



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

*С Новым  
Годом!*

12

ДЕКАБРЬ 2021

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КАЩЕЕВ И. Д.**  
Зам. главного редактора **АКСЕЛЬРОД Л. М.**

|                   |                   |                                    |
|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| БЕЛЯКОВ А. В.     | ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А. | ANEZIRIS CHRISTOS G.<br>(ГЕРМАНИЯ) |
| БАЖИН П. М.       | ПИВИНСКИЙ Ю. Е.   | ANTONOVICH VALENTIN (ЛИТВА)        |
| БОРЗОВ Д. Н.      | СОКОВ В. Н.       | EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)          |
| ВЕРЕЩАГИН В. И.   | СОКОЛОВ В. А.     | GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)         |
| ВОРОНИНА О. Б.    | СОСКОВЕЦ О. Н.    | JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)            |
| ГОРБАНЕНКО В. М.  | СТОЛИН А. М.      | MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)        |
| ГОРОХОВСКИЙ А. М. | СУВОРОВ С. А.     | PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)      |
| ДАВЫДОВ С. Я.     | ТАРАСОВСКИЙ В. П. | RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)          |
| ДОРОГАНОВ В. А.   | ФИЛОНОВ М. Р.     | SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА)        |
| ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.    | ШЕВЧИК А. П.      | STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)            |
| КУЗНЕЦОВ Д. В.    | ШЕШУКОВ О. Ю.     | WOHRMEYER CHRISTOPH<br>(ГЕРМАНИЯ)  |
| ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.     | ЮРКОВ А. Л.       |                                    |
| ЛУКИН Е. С.       |                   |                                    |
| МОЖЖЕРИН В. А.    |                   |                                    |

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына*  
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*  
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*  
Корректор *Ю. И. Королёва*

Журнал зарегистрирован Федеральной службой  
по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций.  
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

Адрес редакции:  
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)  
Тел.: (495) 955-01-82  
E-mail: [ogneupor@imet.ru](mailto:ogneupor@imet.ru), [ognemet@misis.ru](mailto:ognemet@misis.ru)



Статьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются  
в журнале «**Refractories and Industrial Ceramics**»,  
издаваемом международным информационно-издательским  
консорциумом «Springer»

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в ООО «Первая оперативная типография»  
115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5  
Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) — в международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

Ответственность за достоверность информации в публикуемых материалах и рекламе несут авторы и рекламодатели.  
Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов опубликованных материалов

Подписано в печать 21.12.21. Формат 60×84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,75.  
Заказ

## СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## RAW MATERIALS

**Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Валиев Н. Г., Старцев В. А.** Обеспечение безопасности при разработке бокситовых рудников.....3

**Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Valiev N. G., Startsev V. A.** Ensuring safety in the development of bauxite mines.....3

## ТЕПЛОТЕХНИКА

## HEAT ENGINEERING

**Матюхин В. И., Матюхина А. В., Пуненков С. Е.** Совершенствование тепловой работы шахтной печи для сушки асбестового сырья.....7

**Matykhin V. I., Matykhina A. V., Punenkov S. E.** Improvement of thermal operation of mine furnace for asbestos raw material drying.....7

**Нижегородов А. И., Гаврилин А. Н., Мойзес Б. Б., Исмаилов Г. М.** Исследование работы экспериментальной платформенной электропечи с нагревающими элементами размещенными под подовой плитой.....14

**Nizhegorodov A. I., Gavrilin A. N., Moyzes B. B., Ismailov G. M.** Research of the experimental platform electric furnace with heating elements placed under the subside plate.....14

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Барский Евгений.** Преодоление проблем параметра энтропия.....21

**Barsky Eugene.** Problems of the entropy parameter.....14

**Уваров В. И., Капустин Р. Д., Федотов А. С., Кириллов А. О.** Получение пористых керамических конвертеров на основе карбида кремния для дегидрирования этилбензола в стирол.....28

**Uvarov V. I., Kapustin R. D., Fedotov A. S., Kirillov A. O.** Obtaining porous ceramic silicon carbide-based converters for ethylbenzene dehydrogenation in styrene.....28

**Манашева Э. М., Манашев И. Р., Зиятдинов М. Х., Макарова И. В.** Опыт разработки и применения СВС нитрида ферросилиция для повышения стойкости леточных масс доменных печей.....34

**Manasheva E. M., Manashev I. R., Zathdinov M. Kh., Makarova I. V.** Development and application of SHS nitride ferrosilica to increase the resistance of the vomits of domain furnaces.....34

**Иванов Д. А.** Применение статистической теории Вейбулла для оценки термостойкости керамических материалов....42

**Ivanov D. A.** Application of the statistical Weibull theory to estimate the thermal shock resistance of ceramic materials...42

**Хайдаров Т. Б., Козаев А. А., Хабибулин Э. Э., Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Лысов Д. В., Кузнецов Д. В., Бурмистров И. Н.** Разработка метода обесцинкования железосодержащих отходов путем термообработки в восстановительной атмосфере.....50

**Khaidarov T. B., Kozhev A. A., Khabibulin E. E., Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Lysov D. V., Kuznetsov D. V., Burmistrov I. N.** Development of the method of drug-containing waste by heat treatment in a reducing atmosphere.....50

**Соловьева А. Е.** Изменения кристаллической структуры и электрофизических свойств поликристаллического оксида индия при нагреве на воздухе...55

**Solovyeva A. E.** Changes in the crystal structure and electro physical properties of polycrystalline indium oxide when heated in air.....55

## ЭКОНОМИКА И РЫНОК

## ECONOMY AND MARKET

**Аксельрод Л. М., Гартен В.** Огнеупорная отрасль в 2020 г., тенденции ее развития. Часть 1.....61

**Axelrod L. M., Garten V.** The refractory industry in 2020, the trends of its development. Part 1 .....61

Статьи, опубликованные в журнале «Новые огнеупоры» в 2021 г. ....70

Articles published in the journal «Novye Ogneupory» in 2021.....70

**Abstracts**.....77

**Abstracts**.....77

Д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), д. х. н. Р. А. Апакашев, д. т. н. Н. Г. Валиев,  
к. т. н. В. А. Старцев

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,  
Екатеринбург, Россия

УДК 553.492.1:662.281.74

## ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ БОКСИТОВЫХ РУДНИКОВ

Приведены характеристики боксита как сырья для производства огнеупоров. Рассмотрен ряд крупных месторождений боксита на территории России. Предложены варианты безопасной крепи для поддержания горных арочных выработок и анкерное устройство с расположением анкера в слое бокситового пласта. Дано определение нагрузки на крепь со стороны свода.

**Ключевые слова:** бокситовые рудники, бокситы, выработка арочной формы, анкер, гибкая оболочка.

**Б**окситы — горная порода, являющаяся важнейшим сырьем для производства алюминия. По масштабам производства и потребления алюминий занимает второе место после железа и первое среди цветных металлов, что связано с его универсальными физико-механическими свойствами [1]. В практике промышленного использования бокситовых горных пород принято выделять собственно бокситы, относящиеся к группе алитов и характеризующиеся содержанием оксида алюминия, более чем в 3 раза превышающим содержание оксида кремния. Для производства огнеупоров применяется как высокоглиноземистое, так и кремнеземистое бокситовое сырье. В последнем случае требуется небольшое содержание оксидов железа, титана и кальция, так как все эти примеси снижают огнеупорность, температуру начала деформации под нагрузкой, шлакоустойчивость и другие важные свойства огнеупорных изделий. В требованиях к бокситовому сырью для производства огнеупоров регламентируется содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для сырья первого сорта соответственно не более 1 % и не более 2 %, для сырья второго сорта не более 2 % и более 3 % ([https://studbooks.net/2505440/tovarovedenie/vysokoglinozemistyey\\_materialy](https://studbooks.net/2505440/tovarovedenie/vysokoglinozemistyey_materialy)).

В зависимости от вида примесей истинная плотность бокситов колеблется от 2,3 до 3 г/см<sup>3</sup> и после обжига увеличивается до 3–3,5 г/см<sup>3</sup>.

Оксиды железа и кальция снижают огнеупорность бокситов. Наименее загрязненные бокситы имеют огнеупорность до 1800–1900 °С. Обязательным условием использования бокситов для изготовления огнеупорных изделий является предварительный обжиг сырья на шамот из-за высокой усадки при нагревании. Наиболее благоприятный режим обжига подбирается при разработке технологии производства.

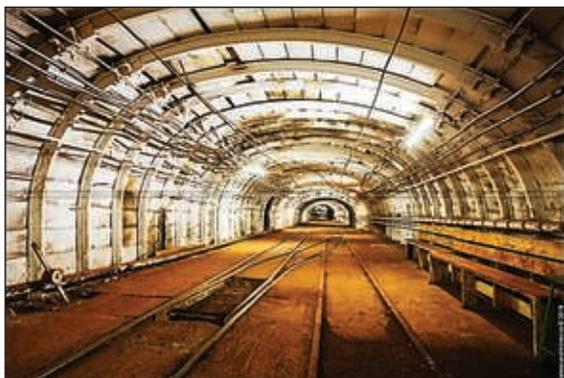
Россия и страны СНГ располагают крупнейшими природными ресурсами разнообразного высокоглиноземистого сырья. Разведанные и перспективные запасы кианитового сырья в Мурманской обл. и Республике Карелия со средним содержанием кианита от 27 до 34 % (реже 38–40 %) практически неисчерпаемы. На территории России известен целый ряд менее значительных месторождений кианита: на Урале, в Сибири, в Алтайском крае. Недавно открыто крупное месторождение силлиманитовых сланцев в Кяхтинском районе Бурятии. На территории Казахстана имеются многочисленные месторождения андалузита и диаспора, реже кианита и джюмюртьерита в Карагандинской, Восточно-Казахстанской и Южно-Казахстанской области. Андалузитовые руды имеются также в Армении (Сиси-Мадапское, Шагарбанское). Месторождения корунда известны в Казахстане (Семиз-Бугу), в Якутии (Чайнытское) и в некоторых районах Урала (Кыштым, Миасс и др.).

Входящий в компанию РУСАЛ Североуральский бокситовый рудник (СУБР) является ведущим предприятием по добыче боксита. На сегодняшний день в составе СУБР четыре действующих шахты: Красная Шапочка, Кальинская, Ново-Кальинская и Черемуховская. В 2015 г. начался новый этап развития СУБРа — запущена в эксплуатацию шахта Черемуховская-Глубокая глубиной 1550 м [1]. На шахты Североуральска

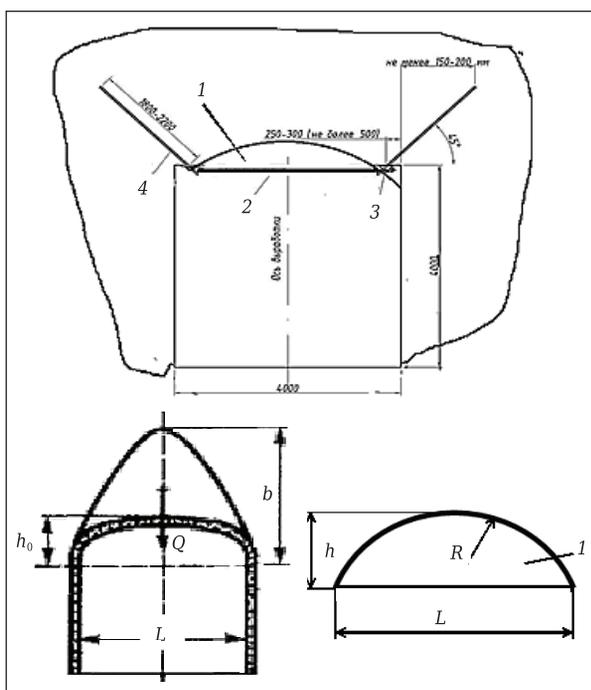


С. Я. Давыдов  
E-mail: davidovtrans@yandex.ru

приходится более 70 % добываемого в России боксита. Для Североуральска и соседнего Красноуральска отправляется 95 % добываемых бокситов на Богословский алюминиевый завод компании РУСАЛ. Шахта Ново-Кальнинская (рис. 1), которая находится в составе СУБР (АО «СУБР»), является важной частью ресурсной базы компании РУСАЛ. Главными потребителями бокситовой руды являются Богословский (г. Красноуральск) и Уральский (г. Каменск-Уральский) алюминиевые заводы.



**Рис. 1.** Стяжная анкерная крепь арочной выработки шахты Ново-Кальнинская (<https://uralmines.ru/subshahta-novo-kalinskaya/>)



**Рис. 2.** Схемы устройства анкерной крепи горных выработок: а — схема к расчету нагрузки на крепь при неустойчивой кровле прямоугольно-сводчатой выработки (1 — гибкая оболочка, 2 — перекрытие, 3 — стяжные элементы, 4 — податливые анкера); б — схема поперечного сечения арочного пространства при прямоугольно-сводчатой форме сечения выработки; в — схема для определения радиуса обнаженной поверхности кровли

Для обеспечения безопасности и эффективности очистной выемки при добыче бокситов предложена крепь для поддержания горных арочных выработок [2]. Разработка может найти применение для крепления как подготовительных, так и нарезных выработок арочной формы любой степени податливости, в том числе жесткой. Задача предлагаемого вида крепи горных выработок — повышение ее несущей способности за счет создания противодействия своду обрушения породы и улучшение ее рабочей характеристики в режиме податливости. Применение гибкой крепи, работающей в податливом режиме, обеспечивает надежный и постоянный контакт крепи с породой.

Анкерная крепь для поддержания горных арочных выработок (рис. 2) включает [2] узел податливости поддерживающей обнаженной поверхности кровли арочной выработки (арочного пространства), который содержит гибкую оболочку 1, уложенную на перекрытие 2. Перекрытие 2 подвешено на стяжных элементах 3, которые закреплены на податливых анкерах 4. Уложенная на перекрытии гибкая оболочка 1 выполнена в виде сегмента (см. рис. 2, в) в поперечном сечении, высотой  $h$ :

$$h = R - \sqrt{R^2 - L^2/4},$$

где  $R$  — радиус окружности породы, м;  $L$  — ширина поперечного сечения арочного пространства при прямоугольно-сводчатой форме сечения выработки (пролет выработки по кровле), м.

Крепь будет нести полную нагрузку со стороны свода. Со стороны боков нагрузка отсутствует (породы в боках устойчивы). Для определения нагрузки на крепь со стороны свода пользуются расчетным методом М. М. Протодьяконова [3]. При прямоугольно-сводчатой форме сечения выработки давление  $Q$ , Н/м, со стороны кровли на единицу длины выработки определяют по формуле

$$Q = L(b - h_0)\gamma,$$

где  $b$  — высота свода обрушения, определяемая по зависимости, м,  $b = L/2\text{tg}\varphi$ ;  $h_0$  — высота искусственного свода выработки по проекту (см. рис. 2, б), м;  $\gamma$  — объемный вес пород, Н/м<sup>3</sup>;  $\varphi$  — угол внутреннего трения пород;  $L$  — ширина поперечного сечения арочного пространства, определяется из зависимости  $L = Q/(b - h_0)$  γ. При этом для создания распора гибкой оболочки давление внутри нее должно превышать максимальное давление  $Q$  со стороны кровли.

Пустые гибкие оболочки 1 в свернутом состоянии размещают на перекрытии 2. Для приведения крепи в рабочее положение через штуцеры (не показаны) оболочки 1 наполняют сжатым воздухом, жидкостью, твердеющей массой и другими смесями. При заполнении гибких оболочек используют бетононасосы.

Процесс твердения, т. е. превращение вязущего теста в камневидное тело, происходящий в результате физико-химических превращений, можно условно разделить на два периода: схватывание и собственно твердение. Начало схватывания имеет существенное значение, так как операции приготовления, транспортировки и закладки твердеющих смесей можно производить лишь тогда, когда смесь еще не начала схватываться. Конец схватывания — момент полного загустевания и превращения вязущего теста в камневидное тело, еще не обладающее значительной прочностью. В дальнейшем происходят твердение материала в результате продолжающихся физико-химических процессов, сопровождающееся ростом прочности, а затем расправление оболочек и заполнение арочных пространств. В результате создается необходимый постоянный распор, воспринимающий давление горных пород.

При давлении в гибких оболочках, превышающем максимальное давление со стороны кровли, стенки оболочки облегают все неровности контура арочных пространств, что обеспечивает равномерную нагрузку на крепь при интенсификации горного давления. Оболочки выполняются из полимерного материала или прорезиненной ткани. Для усиления крепи могут дополнительно устанавливаться арки из спецпрофиля.

Анкер 8 (рис. 3) включает стержень 2 в виде бокситового керна заданной длины и диаметра [4, 5]. С помощью закрепляющего состава 3 производится не только скрепление отдельных фракций 4 бокситового керна, но и его усиление в целом. Полученный монолитный стержень 2 помещен в эластичную оболочку 5, снабженную монтажным сквозным отверстием 6, выполненным в гибкой проушине 7 эластичной оболочки 5. Гибкая проушина 7 при работе может отклоняться в любую сторону. В результате получается анкер 8 для упрочнения бокситового пласта 1.

