля 2018 г.
г. Мюнхен, Германия



На выставке Ceramitec представлены:

- Сырье, материалы, добавки
- Оборудование для производства
- Штамповка, формовка и отливка, сушка
- Установки обжига и термической обработки
- Производство огнеупорных материалов
- Производство технической керамики
- Порошковая металлургия
- Технологии измерения и контроля качества
- Научные разработки и др.

<http://www.ceramitec.com>