Полученный анкер 8 помещается в шпур 9 (см. рис. 3, б) бокситового пласта 1. Для придания прочности и увеличения эксплуатационной несущей способности укрепляемого слоя бокситового пласта полость 10 между стенками шпуров 9 анкеров 8 заполняется связующим твердеющим составом. Податливые анкера в кровле установлены под углом  $\alpha$  (см. рис. 2, рис. 4), который для надежности закрепления податливых анкеров должен соответствовать следующему условию [6]:

$$T_{\max} \leq T_{\text{анк}} \cdot \cos \alpha,$$

где  $T_{\max}$  — максимальная сила натяжения гибкого подхвата, кН;  $T_{\text{анк}}$  — несущая способность анкера, которая обеспечивает надежность закрепления стяжной анкерной крепи, кН;  $\alpha$  — угол установки анкеров в породах кровли, град.

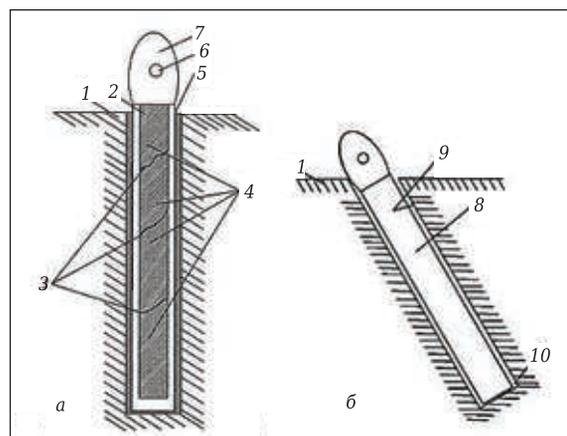


Рис. 3. Анкерное устройство в виде бокситового керна: а — схема анкерного устройства (1 — бокситовый пласт, 2 — стержень, 3 — закрепляющий состав, 4 — отдельные фракции бокситового керна, 5 — эластичная оболочка, б — монтажные сквозные отверстия, 7 — гибкая проушина); б — расположение анкера в слое бокситового пласта (8 — анкер, 9 — шпур, 10 — полость со связующим твердеющим составом)

В трещиноватой однородной бокситовой массе большой мощности анкерная крепь предохраняет выработку от обрушения отдельных кусков при раскрытии природных трещин под воздействием горного давления. Предлагаемое устройство позволяет снизить трудоемкость ведения очистных работ, повысить эффективность упрочнения почвы. Исключаются дорогостоящие материалы на изготовление анкера; отсутствуют инородные материалы, влияющие на качество добываемой продукции. Для изготовления анкеров используется основной материал, который добывают непосредственно в забое, что позволяет снизить их себестоимость. Повышается безопасность ведения подземных работ за счет упрочнения подошвы, снижающего пылеобразование. Устраняется попадание пустой породы в призабойное пространство, что позволяет сохранить качество боксита и повысить безопасность горных работ.

Таким образом, технический результат предлагаемого вида крепи горных выработок — повышение несущей способности крепи за счет создания противодействия своду обрушения породы и улучшение ее рабочей характеристики в режиме податливости. Применение гибкой кре-

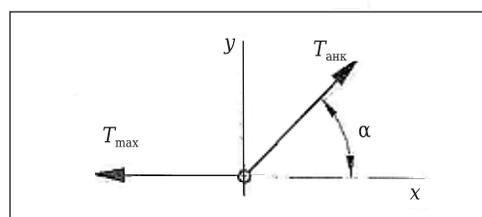


Рис. 4. Расчетная схема работы анкерного крепления

пи, работающей в податливом режиме, обеспечивает надежный и постоянный контакт крепи с породой.

**Библиографический список**

1. **Кожухметова, З. Ж.** О современных методах разработки бокситовых месторождений / З. Ж. Кожухметова, О. С. Кожухметов // Молодой ученый. — 2017. — № 17. — С. 95–98 (URL: <https://moluch.ru/archive/151/42900/>).

2. **Заявка 2021112126 Российская Федерация.** Крепь для поддержания горных арочных выработок / Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Апакашев Р. А., Бойков И. С.; заявитель ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»; заявл. 28.05.2021.

3. Расчет нагрузки со стороны кровли (<http://industry-portal24.ru/gornorazvedochnye-raboty/1567-raschet-nagruzki-so-storony-krovli.html>).

4. **Пат. 143916 Российская Федерация.** Анкер для упрочнения угольного пласта / Валиев Н. Г., Белов В. А., Давыдов С. Я., Апакашев Р. А. — № 2014108700; заявл. 05.03.2014; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 19.

5. **Давыдов, С. Я.** Определение повышенного горного давления в осадочных породах глинистой формации / С. Я. Давыдов, В. А. Белов, А. Д. Голотвин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 19.

6. **Пат. 2737757 Российская Федерация.** Стяжная анкерная крепь горных выработок / Валиев Н. Г., Беркович В. Х., Пропп В. Д., Агарков И. А., Шадрин Д. М. — № 200111665; заявл. 20.03.2020; опубл. 02.12.2020, Бюл. № 34. ■

Получено 15.06.21

© С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, Н. Г. Валиев, В. А. Старцев, 2021 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 **Tecna**.



**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/>

К. т. н. В. И. Матюхин<sup>1</sup> (✉), к. т. н. А. В. Матюхина<sup>1</sup>, к. т. н. С. Е. Пуненков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ОАО «Ураласбест», г. Асбест Свердловской обл., Россия

УДК 66.041.443:677.511

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ РАБОТЫ ШАХТНОЙ ПЕЧИ ДЛЯ СУШКИ АСБЕСТОВОГО СЫРЬЯ

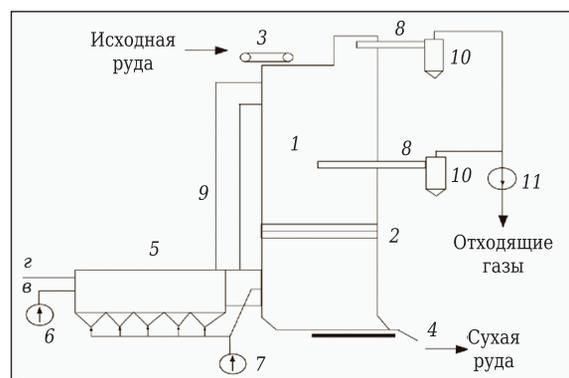
Для получения длиноволокнистых асбестовых волокон необходимы рациональные условия сушки сырья в шахтных агрегатах до остаточной влажности 1,6–1,8 % при противоточной и прямоточно-противоточной схеме подачи теплоносителя и максимальной температуре обжига 600–650 °С. При противоточной схеме движения газов и материалов тепловая работа шахтной печи характеризуется относительно высоким тепловым КПД (не ниже 67 %) при значительной доле потерь тепла в окружающую среду из-за устаревшей конструкции топки, неудовлетворительной организации теплообменных процессов и существенной (до 40–50 %) неравномерности распределения газов в рабочем пространстве печи. При переходе на прямоточную схему существенно замедляется процесс удаления влаги с повышением температуры отходящих газов от 130 до 300 °С, разгружаемых материалов от 115 до 224 °С и снижается тепловой КПД до 61,19 %, а также требуется повышение расхода природного газа от 420 до 580 м<sup>3</sup>/ч (на 38,09 %). Проблему обеспечения шахтной печи необходимым количеством тепла следует решать за счет применения отдельных топок, устанавливаемых непосредственно в нижней части рабочего пространства печи на ее боковых стенках. Для интенсификации массообменных процессов в шахтной печи на 12–15 %, снижения пылеуноса из рабочего пространства печи на 40–50 % и повышения производительности агрегата на 5–10 % целесообразно использовать энергию акустического поля.

**Ключевые слова:** асбестовое волокно, противоточная и прямоточно-противоточная схема, тепловой КПД, теплоемкость, энергия акустического поля.

Один из способов получения длиноволокнистых асбестовых волокон — наиболее рациональные условия сушки и прокаливания исходного сырья при повышенной производительности, ограниченном расходе энергии, минимальных выбросах в атмосферу газообразных продуктов. При этом верхняя граница влажности материалов после термообработки ограничена 1,6–1,8 % [1, 2]. Для этого наиболее часто используется шахтная печь с интенсивным движением газов в слое рудных материалов (рис. 1).

При ограниченной максимальной температуре нагрева обрабатываемых материалов в условиях интенсивного омывания кусков исходного сырья горячими газами завершаются массообменные процессы удаления избыточной влаги, в основном за счет конвективной составляющей движущегося потока.

Рабочее пространство шахтной печи выполнено в виде футерованной шахты 1 сечением 2,0×2,0 м<sup>2</sup> и высотой загрузочной части до 18 м. На высоте от подины 5,6 м располагается несколько рядов металлических колосников 2 высотой 5,6 м, сдерживающих движение шихты в нижнюю часть печи. Выше зоны колосников нагреваемые материалы находятся в состоянии плотного продуваемого слоя. Загрузка материалов осуществляется в верхнюю часть печи с по-



**Рис. 1.** Схема шахтной печи для сушки асбестового сырья: 10 — пылевой циклон; 11 — дымосос; остальные обозначения — в тексте

✉  
В. И. Матюхин  
E-mail: matyhin53@mail.ru

мощью конвейера 3, а выгрузка сухого материала — разгрузочным устройством 4.

Газообразный теплоноситель формируется в отдельно стоящей топке 5 с помощью горелочных устройств типа ГМГ-4, сжигающих природный газ в потоке воздуха, подаваемого вентилятором 6. Для снижения температуры продуктов сгорания для приемлемой используют вентилятор для разбавления 7. Отходящие газы можно отводить через два патрубка, расположенных на двух горизонтах: 18 и 12,6 м.

Подачу потока теплоносителя в шахтную печь можно организовать двумя способами: 1 — подачей теплоносителя в нижнюю часть шахты перед выгрузкой сухого материала 4 с удалением отработанных газов через верхние патрубки 8 при противоточной схеме движения газов и материалов; 2 — одновременной подачей теплоносителя снизу под колосники и сверху через перепускной коллектор 9 (байпас — *bypass header*) под загрузочное устройство с удалением отработанных газов через нижний патрубок 8, расположенный на горизонте 12,6 м, при комбинированной прямоточно-противоточной схеме движения газов и материалов.

Результаты исследований массообменных процессов при термообработке асбестового сырья (серпентинита) с использованием дериватограмм нагрева образцов материала со скоростью 20 град/мин на воздухе показали (рис. 2), что непрерывное повышение температуры образцов до 380 °С сопровождается постоянным уменьшением их массы при удалении избыточной влаги. При более высоком уровне температуры термообработки в структуре нагреваемых материалов происходят кристаллохимические превращения, сопровождающиеся небольшим поглощением тепла. Около 600 °С в рудных образцах интенсивно развиваются эндотермические процессы разложения гидратной влаги с интенсивным поглощением тепла и уменьшением массы образцов на 5–7 %. Эти процессы, как правило, сопровождаются уплотнением кристалличе-

ской решетки асбестового сырья и улучшением его прочностных показателей до температур не выше 650 °С, что ограничивает максимальную температуру обжига. Дальнейшее повышение температуры нагрева образцов примерно до 814 °С сопровождается интенсивным развитием экзотермических процессов окисления рудных материалов, уменьшением массы до 86,2 % с существенным ухудшением качества волокнистой составляющей серпентинита.

Существующая конструкция шахтной сушильной печи предназначена для предварительной термообработки кусковой асбестовой руды перед ее обогащением потоком разбавленных дымовых газов, образованных при сжигании природного газа. Теплоноситель формируется в отдельной боковой камерной топке. Отличительные особенности ее конструкции: громоздкость, недостаточная герметизация рабочего пространства. При реконструкции в нее были установлены газогорелочные устройства типа ГМГ-4 без изменения размеров внутреннего рабочего пространства. Поскольку для устойчивого сжигания природного газа температура его горения не может быть ниже 1000 °С [3, 4], для получения требуемой температуры теплоносителя (600–650 °С) продукты сгорания разбавляются холодным воздухом от вентилятора 7. При этом общий суммарный коэффициент расхода воздуха на печь должен составить около 3,2. Тогда по расчету удельный расход воздуха на горение составит 28,79 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, а выход продуктов сгорания будет составлять около 30 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Реальный расход воздуха на горение 450 м<sup>3</sup>/ч природного газа составит 28,79·450 = 12955,5 м<sup>3</sup>/ч, а выход продуктов сгорания 450·30 = 13500 м<sup>3</sup>/ч.

При температуре отходящих газов около 130 °С потери тепла с ними будут равны 1,3024·13500·130/3600 = 634,92 кВт. Общий приход тепла в печь от сгорания природного газа с теплотворной способностью 35282 кДж/м<sup>3</sup> составит 450·35282/3600 = 4410,25 кВт. При выходе сухой руды около 120 т/ч, ее начальной температуре 20 °С и температуре выгружаемой шихты 115 °С потери тепла с сухими материалами теплоемкостью 0,125 кДж/(кг·К) составят примерно 0,125·120000·(115 – 20)/3600 = 395,83 кВт. При исходной и конечной влажности руды (соответственно около 5 и 1,6 %) затраты тепла на удаление избыточной влаги материалов будут равны (0,05 – 0,016)·120000·2258/3600 = 2559,07 кВт, где 2258 кДж/кг — удельная теплота парообразования. Тогда потери тепла в окружающую среду общей конструкции печи с топкой составят 4410,25 – 634,92 – 2559,07 – 395,83 = 820,43 кВт. Тепловой баланс противоточной шахтной печи приведен в табл. 1.

В соответствии с приведенным расчетом суммарный тепловой КПД печи составляет 8,98 + 58,02 = 67,0 %. При этом потери тепла в окру-

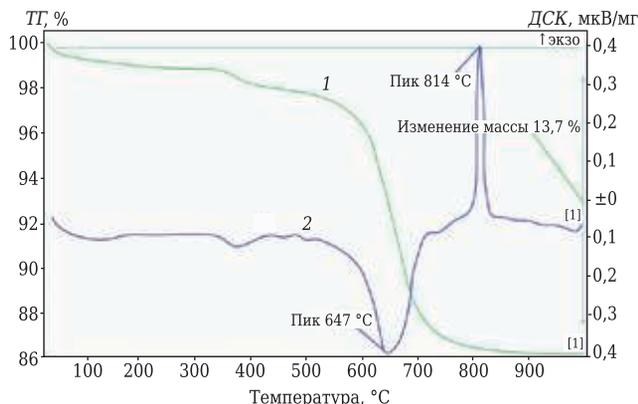


Рис. 2. ДСК-кривые исходного образца серпентинита: 1 — кривая потери массы (ТТ); 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК)

жающую среду через стенки топки и печи составят около 18,60 %. С учетом данных [5, 6] потери тепла в шахтной печи составляют 6–8 %, а потери тепла топкой могут составить 10,6–12,6 % общего прихода тепла в установку. Остальные потери тепла в количестве до 14,40 % общего прихода тепла выносятся с отходящими газами.

Сравнение полученных показателей с показателями работы аналогичных печей [4–6] свидетельствует о достаточно высокой эффективности тепловой работы этого агрегата. Однако при правильной организации процесса удаления влаги существуют резервы улучшения показателей работы агрегата. Сравнительный анализ полученных данных с показателями работы сушильных печей такого типа [6] (потери тепла через ограждающие стенки 6–8 %, с отходящими газами 10–12 %) указывает на повышенные потери тепла в окружающую среду в основном из-за устаревшей конструкции топки и неудовлетворительной организации теплообменных процессов в рабочем пространстве шахтной печи.

Результаты анализа аэродинамической обстановки в сушильной печи с боковой подачей теплоносителя [7] указывают на неравномерность распределения газов по сечению рабочего пространства печи (коэффициент неравномерности достигает 40–50 %). Это снижает эффективность работы печи и сдерживает повышение ее производительности как минимум на 10–15 %.

Изменение теплообмена в рабочем пространстве шахтной печи с переходом от противоточной схемы на прямоточную существенно влияет на удаление влаги из рудных компонентов. При этом образующийся в топке теплоноситель разделяется на два потока: снизу перед разгрузочным устройством и сверху под загрузкой шихты. Сбор и удаление отработанных газов осуществляется через нижний отвод на высоте 12,6 м. Результаты теплового расчета шахтной прямоточно-противоточной печи при разных условиях подачи теплоносителя по известной методике [8] с установлением конечных температур отходящих газов и материалов приведены в табл. 2.

Полученные данные были использованы для составления тепловых балансов шахтной печи и определения требуемого расхода природного газа для полного удаления влаги из рудных ком-

Таблица 1. Расчетный тепловой баланс противоточной шахтной печи

| Приход тепла             |         |        | Расход тепла                        |         |        |
|--------------------------|---------|--------|-------------------------------------|---------|--------|
| статья                   | кВт     | %      | статья                              | кВт     | %      |
| Химическое тепло топлива | 4410,25 | 100,00 | Тепло сухих материалов              | 395,83  | 8,98   |
|                          |         |        | Тепло от отходящих газов            | 634,92  | 14,40  |
|                          |         |        | Тепло от испарения избыточной влаги | 2559,07 | 58,02  |
|                          |         |        | Потери тепла                        | 820,43  | 18,60  |
| Итого приход тепла       | 4410,25 | 100,00 | Итого расход тепла                  | 4410,25 | 100,00 |

Таблица 2. Результаты теплового расчета шахтной прямоточно-противоточной печи

| Доля потока теплоносителя, % |                     | Расход, м <sup>3</sup> /ч |                     | Температура, °С |                         |
|------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|-----------------|-------------------------|
| через байпас                 | в нижнюю часть печи | через байпас              | в нижнюю часть печи | отходящих газов | разгружаемых материалов |
| 0                            | 100                 | 0                         | 17582,0             | 130             | 115                     |
| 25                           | 75                  | 4395,5                    | 13186,5             | 173             | 130                     |
| 50                           | 50                  | 8731,0                    | 8731,0              | 215             | 161                     |
| 75                           | 25                  | 13185,5                   | 4395,5              | 254             | 190                     |
| 100                          | 0                   | 17582,0                   | 0                   | 300             | 224                     |

понентов. Основные результаты этих исследований приведены в табл. 3.

Расчетные показатели тепловой работы шахтной печи приведены в табл. 4. Их анализ показал, что увеличение доли потока теплоносителя через байпас требует повышения расхода природного газа для сушки от 420 м<sup>3</sup>/ч при противоточной схеме движения газов и материалов до 580 м<sup>3</sup>/ч при прямоточной схеме (на 38,09 %). При этом наблюдается последовательное повышение температуры отходящих газов от 130 до 300 °С (в 2,31 раза) и температуры разгружаемых материалов от 115 до 224 °С (в 1,95 раза). Кроме того, при последовательном переходе от противоточной схемы на прямоточную (рис. 3) возрастают потери тепла с высушенными материалами и отходящими газами при существенном сни-

Таблица 3. Результаты исследований тепловых балансов прямоточно-противоточной печи

| Доля потока теплоносителя, % |                     | Расход природного газа, м <sup>3</sup> /ч | Приход тепла, кВт/% | Расход тепла, кВт/%      |                  |               |                                     |
|------------------------------|---------------------|---|---------------------|--------------------------|------------------|---------------|-------------------------------------|
| через байпас                 | в нижнюю часть печи |   |                     | химическое тепло топлива | физическое тепло |               | тепло от испарения избыточной влаги |
|                              |                     | материалов                                | отходящих газов     |                          |                  |               |                                     |
| 0                            | 100                 | 418,68                                    | 4103,06/100         | 395,8/9,64               | 634,92/15,47     | 2559,03/62,37 | 513,31/12,52                        |
| 25                           | 75                  | 446,23                                    | 4378,40/100         | 477,08/10,90             | 844,93/19,30     | 2559,03/58,44 | 547,79/12,15                        |
| 50                           | 50                  | 489,46                                    | 4796,71/100         | 587,50/12,25             | 1050,06/21,89    | 2559,03/53,35 | 600,08/12,15                        |
| 75                           | 25                  | 525,76                                    | 5152,45/100         | 708,33/13,75             | 1240,54/24,08    | 2559,03/49,67 | 644,58/12,51                        |
| 100                          | 0                   | 568,49                                    | 5571,20/100         | 850,00/15,26             | 1465,2/26,30     | 2559,03/45,93 | 696,97/12,51                        |

Таблица 4. Показатели тепловой работы шахтной прямоточно-противоточной печи

| Доля потока теплоносителя, % |                     | Общий тепловой КПД печи, % | Теплоемкость, кДж/К |                   | Соотношение теплоемкостей потоков материалов и газов, доли ед. |
|------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|-------------------|--|
| через байпас                 | в нижнюю часть печи |                            | потока газов        | потока материалов |  |
| 0                            | 100                 | 72,01                      | 17562               | 12390             | 0,71   |
| 25                           | 75                  | 69,34                      | 17582               | 13262             | 0,75   |
| 50                           | 50                  | 65,60                      | 17582               | 13341             | 0,76   |
| 75                           | 25                  | 63,42                      | 17582               | 13421             | 0,77   |
| 100                          | 0                   | 61,19                      | 17582               | 13661             | 0,78   |

жении потерь тепла за счет испарения избыточной влаги в количестве от 62,37 до 45,93 % (на 27,37 %). Это указывает на снижение эффективности процесса удаления влаги при сушке асбестовой руды.

Исследования тепловой работы шахтной печи (см. табл. 4) показали, что при переходе от противоточной схемы к прямоточной будет происходить снижение общего теплового КПД агрегата от 58,02 + 8,08 = 67,0 (см. табл. 1) до 61,19 % (на 8,67 %). При относительно постоянной теплоемкости потока отходящих газов (выбранные условия исследований) будет наблюдаться увеличение теплоемкости потока высушиваемых материалов с увеличением соотношения теплоемкостей потоков материалов и газов. Таким образом, установлено, что наилучшим способом работы шахтной печи является противоточный режим движения газов и материалов, способный обеспечить завершенность тепломассообменных процессов при минимальном расходе топлива.

Проблему равномерности распределения тепла следует решать за счет применения отдельных топок, устанавливаемых непосредственно в нижней части рабочего пространства печи на ее боковых стенках [9]. При этом ось горелочных устройств следует размещать под углом к горизонту 17–25 град [10] для максимальной равномерности распределения теплоносителя по сечению печи. По данным уточненного теплового расчета шахтной печи, количество горелочных устройств должно быть не более четырех (по одной на каждой стороне).

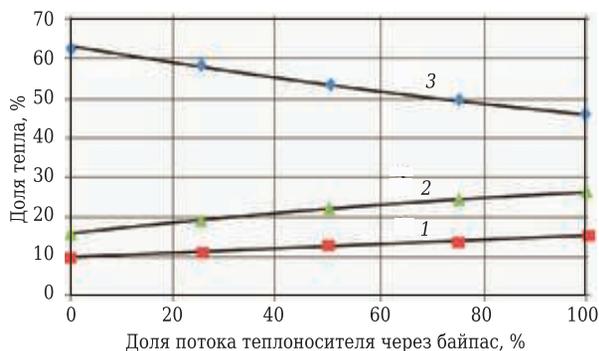


Рис. 3. Изменение расходных статей теплового баланса шахтной прямоточно-противоточной печи: 1 — доля физического тепла сухих материалов; 2 — доля физического тепла отходящих газов; 3 — доля тепла от испарения влаги

По результатам теплового расчета печи следует также обосновать рациональную скорость движения газов в рабочем пространстве печи для оптимизации условий теплообмена и пылеуноса [7, 8]. Согласно тепловым расчетам конструкции шахтной печи теплоемкость потока материалов составляет  $0,125 \cdot 120000(1 + 0,05) = 15750$  кДж/К, теплоемкость потока газов  $1,3024 \cdot 13500 = 17582,4$  кДж/К, а их отношение равно 0,90. Это соотношение указывает на благоприятные условия для высокой интенсивности теплообмена при недогреве материалов до конечной температуры примерно на 10 % с повышением температуры отходящих газов и требует увеличения длительности термообработки.

Предлагаемый прямоточно-противоточный режим тепловой работы шахтной печи [3] предполагает использование двух тепловых зон: прямоточной за счет перетекания теплоносителя под загрузку шихты и противоточной с проходом отработанных газов через нижний газоотвод. При этом процесс теплопередачи будет определяться преимущественно соотношением теплоемкостей потоков через нижнюю часть печи в режиме противотока и верхнюю часть в режиме прямотока. Один из вариантов эффективной тепловой работы шахтной печи — улучшение условий теплопередачи при повышении коэффициента теплообмена от газов к материалам [11]. Для этого можно использовать энергию акустического поля, формирующегося непосредственно в рабочем пространстве шахтной печи с помощью акустических излучателей типа свистка Гартмана; излучатели создают акустическое поле, направленное в сторону, противоположную движению материалов [12].

При воздействии на продуваемый слой кусковых материалов разного гранулометрического состава акустическим полем заданных параметров частицы совершают дополнительно направленные колебательные движения. Внешнее акустическое поле, создаваемое в слое, является источником вибрационного воздействия на частицы. Это происходит вследствие локального периодического изменения газового давления от положительного до отрицательного. Избыточное давление газов между частицами, вызванное внешними колебаниями, компенсируется оттоком избыточного или недостающего количества газов в направлении распространения колеба-

ний. При этом возникает дополнительный поток газовой среды через слой, что способствует интенсификации тепломассообменных процессов на 10–15 %.

При резонансе частот внешнего акустического поля и собственной частоты частиц слоя вследствие колебаний твердых частиц, амплитуда которых определяется исходными параметрами акустического поля, возникают низкочастотные мелкомасштабные контуры движения частиц без отклонения их от первоначального расположения (рис. 4). На каждую твердую частицу продуваемого слоя плотностью  $\rho$ , находящуюся в поле внешних акустических колебаний с амплитудой  $A$  и угловой частотой  $\omega$  в газовой среде со скоростью звука  $c$  в направлении  $x$  с течением времени  $t$ , действует суммарное давление  $P$ , ат:

$$P = P_0 + A \cdot \rho \cdot c \cdot \omega \cdot \cos(\omega(t - \frac{x}{c})). \quad (1)$$

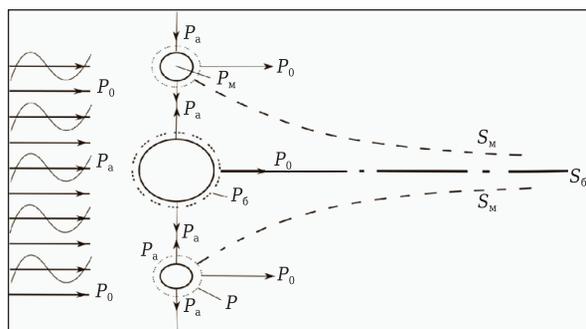
При этом помимо общего давления движущегося газа  $P_0$  во внешнем акустическом поле с уровнем звука  $J$  действует дополнительная периодическая сила  $P_a$ :

$$P_a = A \cdot \rho \cdot c \cdot \omega = \frac{\rho \cdot c \cdot \omega}{\omega} \sqrt{\frac{2J}{\rho \cdot c}} \cdot 10^7 = \sqrt{2J\rho c} \quad (2)$$

с амплитудой колебаний, которую можно изменять через конструктивные и технологические параметры с изменением величины входных воздействий. Последние вызывают разрушение пограничного слоя около колеблющихся частиц и появление дополнительных конвективных потоков.

В продуваемом слое кусковых материалов разного гранулометрического состава могут возникать колебательные движения отдельных слоевых элементов, которые приводят к появлению поршневого эффекта. Этот эффект проявляется в образовании около периодически движущихся частиц локального вакуума, что вызывает образование дополнительных конвективных потоков. Абсолютные значения локального давления и разрежения зависят от частоты и амплитуды колебаний. При этом частота внешнего поля должна совпадать с собственной частотой колебаний основной массы частиц. Практика использования акустического поля в слоевых установках [13] показала возможность снижения пылеуноса до 40–50 %.

Формирование акустического поля в слое предлагается осуществлять при помощи акустического излучателя [9] с применением волноводов разной конструкции. Акустический излучатель представляет собой разновидность газодинамического свистка Гартмана и состоит из сопла, резонатора и фокусирующей плоскости. Его питание осуществляется компрессорным воздухом или паром давлением не ниже



**Рис. 4.** Схема акустического воздействия на твердые элементы слоя:  $P_0$  — статическое давление газовой потока;  $P_a$  — акустическое давление;  $P_m$  — разрежение около малых элементов;  $P_б$  — разрежение около больших элементов;  $S_m$  — траектория движения малых элементов;  $S_б$  — траектория движения больших элементов

3,0 ат с расходом 50–80 м<sup>3</sup>/ч. Излучатель монтируется за пределами рабочего пространства, что облегчает его монтаж, обслуживание и эксплуатацию, снижает требования к материалам, из которых он изготавливается. Кроме того, применение акустического поля непосредственно в слое делает его безопасным для обслуживающего персонала. Количество устанавливаемых излучателей в сечении печи следует ограничивать двумя с монтажом через боковую стенку.

Как показывает практика [13], использование энергии акустического поля позволяет увеличить интенсивность массообменных процессов на 12–15 %, снизить пылеунос из рабочего пространства на 40–50 %, повысить производительность агрегата на 5–10 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для сохранения исходной пористой структуры максимальная температура термообработки асбестового сырья ограничивается уровнем 600–650 °С.
2. Тепловой КПД существующей конструкции шахтной печи для сушки асбестового сырья составляет около 67 %.
3. Повышение тепловой эффективности шахтной печи возможно за счет уменьшения неравномерности распределения газов по сечению агрегата.
4. При последовательном переходе с противоточной схемы движения газов и материалов на прямоточную с использованием верхнего байпаса потери тепла возрастают от 45,9 до 62,37 % (на 27,37 %), что требует повышения расхода природного газа от 420 до 580 м<sup>3</sup>/ч.
5. Проблему обеспечения шахтной печи необходимым количеством тепла следует решать за счет применения отдельных топок, устанавливаемых непосредственно в нижней части рабочего пространства печи на ее боковых стенках.
6. Для улучшения теплопередачи в рабочем пространстве шахтной печи целесообразно ис-

пользовать энергию акустического поля с увеличением интенсивности массообменных процессов на 12–15 %, снижением пылеуноса из рабочего пространства на 40–50 %, повышением производительности агрегата на 5–10 %.

**Библиографический список**

1. **Giustetto, R.** Asbestiform sepuolite coated by aliphatic hydrocarbons from Perletoa. Aosta Valley Region (Western Alps, Italy): characterization, genesis and possible hazargs / R. Giustetto, K. Seenivasan, E. Brluso // Mineralogical Magazine. — 2014. — Vol. 78, № 4. — P. 9.
2. **Кочнев, Д. В.** Определение зависимости технологических показателей работы обогатительной фабрики от состава поступающей руды в условиях ОАО «Ураласбест» / Д. В. Кочнев // Горный журнал. — 2012. — № 9. — С. 107–110.
3. **Юрьев, Б. П.** Сушка хризотиловой руды в вертикальных аппаратах шахтного типа / Б. П. Юрьев, В. А. Гольцев, В. А. Мальцев, В. А. Савин // Строительные материалы. — 2016. — № 8. — С. 80–84.
4. **Перегудов, В. В.** Тепловые процессы и установки в технологии строительных изделий и деталей / В. В. Перегудов, М. И. Роговой. — М. : Стройиздат, 1983. — 416 с.
5. Теплотехнические расчеты металлургических печей : уч. / Я. М. Гордон, Б. Ф. Зобнин, М. Д. Казяев [и др.]. — М. : Металлургия, 1993. — 368 с.
6. **Воронов, Г. В.** Конструирование и расчет сушильных печей и установок литейного производства : уч. пособие для вузов / Г. В. Воронов, С. Н. Гуцин, М. Д. Казяев [и др.]. — Екатеринбург : ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. — 264 с.

7. **Матюхин, В. И.** Расчет и проектирование ваграночного комплекса плавки чугуна / В. И. Матюхин, А. В. Матюхина. — Екатеринбург : УФГАУ ВПО «Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина», 2015. — 364 с.
8. **Китаев, Б. И.** Теплообмен в шахтных печах / Б. И. Китаев, Ю. Г. Ярошенко, В. Д. Сучков. — Свердловск : Металлургиздат, 1957. — 279 с.
9. **Ярошенко, Ю. Г.** Теплофизические основы тепловой работы металлургических слоевых печей и агрегатов: уч. пособие / Ю. Г. Ярошенко, В. С. Швыдкий, Н. А. Спирин [и др.]. — Екатеринбург : АМК «День РА», 2019. — 464 с.
10. **Гордон, Я. М.** Тепловая работа шахтных печей и агрегатов с плотным слоем / Я. М. Гордон, Б. А. Боковиков, В. С. Швыдкий [и др.]. — М. : Металлургия, 1989. — 327 с.
11. **Телегин, А. С.** Тепломассоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. — М. : Академкнига, 2002. — 455 с.
12. **Долинский, А. А.** Дискретно-импульсный ввод энергии в теплотехнологиях / А. А. Долинский, Б. И. Басок, С. И. Гулый [и др.]. — Киев : ИТТФ НАНУ, 1996. — 206 с.
13. **Матюхин, В. И.** Использование энергии акустического поля для улучшения показателей работы шахтных печей / В. И. Матюхин, Ю. Г. Ярошенко, А. М. Панышин, И. С. Коновалов // Цветные металлы. — 2013. — № 8. — С. 64–70. ■

Получено 17.04.21  
© В. И. Матюхин, А. В. Матюхина,  
С. Е. Пуненков, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**15<sup>th</sup> International Ceramics Congress**  
June 20-24/2022

Celebrating 50 YEARS

**9<sup>th</sup> Forum on New Materials**  
June 25-29/2022

**15-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС ПО КЕРАМИКЕ**  
20–24 июня 2022 г.

**9-й ФОРУМ ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ**  
25–29 июня 2022 г.

г. Монтекатини-Терме, Италия

<http://2022.cimtec-congress.org/>




Montecatini Terme, Italy  
June 20-29, 2022

# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отклик своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

### - Список ресурсов

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

### - Политика в отношении исследовательских данных

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

- **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com). Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.

### • List of Repositories

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

### • Research Data Policy

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

• **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com). This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

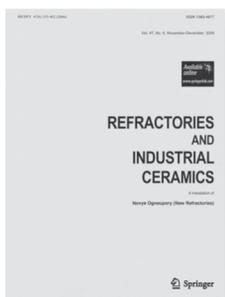
## ВНИМАНИЕ!



Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «**Refractories and Industrial Ceramics**» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

Содержание журнала «Refractories and Industrial Ceramics» с указанием авторов, названия статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

<http://link.springer.com/journal/11148>



Д. т. н. **А. И. Нижегородов**<sup>1</sup> (✉), к. т. н. **А. Н. Гаврилин**<sup>2</sup>, к. т. н. **Б. Б. Мойзес**<sup>2</sup>,  
к. т. н. **Г. М. Исмаилов**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Томский национальный исследовательский политехнический университет», г. Томск, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Томский государственный педагогический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.7:66.041.3-65

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПЛАТФОРМЕННОЙ ЭЛЕКТРОПЕЧИ С НАГРЕВАЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ, РАЗМЕЩЕННЫМИ ПОД ПОДОВОЙ ПЛИТОЙ

Проведен сравнительный анализ энергоэффективности платформенных электрических печей с подвижной подовой плитой и различными нагревательными системами: с верхним нагревательным узлом, расположенным над подом, и с нижним — размещенным под подом. В экспериментальных исследованиях на опытной установке электрической печи с нагревательной системой, расположенной под подовой плитой платформы, использовали вермикулитовый концентрат (производства Китая) с низкой степенью природной гидратированности. Полученный показатель удельной энергоемкости обжига, равный 168 мДж/м<sup>3</sup>, может быть улучшен путем приближения нагревателей к нижней поверхности подовой плиты на 4–5 мм, существенного уменьшения рабочего пространства под подом и сокращения тепловых потерь. Кроме того, применение проволочных нагревателей вместо полосовых за счет меньшего отношения площади поверхности к площади сечения позволяет снизить потребление электроэнергии и энергоемкость обжига на 44 %, т. е. довести удельную энергоемкость до 95 мДж/м<sup>3</sup>. Размещение проволочных нагревателей под подовой плитой позволяет устранить застревание крупных зерен вспучивающегося вермикулита в пространстве обжига и полностью устранить перегорание нагревателей — это важнейший фактор повышения надежности таких печных агрегатов.

**Ключевые слова:** платформенная печь, подвижная подовая плита, термообработка сыпучих материалов, верхняя нагревательная система, нагревательная система, размещенная под подовой плитой, удельная энергоемкость обжига.

### ВВЕДЕНИЕ

Технология обжига вермикулита, сунгулит-вермикулитовых конгломератов и иных сыпучих материалов, способных радикально изменять свои свойства в процессе их термоактивации [1], отработаны в уже известных электрических модульно-спусковых печах [2, 3]. Эта технология может быть реализована и в платформенных печах с подвижной подовой плитой [4], энергоэффективность которых выше.

Экспериментально опробованы две разновидности нагревательных систем — с верхним расположением нагревательных элементов (над подовой плитой) и нижним расположением (под подовой плитой), что позволило выявить все их

недостатки и достоинства. Применение нагревательной системы с расположением электронагревателей под подом является новой разработкой [5].

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование основных показателей эффективности работы платформенной печи с подвижной подовой плитой с нижним расположением нагревателей (под подом) и сравнительной оценкой энергоэффективности двух видов нагревательных систем.

### ПЛАТФОРМЕННЫЕ ПЕЧИ С НИЖНИМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

На рис. 1 показан фрагмент модуля обжига платформенной печи с верхним расположением электронагревателей. Особенность конструкции таких печей состоит в размещении нагревательных элементов, выполненных из полосового (ленточного) нихрома, над поверхностью подовой плиты, закрепленной на подвижной платформе.



А. И. Нижегородов  
E-mail: nastromo\_irkutsk@mail.ru

По направляющей раме 1, установленной под углом 17–20° к горизонту, совершая гармонические колебания, перемещается платформа 2 на роликах 3. С платформой жестко связана подовая плита 4, по поверхности которой движется вспучивающийся вермикулит, поступающий в виде слюдяных пластинок из подающего лотка 5. Над плитой в зазоре  $z$  между ней и термокрышкой 6 расположены электрические нагревательные элементы 7, закрепленные на специальных головках 8 и установленные на ребро. Благодаря такой установке консоли нагревателей практически не провисают даже при 750–800 °С, поэтому зазор между ними и подовой плитой сохраняется. Однако такая нагревательная система требует существенно большего зазора  $z$ , определяющего объем пространства обжига, образованного подовой плитой, термокрышкой и боковыми стенками слева и справа. Рама 9 неподвижна и составляет остов печи. Чтобы минимизировать потери тепла в нижнем направлении, подовая плита 4 утеплена листовым термоизоляционным материалом 10, зафиксированным на ней креплениями 11.

На рис. 2 показана фотография экспериментальной установки (вид со стороны крепежных головок 1) с нагревательным узлом в виде комплекта полосовых нагревателей 4, размещенным над поверхностью подовой плиты 3, где хорошо видно, что подовая плита расположена под нагревательными элементами.

Не только большой зазор  $z$ , определяющий объем пространства обжига, а следовательно, и большие потери лучистой энергии нагревателей, является недостатком данной конструкции. При проведении экспериментов на данной установке было замечено, что крупные зерна вспучивающегося вермикулита своими щелевидными порами регулярно насаживались на тонкие полоски нагревателей (сечение полосового нихрома Н20Х80 — 1×8 мм), застревали и, несмотря на колебания платформы, образовывали заторы. Так как вермикулит в платформенных печах движется сплошным потоком без зазоров между зернами [6], то происходил локальный перегрев нагревателя в месте насадки зерна, он перегорал, а это приводило к отказу в работе.

Кроме того, изоляция подовой плиты сплошным слоем вермикулита, который сам является термоизолирующим материалом, не позволяла ей нагреваться настолько, чтобы отраженное плитой излучение снизу поддерживало процессы дегидратации и структурообразования в обжигаемом материале. Подовая плита постепенно остывала, и процесс насыщения вермикулита тепловой энергией в основном обеспечивался лучистыми потоками от нагревателей.

Тем не менее в экспериментальном исследовании были достигнуты хорошие значения энергоемкости процесса вспучивания — примерно 81,6 мДж/м<sup>3</sup> [6].

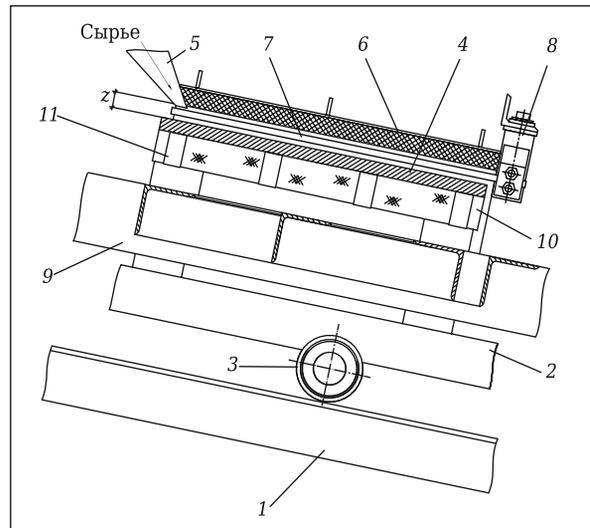


Рис. 1. Модуль обжига электропечи с верхним расположением полосовых нагревателей

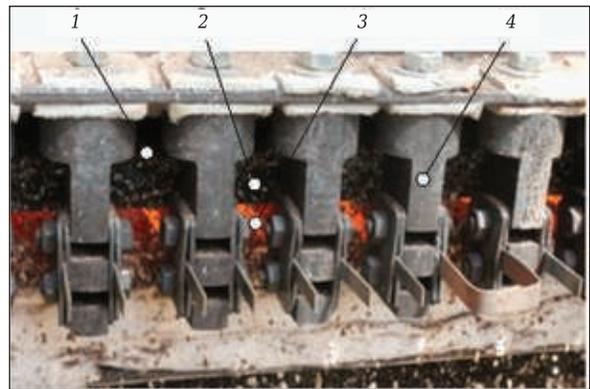


Рис. 2. Вид на торцевую часть пространства обжига со стороны крепежных головок: 1 — крепежная головка; 2 — торец подовой плиты; 3 — поверхность подовой плиты; 4 — нагревательный элемент

### ПЛАТФОРМЕННЫЕ ПЕЧИ С РАСПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЕЙ ПОД ПОДОВОЙ ПЛИТОЙ

Во-первых, установка нагревательных элементов под подовой плитой платформы позволяет значительно снизить объем пространства обжига за счет уменьшения зазора  $z$  (рис. 3), чтобы сократить потери тепловой энергии. Во-вторых, здесь вспучивающиеся вермикулитовые зерна не контактируют с нагревателями, как в рассмотренном выше печном агрегате, и движутся по поверхности нагретой подовой плиты, поглощая тепловую энергию от самой плиты в виде падающих потоков лучистой энергии, кондукции теплоты и конвекции от горячего воздуха, поднимающегося с поверхности плиты.

Измененный модуль обжига конструктивно мало отличается (см. рис. 3): его элементы 1–9

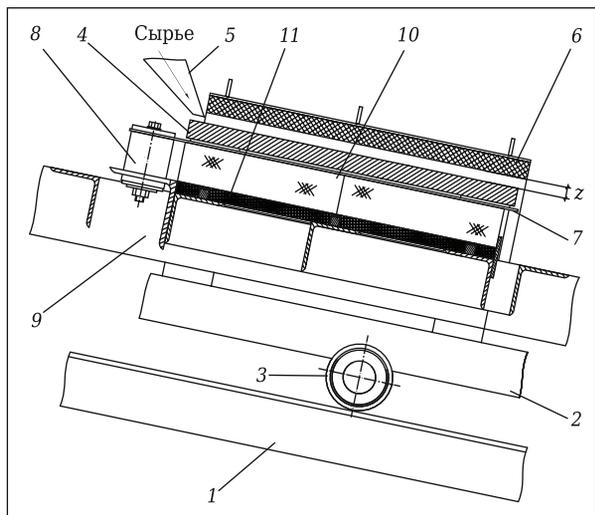


Рис. 3. Модуль обжига электропечи с нижним расположением проволочных нагревателей под подовой плитой

те же, что и на рис. 1, но проволочные нагреватели 7 уложены под подовой плитой 4 на поверхности огнеупорного кирпича 10, размещенного над слоем теплоизолирующего материала 11. За счет переноса нагревателей зазор  $z$  был уменьшен от 28–30 до 12–15 мм так, чтобы могли свободно проходить только наиболее крупные вспученные зерна.

На рис. 4 показана фотография экспериментальной установки с измененной нагревательной системой.

В экспериментальной установке под подом были установлены нагреватели из полосового нихрома, чтобы иметь возможность использовать уже имеющиеся крепежные головки.

Управление электрической мощностью и мощностью теплового излучения осуществляли с помощью тиристорного регулятора ТРМ-3-125. Регулятором устанавливали ток уставки,  $A$ , а действующее значения силы тока  $I$ ,  $A$ , и линей-

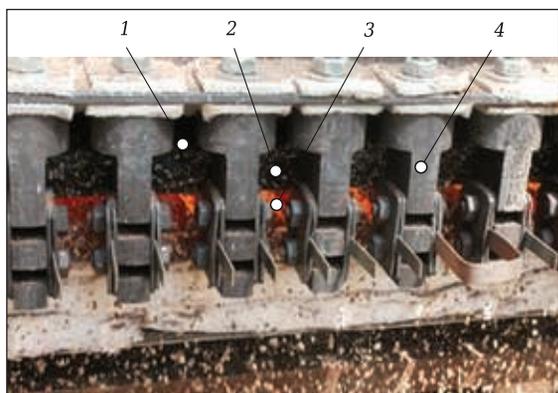


Рис. 4. Вид на торцевую часть пространства обжига модуля с расположением нагревателей под подовой плитой: 1 — поверхность подовой плиты; 2 — торец подовой плиты; 3 — нагревательный элемент; 4 — крепежная головка

ного напряжения  $U$ ,  $V$ , в цепи нагревательной системы, определяли специальным прибором Sonel PQM-701. Так как установку подключали к одной фазе (две другие для исключения перекоса соединяли с балластными сопротивлениями) и для сети она являлась активной нагрузкой, то электрическую (потребляемую) мощность рассчитывали по формуле

$$N = I \cdot U. \quad (1)$$

При испытаниях первого варианта с верхним расположением нагревательного узла использовали вермикулитовый концентрат Medium (Кокшаровское месторождение Приморского края) с крупностью основной фракции  $(5,0 \pm 2,0)$  мм [7]. В экспериментах на установке с измененной конструкцией и нижним расположением нагревателей под подом использовали вермикулитовый концентрат китайского производства с крупностью основной фракции  $(4,0 \pm 1,0)$  мм, но с меньшей способностью к вспучиванию. Характеристики данного сырья приведены ниже:

|  |           |
|--|-----------|
| Основная фракция, мм.....  | 4,0±1,0   |
| Массовая доля основной фракции, %.....                               | 98–96     |
| Содержание вермикулита, %, не менее.....                             | 90        |
| Объемный вес концентрата до обжига, кг/м <sup>3</sup> .....          | 1100–1000 |
| Влажность, %, не более.....  | 5–4       |
| Насыпная плотность вермикулита после обжига, кг/м <sup>3</sup> ..... | 140–130   |

Производительность определяли измерением выходящего за 60 с объема вспученного вермикулита с помощью мерного сосуда. Использовали электронные лабораторные весы CAS MWP-600.

Измерение температуры на поверхностях подовой плиты проводили термпарой пирометра DT-8835 с точностью  $\pm 1,5$  %.

Из-за конструктивных изменений подовой платформы экспериментальной установки немного изменились параметры ее колебаний, что привело к незначительному увеличению среднего времени движения частиц вспучивающегося вермикулита (равного времени обжига  $t_0$ ) до 3,7 с (в первом варианте  $t_0 = 3,31$  с). Длина пути частицы по платформе оставалась прежней (0,38 м).

Задачи эксперимента состояли в установлении зависимостей:

- изменения температур поверхностей подовой плиты сверху и снизу в ее центральной части с течением времени;
- изменения температур нагрева вспученного вермикулита на выходе из центральной части подовой плиты во времени;
- изменения плотности вспученного вермикулита в течение прогрева экспериментального модуля обжига для установления ее предельно минимального значения для данного концентрата.

Кроме того, в процессе экспериментов определяли производительность экспериментальной установки. В таблице приведены значения температур поверхностей подовой плиты и вермикулита, его насыпной плотности, времени измерений и других параметров.

Потребляемая электрическая мощность установки 27,61 кВт рассчитана по формуле (1) и дана с учетом мощности привода дозатора (0,75 кВт).

В процессе эксперимента уставка по току (113 А) не изменялась, управление процессом обжига не проводилось. При этом действующие значения тока и напряжения, определяемые прибором Sonel PQM-701, оставались на всем протяжении эксперимента неизменными.

Разность температур  $\Delta T$  на поверхностях подовой плиты снизу и сверху в процессе разогрева все время возрастает от 48 °С через 11 мин после запуска до 143 °С при 57 мин работы экспериментальной установки. Это непостоянство указывает на то, что, несмотря на очень низкое термическое сопротивление стали, подводимая от нагревателей к нижней поверхности пода тепловая мощность не сбалансирована с мощностью теплоусвоения потоком вспучивающегося вермикулита, движущимся по верхней поверхности плиты. Чтобы сбалансировать их, надо повысить поступление концентрата. Но если значительно увеличить подачу сырья, то образуется двухслойный вермикулитовый поток, мощность теплоусвоения заметно возрастет и  $\Delta T$  уменьшится. Однако зерна верхнего слоя из-за их изоляции зернами нижнего слоя останутся недовспученными, а это недопустимо. Нарастание  $\Delta T$  будет приводить к усилению механических напряжений в подовой плите и ее прогибу: горячий (нижний) слой вытянется больше, чем относительно холодный верхний слой.

Разность температуры верхней поверхности пода и температуры вермикулита на выходе также возрастает от 14 °С на 26-й мин до 85

°С на 57-й, вермикулит к этому моменту насыщен тепловой энергией и больше ее не усваивает. Это подтверждается тем, что на 57-й мин изменение насыпной плотности вермикулита прекращается, достигнув предельно минимального для данного концентрата значения в 131 кг/м<sup>3</sup>.

К моменту достижения предельно минимальной плотности вермикулита 131 кг/м<sup>3</sup> разность между средней температурой подовой плиты и температурой вермикулита становится постоянной (рис. 5, кривые 1 и 2). Это означает, что дальнейший нагрев подовой плиты уже не приведет к усилению дегидратации материала и получению более легкого продукта. При этой плотности была достигнута максимальная производительность экспериментальной установки: за 60 с выход вспученного вермикулита составил 9,8 л, что соответствует производительности 0,59 м<sup>3</sup>/ч.

Производительность  $P_v$ , м<sup>3</sup>/ч, определяли по формуле:

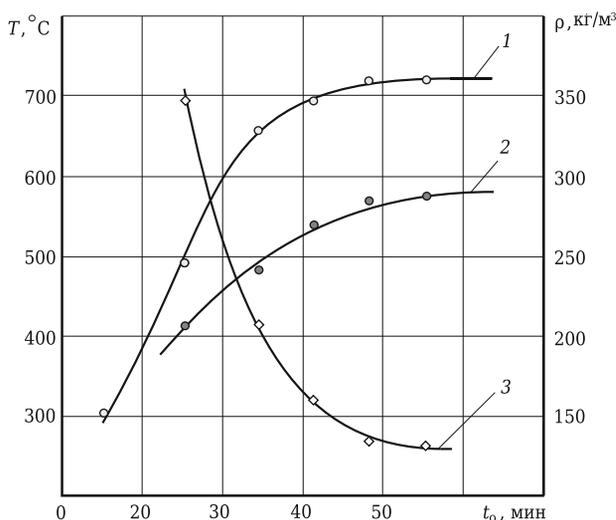


Рис. 5. Изменение средней температуры подовой плиты (1), температуры вермикулита (2) и его насыпной плотности (3) во времени

**Основные параметры процесса обжига**

| Параметр*   | Время с момента начала нагрева модуля обжига, с |     |      |      |      |      |      |
|---|---|-----|------|------|------|------|------|
|   | 11  | 15  | 26   | 34   | 41   | 48   | 57   |
| Средняя по трем измерениям температура плиты, °С:             |   |     |      |      |      |      |      |
| сверху  | 178   | 286 | 437  | 621  | 640  | 656  | 659  |
| снизу   | 226   | 324 | 553  | 691  | 753  | 773  | 802  |
| Средняя температур плиты, °С                                  | 202   | 305 | 495  | 656  | 697  | 716  | 729  |
| Средняя по трем измерениям температура вермикулита, °С        | —   | —   | 423  | 480  | 545  | 542  | 574  |
| Насыпная плотность вспученного вермикулита, кг/м <sup>3</sup> | —   | —   | 356  | 211  | 159  | 134  | 131  |
| Выход вспученного вермикулита за 1 мин, л                     | —   | —   | 4,2  | 6,0  | 8,2  | 9,5  | 9,8  |
| Производительность установки, м <sup>3</sup> /ч               | —   | —   | 0,25 | 0,36 | 0,49 | 0,57 | 0,59 |

\* Ток «уставки» по тиристорному регулятору 113 А, сила тока 119 А (действующее значение), линейное напряжение 232 В (действующее значение), потребляемая модулем мощность 27,61 кВт.

$$P_v = \frac{V}{1000} \cdot 60, \quad (2)$$

где  $V$  — выход вспученного вермикулита за одну минуту, л/мин.

При наступлении предельно низкой для данного концентрата плотности, рост производительности прекращается (рис. 6).

Удельную энергоёмкость обжига  $e_{уд}$ , Дж, рассчитывали по формуле

$$e_{уд} = \frac{N}{P_v} 3600 = \frac{27610}{0,59} 3600 = 168467796, \quad (3)$$

что составляет 168 мДж/м<sup>3</sup> и в 2,06 раза больше, чем при обжиге кокшаровского вермикулита в экспериментальной установке с верхним расположением нагревательной системы.

Прямое сравнение результатов некорректно, так как сырье, подвергавшееся обжигу, значительно отличается по своим природным качествам: степени гидратированности, крупности и способности вспучиваться. Кроме того, в экспериментальной установке под подом были размещены не проволочные нагреватели (см. рис. 3), а нагреватели из того же полосового нихрома, установленные на ребро, чтобы использовать имеющиеся крепежные головки. А это ухудшало условия переноса теплового излучения на плиту из-за большей удаленности. Учитывая эти обстоятельства, полученный результат (168 мДж/м<sup>3</sup>) можно считать удовлетворительным.

Измененная конструкция платформенной электропечи с нагревателями под подовой плитой полностью устраняет недостатки предшествующей конструкции, а именно: образование заторов при движении вспучивающегося вермикулита в пространстве обжига, отказы, вызванные перегоранием нагревателей из-за указанных заторов и их перегрева, и термоизоляцию подовой плиты самим вермикулитом.

Для оптимизации нагревательной системы печи с нагревателями под подовой плитой

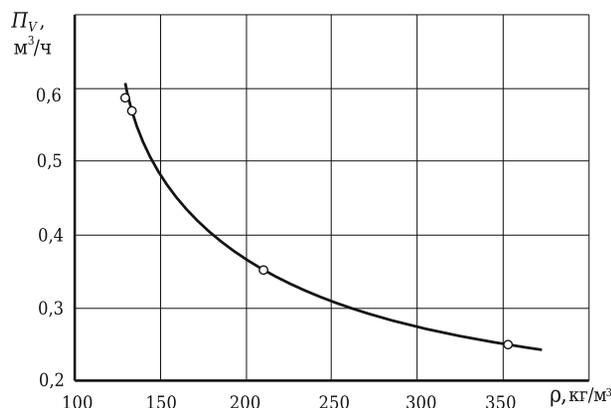


Рис. 6. Зависимость часовой производительности экспериментальной установки от насыпной плотности вспучиваемого вермикулита

внесены изменения в конструкцию нагревательной системы. Кроме того, что при переносе нагревателей зазор  $z$  (см. рис. 1 и 3) уменьшается от 28–30 до 12–15 мм, мы можем заменить полосовые нагреватели на проволочные и тем самым уменьшить зазор между нижней частью подовой плиты 4 и огнеупорным кирпичом 10 (см. рис. 3). Уменьшение пространства обжига и рабочего пространства под подовой плитой — это два главных фактора в измененной конструкции, обеспечивающие значительное повышение плотности тепловой мощности в единице объема. Например, при силе тока  $I = 119$  А и напряжении  $U = 232$  В, если пренебречь потерями энергии, плотность мощности в первом варианте печи с нагревателями над подом будет определяться отношением  $N_1 / V_1 = 119 \cdot 232 / (0,03 \cdot 0,38) = 2,4 \cdot 10^6$  Вт/м<sup>3</sup>. При той же мощности 27,608 кВт, плотность мощности в измененной конструкции печи будет в 2,5 раза больше и равна  $N_2 / V_2 = 119 \cdot 232 / (0,012 \cdot 0,38) = 6,01 \cdot 10^6$  Вт/м<sup>3</sup>.

Но замена полосовых нагревателей на проволочные (см. рис. 3) дает и другие преимущества. Если провести эту замену при сохранении той же площади сечения нихрома 8 мм<sup>2</sup>, то диаметр  $D$  сечения проволочных нагревателей будет равен 3,2 мм.

Периметр сечения полосового нагревателя при площади сечения 8 мм<sup>2</sup> равен 18 мм, а у проволочного с той же площадью он равен  $\pi D$ , в данном случае 10,048 мм, а это почти в два раза меньше. Сила тока и, следовательно, электрическая мощность будут равными при одинаковых площадях сечений, а вот температура излучающей поверхности на проволочных нагревателях значительно возрастет. Учитывая, что сами нагреватели теперь можно будет приблизить к нижней поверхности подовой плиты на 4–5 мм, можно ожидать синергетического эффекта.

Рассмотрим формулу, определяющую температуру  $T$ , К, поверхности нагревательных элементов любого сечения:

$$T = \sqrt[4]{\frac{1}{\sigma f} \cdot \left[ Q_s - Q_p \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \right]}, \quad (4)$$

где  $f$  — суммарная площадь поверхности всех нагревателей системы, м<sup>2</sup>;  $\sigma$  — постоянная Стефана - Больцмана, равная  $5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);  $Q_s$  и  $Q_p$  — эффективный и результирующий потоки излучения, Вт, определяемые с учетом угловых коэффициентов, определяющих взаимное положение (в том числе расстояние) излучающих, отражающих и поглощающих поверхностей;  $\varepsilon$  — степень черноты поверхностей излучающих тел [8].

Для оценки энергоэффективности проволочных нагревателей нужно сравнить температуру их нагрева с температурой полосовых нагревателей с одинаковой площадью сечения. Исходные

данные: количество нагревателей в системе одного модуля  $n = 12$  шт., высота и толщина плоско-го нагревателя  $t = 0,008$  м и  $s = 0,001$  м соответственно, длина половины нагревателя  $l = 0,38$  м, участок половины нагревателя в зоне его крепления к головке  $l_0 = 0,02$  м, консольный участок нагревателя  $r = 0,038$  м, шаг установки нагревательных полос  $r = 0,038$  м (данные по параметрам и размерам экспериментальной установки).

Площади поверхностей полосовых и проволочных нагревателей определяли по формулам соответственно:

$$f_n = n(2l + 2l_0 + r) \cdot 2(t + s). \quad (5)$$

$$f_{np} = \pi D \cdot n(2l + 2l_0 + r), \quad (6)$$

где  $D$  — диаметр сечения, равный 3,2 мм.

Вернемся к формуле (4). Эффективное излучение  $Q_s$  определяется суммой собственного и отраженного излучений [8], а результирующее  $Q_p$  — разностью между собственным и поглощенным. Изменение положения нагревателей относительно потока вслучивающегося вермикулита не изменит отражательной и поглощательной способностей нихрома, поэтому тепловые потоки  $Q_s$  и  $Q_p$  могут незначительно измениться лишь за счет изменения угловых коэффициентов [8]. Если сделать допущение о их неизменности

$$\left[ Q_s - Q_p \left( \frac{1 - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} \right) \right] = \text{const}, \quad (7)$$

то только из-за уменьшения суммарной площади поверхности проволочных нагревателей их температура должна возрасти. Подставляя в формулу (4) выражение (6), а затем выражение (5) и соотнося их с учетом выше приведенных исходных данных, получим  $T_n/T_{np} = 1,158$ .

Следовательно, можно ожидать, что переход к нагревательной системе из проволочных электронагревателей при той же потребляемой мощности приведет к увеличению температуры на их поверхностях на 15,8 %. Но повышение температуры нагревателей не требуется, поэтому рассчитаем возможное снижение потребляемой мощности.

Используем закон теплового излучения [9], приведенный к форме [10] для однофазного потребителя электроэнергии:

$$\frac{IU}{f} = \sigma T^4, \quad (8)$$

где  $I$  и  $U$  — действующие значения силы тока и линейного напряжения в нагревательной системе. Обозначим выражением  $IU = N$  потребляемую электрическую мощность. Тогда выражение (8) можно записать в виде

$$\sqrt[4]{\frac{N_{np}}{f_{np}}} = T = \sqrt[4]{\frac{N_n}{f_n}}, \quad (9)$$

что после преобразований и подстановки исходных данных позволяет определить ожидаемое снижение потребляемой мощности:

$$N_{np} = \frac{f_{np} N_n}{f_n} = 0,56. \quad (10)$$

Полученный результат показывает перспективу экономии электроэнергии до 44 %. На 44 % снизится и удельная энергоемкость процесса обжига. Так, при обжиге кокшаровского вермикулита ( $e_{уд} \sim 81,6$  мДж/м<sup>3</sup>) в печи с расположением нагревательной системы из проволочного нихрома под подовой плитой можно достигнуть значения  $e_{уд}$  46 мДж/м<sup>3</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конструкторская и экспериментальная работа по совершенствованию платформенной печи с подвижным подом позволила выявить ее недостатки и выработать наиболее рациональный вариант.

При испытаниях опытного образца печи с верхним расположением полосовых нагревателей на кокшаровском вермикулите была достигнута удельная энергоемкость  $\sim 81,6$  мДж/м<sup>3</sup>. Но такие недостатки, как большой зазор, определяющий объем пространства обжига под термокрышкой, и эффект насаживания вслученных крупных зерен на полосы нагревателей, подтолкнули к опробованию другой нагревательной системы из проволочного нихрома, размещенного под подовой плитой. Это изменение позволило не только устранить контакт нагревателей со средой, но и дополнительно снизить энергоемкость.

Размещение проволочных нагревателей под подовой плитой позволяет устранить застревание крупных зерен, приблизить нагреватели к самой плите и уменьшить объем пространства обжига. А за счет уменьшения отношения площади поверхности к площади сечения (по сравнению с полосовыми нагревателями) оказалось возможным снижение потребления электроэнергии и энергоемкости обжига примерно на 44 % ( $e_{уд}$  от 81,6 до 46 мДж/м<sup>3</sup>).

## Библиографический список

1. **Кременецкая, И. П.** Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентиносодержащих вскрышных пород / И. П. Кременецкая, О. П. Корытная, Т. Н. Васильева // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. — 2008. — № 4. — С. 33–40.
2. **Нижнегородов, А. И.** Теоретическое обоснование использования новых модификаций электрических печей для обжига вермикулита / А. И. Нижнегородов // Строительные материалы. — 2009. — № 5. — С. 94–96.
3. **Nizhegorodov, A. I.** Electric modular-trigger kiln with an energy recuperation system for firing vermiculite concentrates / A. I. Nizhegorodov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 470–475. doi 10.1007/s11148-016-9871-3.

**Нижегородов, А. И.** Электрические модульно-спусковые печи с системой рекуперации энергии для обжига вермикулитовых концентратов / *А. И. Нижегородов* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 22–27.

4. Пат. 166554 Российская Федерация. МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь с вибрационной подовой платформой / Нижегородов А. И. ; заявитель и патентообладатель Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск. — № 2025155496 ; заявл. 23.12.2015 ; опубл. 27.11.2016, Бюл. № 22.

5. Пат. 179059 Российская Федерация. МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь для получения вспученного вермикулита из вермикулитовых концентратов / Нижегородов А. И. ; заявитель и патентообладатель Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск. — № 2017118594 ; заявл. 29.05.2017 ; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 12.

6. **Нижегородов, А. И.** Показатели эффективности электрической печи с вибрационной подовой платформой и технологический комплекс на ее основе /

*А. И. Нижегородов, Д. В. Кокоуров* // Вестник машиностроения. — 2019. — № 5. — С. 8–13.

7. **Нижегородов, А. И.** Испытания новой альтернативной электрической печи для обжига вермикулитовых концентратов / *А. И. Нижегородов, Т. Б. Брянских, А. Н. Гаврилин* [и др.] // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2018. — № 4. — С. 142–153.

8. **Телегин, А. С.** Тепломассоперенос / *А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко*. — М. : ИКЦ Академкнига, 2002. — 455 с.

9. **Кошкин, Н. И.** Справочник по элементарной физике / *Н. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич*. — М. : Физматгиз, 1972. — 256 с.

10. **Нижегородов, А. И.** Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов / *А. И. Нижегородов, А. В. Звездин*. — Иркутск : изд-во ИРНТУ, 2015. — 250 с. ■

Получено 12.06.21

© А. И. Нижегородов, А. Н. Гаврилин, Б. Б. Мойзес, Г. М. Исмаилов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## CERAMICS IN EUROPE 2022

Kraków 10<sup>th</sup>–14<sup>th</sup> July 2022

ICC9



## КЕРАМИКА В ЕВРОПЕ 2022

XVII конференция и выставка ECerS (ECerS XVII),  
9-я Международная керамическая конференция (ICC9)  
и конференция Electroceramics XVIII  
запланированы как совместная конференция  
в г. Кракове, Польша, с 10 по 14 июля 2022 г.

Для получения дополнительной информации  
посетите веб-сайт конференции:  
[www.ceramicsineurope2022.org](http://www.ceramicsineurope2022.org)



УДК 536.75:165.412.3

## ПРЕОДОЛЕНИЕ ПРОБЛЕМ ПАРАМЕТРА ЭНТРОПИЯ

Настоящая статья посвящена преодолению главных противоречий, приписываемых энтропии, для того, чтобы этот параметр смог занять достойное место в арсеналах современной науки без каких-либо сомнений.

**Ключевые слова:** энтропия, динамическая и статическая составляющие энтропии, парадокс Гиббса, парадокс теплоемкости, неравновесная устойчивость, биология и энтропия.

### ВВЕДЕНИЕ

Энтропия является общепризнанным параметром современного естествознания, который оценивает характер и глубину преобразований материи и энергии, происходящих во всех материальных объектах и процессах. По-видимому, это, а также некоторые противоречивые аспекты физического смысла энтропии привели к тому, что в мировой научной литературе нет другого понятия, вокруг которого было бы столько споров, дискуссий и спекуляций. Этот параметр сформулирован более 150 лет назад, но накал страстей вокруг него не утихает до сих пор. За эти годы энтропии посвящены тысячи научных статей и книг. В них предложено множество интерпретаций. Однако они не дали однозначного объяснения объективного физического смысла энтропии и не прекратили вплоть до наших дней потока публикаций по преодолению противоречий и парадоксов, приписываемых этому параметру. Такая ситуация, сложившаяся в научной литературе, породила негативное отношение к использованию этого параметра. Ведь понятно, что теория, допускающая внутренние парадоксы и противоречия, содержит некоторый изъян, а определения, допускающие множественные толкования, неполны. Поэтому в некоторых публикациях обосновывается предложение вообще отказаться от понятия энтропии. В анализе природных явлений и технологических процессов доходят даже до того, что объявляют энтропию «раковой опухолью термодинамики», разрушающей в конечном итоге стройность и логичность научного мировоззрения.

В то же время понятие энтропии перешагнуло границы не только термодинамики, но и физики и проникло во многие области современного естествознания. Поэтому возникла необходимость объективного анализа этого параметра, чтобы разобраться с выявленными противоречиями и парадоксами. Это исключительно важно, поскольку энтропию нужно, кроме всего прочего, рассматривать как обобщающий инвариант в современном естествознании.

Неожиданный резонанс в науке получила функция, введенная в середине XIX века Клаузиусом и названная им энтропией. Она появилась при осмыслении законов теплопередачи и превращения тепла в другие виды энергии и имела довольно простой вид:

$$S = \frac{\Delta Q}{T}, \quad (1)$$

где  $S$  — энтропия;  $\Delta Q$  — расход тепла;  $T$  — абсолютная температура, при которой осуществляется этот расход.

Рассматривая приращение энтропии  $dS$  за короткий интервал времени  $dt$ , Клаузиус разбил ее на две части:

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (2)$$

Величина  $d_e S$  имеет внешнюю причину, которая проявляется как массо- и теплообмен с внешней средой. Эта часть энтропии обратима в том смысле, что может быть и положительной, и отрицательной. В реальных машинах кроме обратимого теплообмена происходят и необратимые процессы: теплотери и трение. Они приводят к возрастанию энтропии. Эта часть энтропии  $d_i S$  (внутренняя относительно системы) никогда не меняет знак и отражает необратимые изменения эволюции системы.

Это относится к процессам, протекающим внутри системы, под влиянием которых она переходит в состояние равновесия с макси-



Евгений Барский  
E-mail: barskym@bgu.ac.il

мальной энтропией. По одним определениям считается, что энтропия — это теряемая энергия в системе, по другим — вся отработанная энергия. Эта точка зрения сохраняется до настоящего времени и находит отражение практически во всех учебниках по термодинамике. Энтропия не поддается непосредственному восприятию, она определяется лишь математическим выражением и выглядит довольно странной, искусственной величиной. Кроме того, она ведет себя довольно странным образом, изменяясь всегда только в одну сторону. Утверждение этого параметра в науке происходило сложно. Многих не устраивала приписываемая энтропии некоторая таинственность, связанная с глобальными процессами во Вселенной. Это противодействие во многом усилилось после обоснования энтропии, выполненного Больцманом на основании интерпретации термодинамических законов в рамках «атомистической гипотезы» с помощью статистической механики. Он ввел в науку понятия дискретности и вероятности и установил соотношения между механической энергией молекул и всеми термодинамическими параметрами, и в частности с энтропией.

Больцман доказал существование связи между энтропией некоторого состояния и вероятностью этого состояния. Было установлено соотношение для энтропии S:

$$S = k \cdot \log \varphi, \quad (3)$$

где  $k$  — универсальная постоянная, определяющая среднюю кинетическую энергию молекул при абсолютной температуре;  $\varphi$  — число комплексов, характеризующих конкретную систему.

В середине XX века соотношение Больцмана привело Шеннона к нахождению связи между энтропией и информацией. Это было неожиданное открытие, хотя уже в понятии термодинамической энтропии заложены аспекты информационного подхода: чем больше энтропия, тем больше беспорядок в системе и тем меньше наши знания о ней. Шеннон дал формулировку информационной энтропии в виде

$$S = -k \cdot \ln P, \quad (4)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности;  $P$  — вероятность события.

Вначале все воспринимали зависимости (3) и (4) как совершенно разные. Однако после работ Бриллюэна многие последовали за ним в отождествлении термодинамической и информационной энтропии. Есть несколько причин для столкновения мнений в развитии понятий энтропии, но наиболее остро они проявились в разрешении задачи, вошедшей в физику под названием «парадокс Гиббса». Поэтому вначале рассмотрим эту проблему.

## ПРЕОДОЛЕНИЕ ПАРАДОКСА ГИББСА

Вслед за статистической интерпретацией термодинамических законов, выполненной Больцманом, появились публикации Гиббса, в которых он предугадал свойства энтропии смеси. Он показал, что при смешивании двух разных газов величина энтропии смеси превышает сумму исходных энтропий компонентов на величину, которую назвали скачком энтропии. Гиббс не смог дать объяснения физической основы появления этого скачка. Дело в том, что этот скачок ведет себя довольно странным образом. Его величина не зависит от природы газов. Если они различаются между собой, скачок энтропии имеет место. Однако при смеси любых порций одинакового газа величина скачка превращается в ноль. Суть этого явления заключается в следующем. Представим себе объем, разделенный перегородкой на две равные части (рис. 1), в который помещены две порции разных газов с одинаковыми характеристиками:  $T_1 = T_2$ ;  $p_1 = p_2$ . В каждой части этого объема находятся одинаковые между собой молекулы газа. Вслед за Лоренцем можно признать, что в каждой части их энтропия равна нулю, так как для них  $\varphi = 1$ ,  $N_1$  и  $N_2$  — соответствующее количество частиц.

После удаления перегородки происходит смешивание газов за счет их хаотичного движения. Число комплексов такой системы согласно классической статистике составляет

$$\varphi = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \quad (5)$$

Скачок энтропии для смеси составит

$$\Delta S = k \cdot \log \varphi = k [\log(N_1 + N_2)! - \log N_1! - \log N_2!].$$

С использованием формулы Стирлинга отсюда можно получить

$$\Delta S = k [N_1 \cdot \log(N_1 + N_2) - \log N_1 + N_2 \cdot \log(N_1 + N_2) - \log N_2]. \quad (6)$$

Если количество частиц газа в каждой ячейке одинаково, т. е.  $N_1 = N_2$ , то

$$\Delta S = 2kN \cdot \log 2. \quad (7)$$

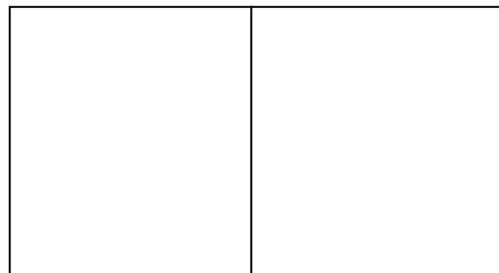


Рис. 1. Схема объема, разделенного перегородкой

В этом скачке энтропии состоит парадокс Гиббса. Так как энтропия рассматривается в виде некоторой энергии, то, естественно, и ее скачок также считается энергией. Обычно ее прирост обосновывается за счет взаимной диффузии молекул газа. Считается, что величина скачка энтропии, с одной стороны, равна работе диффузии, а с другой — это та минимальная работа, которая требуется для разделения этих газов на первоначальные объемы. Что касается одинаковых газов, то Гиббс считал, что их разделить на первоначальные порции не представляется возможным.

Разрешение этого парадокса должно дать ответ по крайней мере на три вопроса:

1. В чем принципиальная разница смеси разных идеальных газов в отличие от смеси одинаковых?

2. Как обеспечить предельный переход от смешения разных газов к смешению одинаковых?

3. Почему энтропия смешивания газов не зависит от их природы и степени их идентичности?

Вначале парадокс Гиббса ничем не выделялся на фоне других неоднозначных идей, вызывающих споры. Однако другие проблемные вопросы постепенно решались, возникали новые и тоже решались, а для парадокса Гиббса не находилось решения. Решение это пытались найти сначала в рамках статистической механики, затем в рамках квантовой механики, затем методами операционного подхода и в рамках теории информации. Несмотря на то что решением этой проблемы занимаются уже более 150 лет, общепризнанного результата пока не получено.

Решение парадокса Гиббса можно получить довольно простым способом, если проанализировать его с несколько иных позиций. Рассмотрим единую физическую систему, состоящую из тех же двух различных газов (см. рис. 1). Количество молекул в каждом объеме может быть разным. Различие заключается лишь в том, что рассматриваемая система имеет глухую перегородку. Такой подход вполне корректен, так как в физике часто рассматриваются ячеистые модели распределений, когда число ячеек имеет порядок числа Авогадро.

В соответствии с классической статистической число комплексов системы из двух газов составит величину, аналогичную указанной в выражении (5):

$$\varphi = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!}.$$

Скачок энтропии соответствует выражению (6). С позиций существующих представлений получается довольно странный результат. В системе отсутствует смешивание газов, нет ника-

кой работы диффузии, а скачок энтропии имеет место. Значит, этот скачок характеризует нечто иное, не связанное с работой смешивания. Проясним причину этого.

Из выражения (6) можно получить

$$\Delta S = -kN \left( \frac{N_1}{N} \cdot \log \frac{N_1}{N} + \frac{N_2}{N} \cdot \log \frac{N_2}{N} \right). \quad (8)$$

Соотношения  $\frac{N_1}{N}$  и  $\frac{N_2}{N}$  есть не что иное, как вероятность содержания этих частиц в объединенной системе. Обозначим  $\frac{N_1}{N} = P_1$ ,  $\frac{N_2}{N} = P_2$  при условии, что  $N_1 + N_2 = N$ , тогда выражение (8) можно записать так:

$$\Delta S = -kN(P_1 \cdot \log P_1 + P_2 \cdot \log P_2). \quad (9)$$

Отсюда следует вывод о том, что скачок энтропии смеси газов является своеобразной, но однозначной характеристикой состава смеси. Если компонентов в смеси больше двух, то общее выражение для скачка энтропии составит

$$\Delta S = -kN \sum_i^n P_i \cdot \log P_i. \quad (10)$$

Отсюда следует, что скачок энтропии возникает только за счет увеличения сложности состава при смешивании газов. Это соответствует смыслу энтропии, так как она растет с ростом сложности и неопределенности. С тех пор как было сформулировано статистическое определение энтропии, ее считают не только параметром необратимости системы, но и неопределенностью, однозначно связанной с вероятностью состояния системы. Этот подход дает ответ на все три вопроса, сформулированных выше. Когда компоненты одинаковые, то сложность смеси не возрастает. Отсюда ясно, почему скачок энтропии не зависит от химического состава компонентов, на его величину влияет только относительный количественный состав компонентов, имеющих хотя бы минимальные различия. Зависимостью (10) можно оценить неопределенность состава любых материальных систем: смеси шаров разных цветов, полифракционной смеси измельченных материалов, смеси жидкостей и т. д. вплоть до неопределенности состава населения, различающегося по национальности, по расе, по росту и т. д. Здесь энтропия состава даст объективный и однозначный ответ на субъективно определенный признак. Естественно, она будет разной для разных параметров.

Считается, что энтропия является характеристикой только динамических систем. Здесь мы видим, что и статичные системы можно также характеризовать параметром энтропии, отражающей неопределенность состава. Следует отметить, что статическая энтропия учитывается в неявном виде в термодинамических соотношении-

ях. Это можно показать, например, на зависимости Гиббса – Дюгема для гетерогенных систем.

Для смеси газов, содержащей количество атомов и молекул, равное числу Авогадро, обычно записывают так:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \sum_n \frac{\mu_i N_i}{T}, \quad (11)$$

где  $U$  — внутренняя энергия системы;  $p$  — давление;  $V$  — объем;  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента;  $N_i$  — количество молекул  $i$ -го компонента в смеси;  $i = 1, 2, \dots, n$ .

Известно, что химический потенциал  $\mu_i$  определяется как

$$\mu_i = \mu_{0i} + kT \ln c_i, \quad (12)$$

где  $\mu_{0i}$  — химический потенциал  $i$ -го компонента при нормальных значениях  $T$  и  $p$ ;  $c_i$  — относительная концентрация  $i$ -го компонента в смеси,

$c_i = \frac{N_i}{N}$ . Это значит, что  $c_i = P_i$ . С учетом выражения (12) можно записать:  $\mu_i = \mu_{0i} + kT \ln P_i$ . Отсюда выражение (11) можно записать так:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \sum_n \frac{\mu_{0i} N_i}{T} - k \sum_n N_i P_i. \quad (13)$$

Последнее слагаемое в выражении (13) не связано с температурой. Оно делает вклад в энтропию не связанной с динамикой системы, т. е. является ее статической частью. Следует отметить, что статическая энтропия никогда не рассматривалась отдельно, что приводило к путанице и парадоксам в тех случаях, когда изменялась только она.

Здесь остается открытым один вопрос: если статическая часть энтропии не связана с энергией, то как она сочетается в одном выражении с ее динамической частью, которая считается до настоящего времени параметром энергии. Попробуем разобраться с этим.

### ПАРАДОКС УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И РАЗМЕРНОСТЬ ЭНТРОПИИ

Парадокс теплоемкости известен давно, но он практически не обсуждается в специальной литературе. Суть его заключается в следующем. Под теплоемкостью понимается соотношение, имеющее размерность энтропии:

$$\frac{dQ}{dT} = c. \quad (14)$$

В начале XIX века Дилонт и Пти вывели эмпирическую закономерность, согласно которой удельная мольная теплоемкость для атомарных газов при температуре 100–200 К не зависит от температуры системы и приобретает постоянное значение. В качестве примеров таких атомарных газов можно упомянуть водород Н с атомным весом, принятым за единицу, азот N с атомным весом 14 единиц, аргон Ar 40 единиц, йод I 126

единиц, актиний As 227 единиц и некоторые другие. Их теплоемкость, т. е. количество теплоты, потребляемой для повышения температуры на 1 градус, составляет

$$c_p \approx 21 \text{ Дж/(моль·К)}, \quad (15)$$

где  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении.

Согласно уравнению (15) удельная теплоемкость на 1 единицу массы выразится зависимостью

$$c_p = \frac{21}{m}, \quad (16)$$

где  $m$  — масса 1 моля соответствующего газа.

Здесь возникает парадокс: получается, что для повышения температуры на 1 градус для легких газов требуется больше удельных затрат тепла, чем для тяжелых.

Можно предположить, что удельная теплоемкость является не количеством энергии, а каким-то свойством конкретного вещества, определяющим его особенность. Чтобы понять это свойство, вернемся к выражению энтропии, представленному Клаузиусом. Из соотношений (1) и (14) можно записать:

$$dQ = TdS, \quad dQ = c_p dT.$$

Отсюда следует  $TdS = c_p dT$ .

Разделим переменные и возьмем интервал

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{1}{c} \int_{S_1}^{S_2} dS.$$

Отсюда получим

$$\Delta S = c_p \cdot \log \frac{T_2}{T_1},$$

где  $\Delta S$  — приращение энтропии при изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ .

Соотношение температуры ничего не добавляет к размерности энтропии, т. е. размерность энтропии и удельной теплоемкости одинакова. Считается, что по зависимости Клаузиуса (1) энтропия является параметром, имеющим размерность энергии. В этом случае температура становится безразмерным параметром. Но это не так. Достаточно вспомнить закон Гей-Люссака о том, что энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от давления и объема. Или вспомним явления, возникающие при расширении твердых тел: они определяются только температурой и развивают колоссальные силы.

При теплопередаче температура входит в баланс тепла в виде соотношения

$$\Delta Q = C m \Delta T. \quad (18)$$

Отсюда следует, что температура имеет размерность энергии. Об этом можно много рассуждать, но вывод напрашивается однозначный.

Удельная теплоемкость с этих позиций является безразмерной величиной относительно энергии и характеризует меру подвижности ма-

териальной системы. Это снимает кажущуюся парадоксальность, возникающую из выражения (15): легкие газы имеют большую подвижность, чем тяжелые.

В отношении энтропии недоразумения возникли в связи с тем, что коэффициенту Больцмана ( $k$ ) была присвоена размерность эрг-на-температуру ( $\text{эрг}/T$ ) которая воспринимается, как энергия. На самом деле этот коэффициент безразмерный, так как и эрг, и градус — это энергия. Сочетание  $kT$ , действительно, выражает энергию, но в формуле энтропии Больцмана оно является безразмерным:  $S = k \cdot \ln \varphi$ . Из приведенного анализа следует, что и  $S$  и  $k$  — безразмерные величины.

В подтверждение этого можно привести еще один убедительный пример. Разделение газов имеет не только теоретический интерес. Оно реализуется в промышленной практике. Согласно существующим общим представлениям разделение газовой смеси не должно быть зависимым от природы компонентов. Оказалось в реальности, что необходимое для их разделения количество энергии тем больше, чем меньше различия между газами. Считается, что энергия на разделение равновероятных составов компонентов в смеси должна быть максимальной, однако на практике значительно сложнее отделить компонент малого содержания от большого.

При центрифугировании разделение смеси газов имеет коэффициент полезного действия, равный  $\eta = 10^{-9}$ , при разделении изотопов методами газовой диффузии  $\eta = 10^{-6}$ , при масс-диффузии  $\eta = 10^{-7}$ , при термодиффузии  $\eta = 10^{-8}$ . Эти данные получены из устоявшегося представления о том, что скачок энтропии при смешивании газов есть та минимальная энергия, которая необходима для их разделения. Абсурдность полученных результатов по сравнению с существующей теорией дала возможность Шамбодалью [1] утверждать, что теория потерпела полный провал. Нам представляется, что дело здесь не в изъянах теории, а в неправильной трактовке энтропии и, естественно, ее скачка. Если признать энтропию безразмерной, какой она является на самом деле, то многие проблемные вопросы отпадают.

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ЭНТРОПИЯ

Известно, что почти с самого начала зарождения термодинамики предпринимались попытки анализировать биологические явления с позиций ее законов. Но здесь сразу же возникли противоречия, которые непреодолимы до сих пор [7].

Общий результат, который можно считать окончательно установленным для самопроизвольно происходящих процессов в неживой природе (физической системе), — это существо-

вание связи энтропии некоторого состояния системы и вероятности этого состояния. Кроме того, особенностью такого рода процессов является обязательное снижение свободной энергии с ростом энтропии. Это составляет основу единственного в физике закона, характеризующего направление изменений в природе — второго закона термодинамики. Он предопределяет эволюцию физических систем в сторону равновесия, т. е. к максимально возможной устойчивости. Считается, что физическая система может быть устойчивой только в состоянии равновесия. Это утверждение справедливо в физике только для закрытых систем.

Все это вступает в кажущееся противоречие с поведением биологических систем и вообще с жизнью. Борьба за существование живых существ связана со стремлением всемерного снижения энтропии. Поэтому однозначно утверждается, во-первых, что биологические процессы противоречат второму закону термодинамики. Во-вторых, по аналогии с физическими системами состояние биологических систем, всемерно стремящихся к уменьшению энтропии, является маловероятным. Однако здесь есть принципиальные отличия от физических систем. Во-первых, биологические системы являются открытыми. Во-вторых, зеленые растения имеют возможность за счет хлорофилла поглощать и накапливать энергию, а живые существа получают эту энергию непосредственно или за счет растительной и животной пищи.

Как известно, если любая система поглощает энергию, то ее энтропия снижается. Это соответствует второму закону термодинамики. Здесь вступают в противоборство две тенденции. Поступление энергии и материи снижает энтропию открытой системы, а ее жизнедеятельность повышает внутреннюю энтропию. Если при этом противоборстве общая энтропия снижается, то организм продолжает функционировать. В противоположной ситуации, когда общая энтропия организма возрастает без ограничений, это ведет к его смерти.

Значит, биологическая система сохраняет функциональность только при минимализации энтропии. Этому факту дают следующую трактовку. Утверждается, что биологическая система может находиться в устойчивом положении, удаленном от термодинамического равновесия, но ее состояние чрезвычайно маловероятно [7]. Все это позволило сформулировать для этих систем принцип «устойчивой неравновесности».

Первое утверждение из этих двух верно, так как устойчивость при малой энтропии поддерживается поступлением внешней энергии и материи в систему. Второе утверждение абсолютно неверно, хотя и общепринято. Живая природа существует на Земле уже около 400 млрд лет за счет энергии Солнца. Низкий уровень энтро-

пии, достигаемый в биологических системах при конкретных условиях поглощения энергии и материи, является высоковероятным, иначе быть не может. Устойчивая неравномерность наблюдается не только в биологических процессах, ее можно наблюдать и в физических системах при поступлении к ним внешней энергии. Это можно довольно наглядно проиллюстрировать движением двухфазного потока в процессах сепарации сыпучих материалов по крупности частиц. При разделении в такого рода потоках исходного материала на два продукта (мелкий и крупный) энтропия состава исходной смеси уменьшается. Это постоянно подтверждаемый эмпирический факт: суммарная энтропия продуктов разделения всегда меньше исходной энтропии разделяемого исходного материала. Ясно, что при идеальном разделении суммарная энтропия полученных продуктов составит ноль. Этот процесс, исследованный досконально по

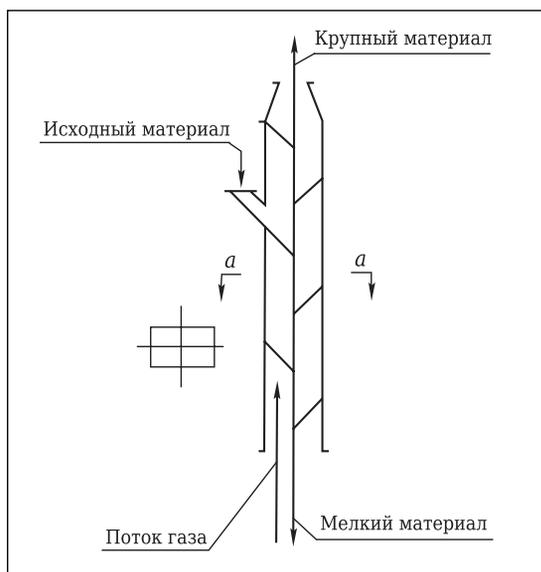


Рис. 2. Принципиальная схема сепарационного процесса

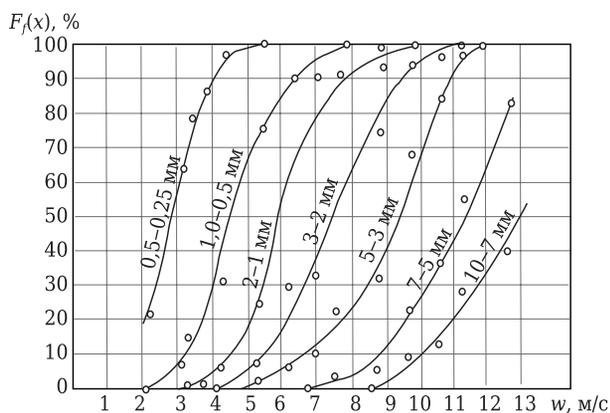


Рис. 3. Зависимость извлечения разных узких классов крупности в мелкий продукт от скорости потока воздуха

анalogии, может что-то прояснить в поведении биологических систем. Поэтому рассмотрим его подробнее. Принцип сепарации показан на рис. 2. Исходная полифракционная смесь подается в аппарат сбоку. Снизу вверх движется поток воздуха, который увлекает с собой легкие и мелкие частицы, а крупные и тяжелые падают против потока. Картина извлечения узких классов крупности в зависимости от скорости потока воздуха для измельченного кварцита ( $\rho = 2875 \text{ кг/м}^3$ ) показана на рис. 3. Под извлечением здесь понимается соотношение

$$F_f(x) = \frac{r_f}{r_s} \cdot 100 \%, \quad (19)$$

где  $r_f$  и  $r_s$  — весовое количество частиц узкого класса в мелком и исходном продуктах.

При нулевой скорости потока все частицы падают вниз. При увеличении скорости начинают извлекаться вверх сначала самые мелкие частицы, а затем более крупные. При этом каждый класс приобретает свою величину разделения. Как оказалось, кривые, полученные на одном аппарате, являются аффинными, т. е. при изменении оси абсцисс они преобразуются в одну универсальную кривую [5]. На рис. 4 показана такая универсальная кривая, полученная для следующих сыпучих материалов: гранулированного полихлорвинила ( $\rho = 1070 \text{ кг/м}^3$ ), калийной соли ( $\rho = 1980 \text{ кг/м}^3$ ), гипсового щебня ( $\rho = 2270 \text{ кг/м}^3$ ), цементного клинкера ( $\rho = 3170 \text{ кг/м}^3$ ), магнитного железняка ( $\rho = 4350 \text{ кг/м}^3$ ), гранулированного чугуна ( $\rho = 7810 \text{ кг/м}^3$ ), сплава А ( $\rho = 6210 \text{ кг/м}^3$ ), сплава В ( $\rho = 8650 \text{ кг/м}^3$ ). Предварительно на одном и том же аппарате была проведена их сепарация и для каждого из них получены кривые, аналогичные кривым рис. 3.

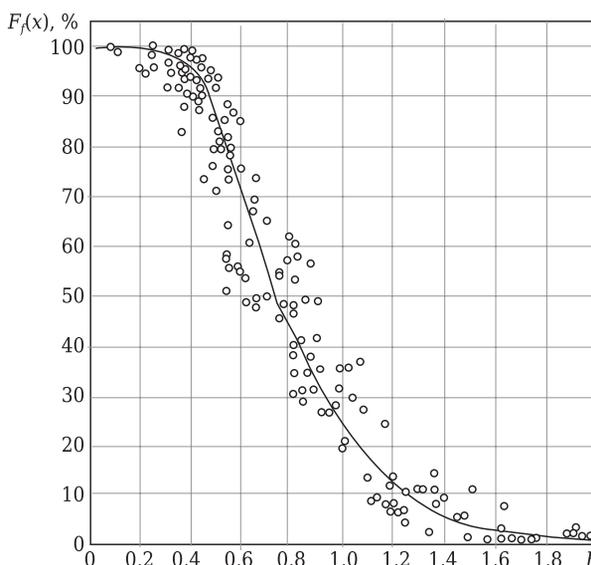


Рис. 4. Универсальная кривая разделения при сепарации разных сыпучих материалов на одном аппарате

На оси абсцисс (см. рис. 3) указан комплекс

$$B = \frac{gx(\rho - \rho_0)}{w^2 \rho_0}, \quad (20)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $x$  — средний размер частиц узкого класса, м;  $w$  — скорость потока воздуха, м/с;  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность сыпучего материала и несущей среды, кг/м<sup>3</sup>.

Разброс опытных точек относительно этой кривой объясняется различной формой частиц разных материалов, колебаниями плотности частиц внутри каждого материала и точностью эксперимента. На этой кривой имеется одна точка, где  $F(x) = 50\%$ . Эта точка обозначает равное распределение любого класса крупности в оба продукта сепарации. При подборе параметров процесса, обеспечивающих  $B_{50} = \text{const}$ , частицы крупностью  $x_{50}$  равномерно заполняют пространство потока таким образом, что в течение времени протекания процесса они извлекаются в верхний и нижний продукты одинаково. Это значит, что они распределяются в состоянии устойчивого равновесия относительно потока и аппарата.

Однако все другие точки этой кривой (например,  $B_{11}$ ,  $B_{35}$ ,  $B_{67}$ ,  $B_{92}$  и т. д.), т. е. все  $B_{i(i \neq 50)}$ , определяют стационарное распределение узких классов в продукты сепарации. Даже из рис. 4 следует, что эти распределения являются практически достоверными. Предположим, например, что при определенном наборе параметров мы получаем  $F_f(x) = 30\%$ . И эта величина будет стабильна для частиц разной крупности, разной плотности, при соответствующих значениях скоростей потока. Это распределение неравновесное, но вполне устойчивое с вероятностью реализации, близкой к 100%. И это характерно для всей универсальной кривой. Значит, не только в биологии возможно устойчивое неравновесное состояние системы в процессе изменения. Ока-

залось возможным получение неравновесных процессов с высокой вероятностью и в других системах при уменьшении в них энтропии за счет внешней энергии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный анализ позволил преодолеть все основные противоречия и парадоксы, приписываемые параметру энтропии.

2. Показаны объективность и универсальность параметра статической энтропии, позволяющего преодолеть парадокс Гиббса.

3. Энтропия является многоликим параметром: статической и динамической, внешней и внутренней, субъективной и объективной.

4. Энтропия является безразмерным параметром, оценивающим изменения, происходящие в природных и технологических процессах. Поэтому все типы энтропии, указанные в п. 3, могут сочетаться и сопоставляться между собой.

5. При анализе явлений с помощью энтропии необходимо четко понимать, какая ее составляющая работает в каждом конкретном случае. Это исключает возможность возникновения проблем и парадоксов, что происходит до настоящего времени.

6. С учетом того что энтропия является безразмерным параметром, эволюция биологических систем не противоречит второму закону термодинамики. Устойчивая неравномерность этих систем, вопреки существующим понятиям, является высоко вероятностной. Без внешней энергии и материи невозможно получить «порядок из хаоса», и, наоборот, при произвольном течении процесса из порядка возникает хаос.

7. Параметр энтропии является мощным орудием в познании окружающего мира и технологических процессов, и его необходимо по возможности повсеместно использовать.

## Библиографический список

1. **Chambodall, P. P.** Evolution et applications du concept d'entropie / P. P. Chambodall. — Paris : Dunod, 1963.
2. **Landau, L. D.** Statistical physics / L. D. Landau, E. M. Lifshitz. — Moscow : Nauka, 1964.
3. **Kats, M.** Probability and related topics in physical sciences / M. Kats // Interscience Publishers. — 1958. — № 4.
4. **Reulle, D.** Hazard et chaos / D. Reulle. — Princeton «University Press», 1991.
5. **Barsky, E.** Critical regimes of two-phase flows with a polydisperse solid phase / E. Barsky. — Springer, 2010.
6. **Barsky, E.** Entropic invariants of two-phase flows / E. Barsky. — Elsevier, 2014.
7. **Prigogine, I.** Modern thermodynamics / I. Prigogine, D. Kondepudi. — Moscow : Mir, 2002. ■

Получено 01.08.21  
© Евгений Барский, 2021 г.

К. т. н. **В. И. Уваров**<sup>1</sup>, к. т. н. **Р. Д. Капустин**<sup>1</sup> (✉), к. х. н. **А. С. Федотов**<sup>2</sup>,  
**А. О. Кириллов**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН)», г. Черноголовка Московской обл., Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)», Москва, Россия

УДК 666.762.11:666.9.022.6

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНВЕРТЕРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ

Синтезирован пористый каталитически активный конвертер на основе крупнодисперсного SiC. Для синтеза конвертера в исходный порошок SiC вводили ультрадисперсные добавки эвтектического состава MgO и SiC, полученную смесь прессовали при максимальном давлении от 75 до 125 МПа с последующим спеканием от 1200 до 1450 °С. Открытая пористость конвертеров составляла ~40 %, размер пор от 4 до 6 мкм. При 600 °С конверсия этилбензола составила ~73 %, выход стирола ~9 %, селективность по стиrolу ~12,3 %. Степень зауглерожности катализатора за 2,5 ч не превысила ~0,003 мас. %, что является ультранизким показателем, радикально повышающим срок эксплуатации каталитического конвертера без необходимости регенерации или замены.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), керамическая мембрана, дегидрирование, этилбензол, стирол.

**В** настоящее время стирол является важнейшим мономером, используемым для производства широкой номенклатуры полимерных материалов, таких как полистирол, пенопласт, АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) и САН (стирол-акрилонитрил) [1]. Основной способ промышленного получения стирола с 30-х годов XX в. и до настоящего времени заключается в дегидрировании этилбензола (ЭТБ) в промышленных реакторах на основе железоксидных катализаторов. Основным недостатком подобного синтеза стирола является то, что процесс сопровождается многочисленными побочными реакциями с выделением газообразных продуктов превращения этилбензола (толуол, бензол, этан, метан, оксиды углерода), которые впоследствии взаимодействуют между собой и образуют большое количество разнообразных токсичных веществ, существенно снижающих производительность установок по его получению и усложняющих стадию последующей очистки [2]. Поэ-

тому основные пути интенсификации процесса дегидрирования этилбензола в стирол заключаются в обновлении применяемых катализаторов и оптимизации технологических процессов и конструкций существующих установок.

Одним из перспективных способов решения вышеуказанных проблем является разработка каталитического конвертера для дегидрирования этилбензола с использованием методов статического прессования и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Керамический конвертер пористого вида позволит увеличить эффективность реакции дегидрирования за счет снижения энергии химического превращения (по сравнению с традиционными реакторами со стационарным слоем гранулированного катализатора). Более эффективный теплообмен в высокопористой среде каталитического конвертера, в котором благодаря принудительной диффузии молекул субстрата в пространственно-ограниченном объеме пор и высокому соотношению площади каталитической поверхности и объема порового пространства, увеличивает частоту стохастических соударений молекул субстрата со стенками пор, модифицированных каталитически активными компонентами [3, 4].

Цель настоящей работы — разработка экономичной одностадийной технологии синтеза высокопористого каталитического керамического



Р. Д. Капустин

E-mail: kapustin-roman@mail.ru

конвертера повышенной долговечности на основе SiC с ультрадисперсными добавками, содержащими переходные металлы и их оксиды.

Применяемые методы статического прессования и технологического горения (в том числе в режиме СВС) уже доказали свою эффективность для создания каталитических конвертеров. В частности, получены высокие результаты по селективности и производительности в процессах дегидрирования пропана, бутиленовой и изоамиленовой фракций в пропилен, 1,3-бутадиен и изопрен [5, 6] на разработанных конвертерах на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Предлагаемые в настоящей работе системы являются перспективными для реакций дегидрирования насыщенных углеводородов, нефтяного и возобновляемого сырья. Реакции получения ценных мономеров и водорода могут производиться без частой реактивации катализатора в связи с очень низкой зауглероживаемостью.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для синтеза керамического каталитического конвертера использовали исходную порошковую смесь на основе крупнодисперсного SiC, в которую простым технологическим способом вводили ультрадисперсные спекающие, упрочняющие и каталитически активные добавки SiC,  $\text{SiO}_2$  и MgO.

В керамическом материале конечный размер пор в результате прессования и синтеза зависит от нескольких исходных технологических параметров: размера частиц исходных порошков, соотношения размеров зерен заполнителя и связки в исходной шихте, а также давления прессования материала.

Для получения пор целевого размера (~5 мкм) в качестве заполнителя в материале конвертера использовали крупнодисперсный порошок SiC. Распределение частиц по размерам исходного порошка определяли на лазерном анализаторе частиц Micro Sizer 201 (рис. 1). Размер частиц варьировался в широких пределах от 1,2 до 300 мкм, однако основная масса частиц обладала размерами от 100 до 160 мкм.

Для интенсификации спекания и усиления связи между зернами заполнителя в качестве связки в исходную шихту вводили ультрадисперсные компоненты с высокоразвитой поверхностью: MgO (<5 мкм), SiC (~3 мкм), полученный с помощью СВС,  $\text{SiO}_2$  (~5 мкм, марки SYLOID AL-1 FP) [7].

Смешивание порошков осуществляли сухим способом в шаровой мельнице с использованием шаров из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при скорости вращения 30 об/мин в течение 2 ч. Затем проводили двустороннее одноосное прессование готовой смеси под давлением от 75 до 125 МПа и ее спекание при мак-

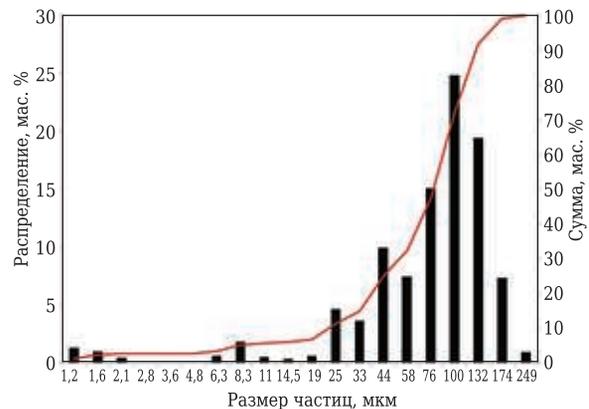


Рис. 1. Распределение частиц исходного порошка SiC по размерам

симальных температурах от 1200 до 1450 °С в атмосфере воздуха. По результатам термообработки линейная термическая усадка образцов не превышала 1 %, пористая структура образцов оставалась стабильной.

После высокотемпературной термообработки производили рентгенофазовый анализ синтезированных образцов, а также анализ микроструктуры излома методами сканирующей электронной микроскопии.

Методика эксперимента предусматривала определение открытой пористости изготовленных мембран методом гидростатического взвешивания и определение размера полученных пор.

Метод определения давлений проскока по точке пузырька по ГОСТ Р 50516–93 является одним из наиболее простых методов определения максимального размера пор. Данный ГОСТ распространяется на полимерные ультра- и микрофильтрационные гидрофильные и гидрофобные мембраны и устанавливает метод определения точки пузырька мембран с максимальным размером пор от 0,1 до 15 мкм по дистиллированной воде или спирту. Метод заключается в определении минимального давления газа, требуемого для прохождения пузырька газа через поры плоской гидрофильной мембраны, пропитанной водой, или через поры плоской гидрофобной мембраны, пропитанной спиртом.

На основании измерения давлений проскока определяется размер пор материала изготовленных мембран методом расчета по формуле Лапласа для модели цилиндрических пор и согласно ГОСТ 26849–86 (метод определения величины пор). Максимальную величину пор вычисляли по формуле  $2\pi R\sigma \cdot \cos\theta = \pi R^2(\Delta p - h\gamma g)$ , где  $R$  — радиус капилляра, см;  $\sigma$  — сила поверхностного натяжения жидкости, дин/см;  $\theta$  — угол смачивания, град;  $h$  — высота столба жидкости над поверхностью образца, см;  $\gamma$  — плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $g$  — ускорение силы тяжести, см/с<sup>2</sup>;

$\Delta p$  — давление газовой фазы при формировании пор,  $\Delta p = (P_{\infty} - P_r - P_v)$ ;  $P_{\infty}$  — давление в экспериментальной камере;  $P_r$  — давление примесных газов;  $P_v$  — давление пара жидкой фазы [8].

Исследования предусматривали проведение экспериментального процесса дегидрирования этилбензола (производство «РЕАХИМ», ТУ 6-09-2786–73) на синтезированном каталитическом конвертере. Процесс дегидрирования происходил в среде паров дистиллированной воды. Объемные скорости подачи газов задавали равными 0,1 и 0,2 мл/мин соответственно для обеспечения равновесной реакционной смеси с мольным соотношением  $H_2O : \text{ЭТБ} = 14$  и парциальным давлением этилбензола  $\sim 0,01$  МПа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения пористого керамического материала с целевым размером пор ( $\sim 5$  мкм) при среднем размере большей части частиц заполнителя (SiC)  $\pm 135$  мкм необходимо использовать смесь заполнителя с ультрадисперсной связкой в соотношении 65:35 по массе.

Важным параметром, влияющим как на порообразование, так и на пористость, является прилагаемое давление прессования, которое дает возможность регулировать плотность, тем самым позволяя в некоторых пределах регулировать размер пор, что позволяет получить материал с заданными свойствами. Установлено,

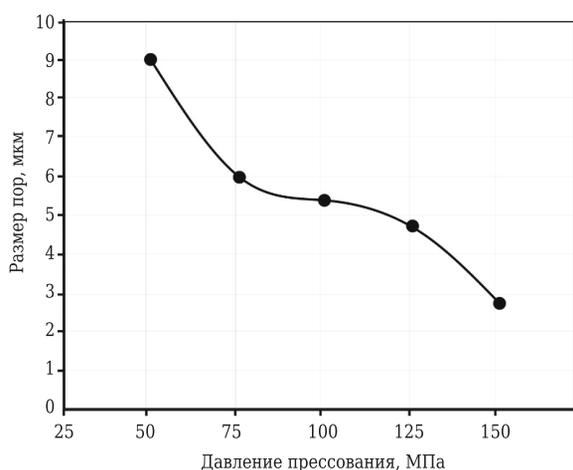


Рис. 2. Зависимость размера пор материала от давления прессования

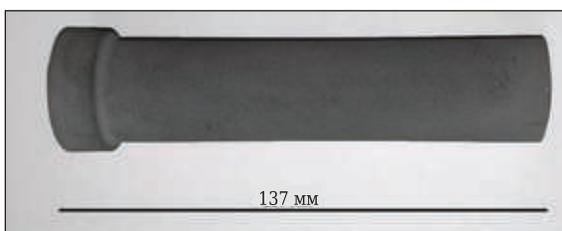


Рис. 3. Синтезированная мембрана на основе SiC

что оптимальная область давлений прессования для исследуемой смеси составляет от 75 до 125 МПа (рис. 2). В пределах данных давлений для выбранной системы имеет место пластическая деформация, а следовательно, возможно достижение целевого размера пор материала при одновременном достижении оптимальных физико-механических характеристик.

Синтезированные экспериментальные образцы (рис. 3) представляют собой керамическую пористую трубку, у которой один конец заглушен для обеспечения принудительной диффузии газов через рабочую поверхность цилиндра от наружной стенки к внутренней, а на другом находится прижимная гайка для герметичной стыковки образца с реактором через графитовую прокладку.

Характеристики пористой керамической мембраны, мм: общая длина 137, длина рабочей зоны 120, внешний диаметр трубки 25, толщина стенки 7.

Керамический материал обладает развитой, равномерной по объему пористой структурой, которая несколько неоднородна по размеру и формфактору основных структурных элементов (рис. 4). Это связано с тем, что порошок заполнителя при размере большинства зерен  $\pm 135$  мкм обладал вариативностью размеров основной массы частиц в пределах от 90 до 170 мкм.

Зерна заполнителя SiC обладают небольшими краевыми эффектами оплавления, а между ними просматриваются обволакивающие их литые структуры, образовавшиеся в процессе спекания в жидкой фазе с участием связующих добавок MgO, SiC и SiO<sub>2</sub>.

Морфология материала характеризуется наличием значительного количества пор в основном неправильной изотропической либо щелевидной формы. Более крупные поры в большинстве случаев образованы между частицами крупнодисперсного SiC в процессе уплотнения исходного материала. Также присутствуют круглые и эллипсоидные поры ( $\sim 1$  мкм), образовавшиеся на границах оплавок в процессе жидкофазного спекания. Видимый размер пор варьируется от 0,5 до 40 мкм, что в разы меньше размера частиц заполнителя ( $\pm 135$  мкм). Однако определение пористости и размера пор образцов по снимкам электронной микроскопии не дает точной информации, поскольку поры, как правило, имеют объемную пространственную структуру переменного сечения. Эффективным размером пор является эквивалентный гидравлический диаметр канала, через который пропускается субстрат (газ или жидкость).

Размер открытых пор синтезированного образца, определенный по ГОСТ Р 50516–93, составил от 4 до 6 мкм. Исследование открытой пористости материала по длине мембраны проводили методом гидростатического взвешивания. Мембрану разрезали на шайбы толщиной

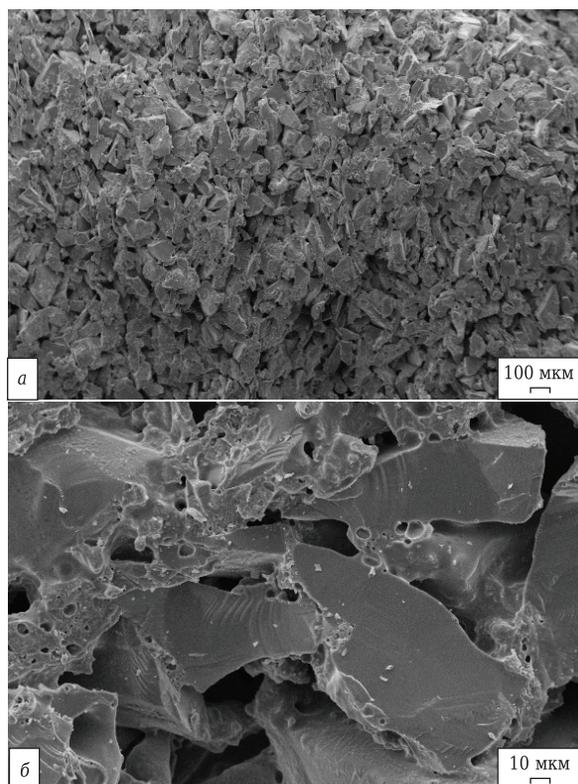


Рис. 4. Микроструктура излома синтезированного образца при разном увеличении

~ 10 мм, после чего была определена открытая пористость каждого полученного кольцевого образца, которая составила в среднем ~ 40 %.

Элементный анализ микроструктуры образца проводили на электронном микроскопе LEO 1450 VP с модулем ЭДС INCA 300 (рис. 5). Точки S1–S4 попадают в область поверхности зерен наполнителя — крупнодисперсного SiC, однако элементный анализ показывает повышенное содержание O и Si при относительно малом количестве C. Одновременно с этим в точках S5–S7 визуально наблюдаются литые оплавы и конгломераты в виде спекшихся друг с другом ультрадисперсных частиц, покрывающих поверхность пор, и связывающих частиц наполнителя исходной смеси. В данных точках (S5–S7) ЭДС-анализ фиксирует повышенное содержание Mg при полном отсутствии C. В результате жидкофазного спекания с ультрадисперсными добавками SiO<sub>2</sub>, SiC и MgO зерна крупнодисперсного SiC обволакиваются оплавами и ультратонкими слоями соединения на основе SiO<sub>2</sub> и MgO.

На рентгенограмме (рис. 6) рефлекс от SiC ярко выражен, притом, что углерод при элементном анализе фиксировался достаточно слабо. Установлено наличие соединения MgSiO<sub>3</sub>, которое, по-видимому, и составляет основное содержание литых оплавов, формирующих прочный каркас мембраны и стабилизирующих развитую пористую структуру керамического материала.

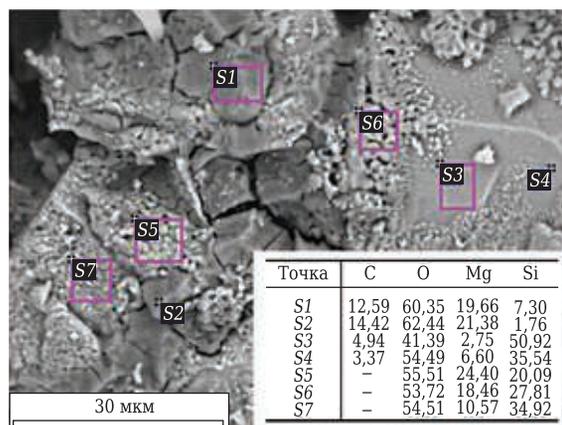


Рис. 5. Результаты элементного анализа излома керамического каталитического конвертера

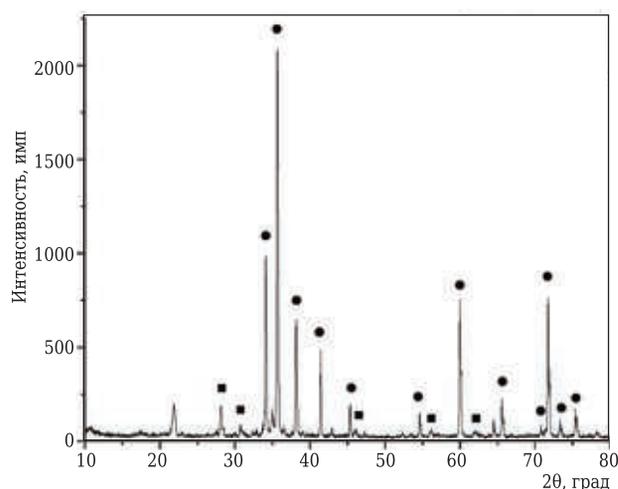
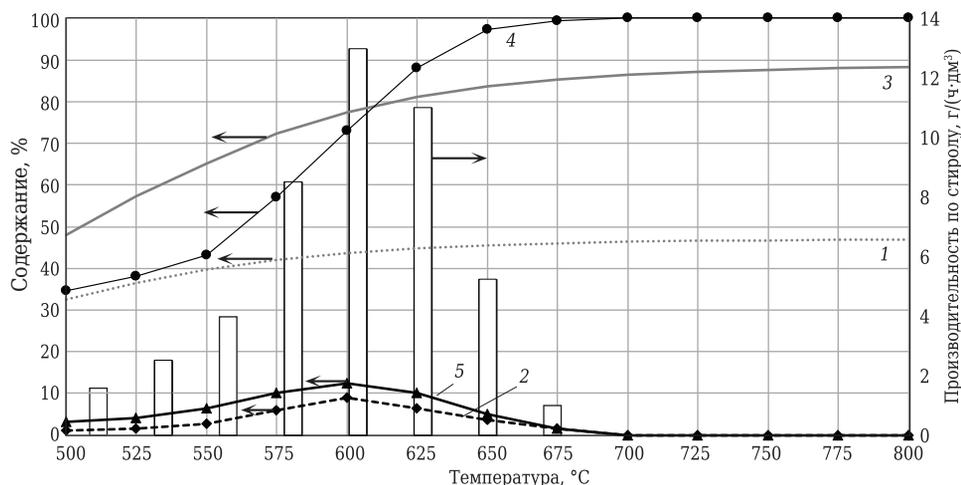


Рис. 6. Рентгенограмма излома образца на основе SiC после термообработки (Cu K<sub>α</sub>-излучение): ■ — MgSiO<sub>3</sub>; ● — SiC

Исследования эффективности дегидрирования этилбензола в стирол проведены в реакторе на каталитическом SiC-конвертере в присутствии паров воды, взятых в мольном соотношении H<sub>2</sub>O : ЭТБ = 14, при объемной скорости подачи сырья ~1,4 ч<sup>-1</sup>. Установлено, что оптимальной температурой получения стирола на данном конвертере является 600 °С (рис. 7). При этой температуре конверсия этилбензола составляет ~73 %, а выход стирола ~9 %, селективность по стиролу ~12,3 %, производительность по стиролу ~13 г/(ч·дм<sup>3</sup>).

Таким образом, разработанный каталитический конвертер обладает достаточно высокой производительностью без использования дорогих каталитически активных добавок или сложных методов их нанесения на внутреннюю поверхность пор (например, золь-гель методами [9]). Основным преимуществом является простая, недорогая и энергоэффективная одностадийная технология синтеза пористого керамического каталитического конвертера сразу в виде готового изделия.



**Рис. 7.** Температурная зависимость основных выходных параметров процесса дегидрирования этилбензола в стирол на пористом конвертере: 1 — равновесный выход стирола; 2 — выход стирола в опыте; 3 — равновесная конверсия этилбензола; 4 — конверсия этилбензола в опыте; 5 — селективность по стиролу в опыте

Измеренная весовым методом степень зауглероживаемости катализатора в процессе эксперимента (в течение 2,5 ч) была крайне незначительной и не превышала ~0,003 мас. %, что намного ниже известных аналогов [9, 10].

Повышение устойчивости конвертера к коксообразованию связано с улучшенным тепло- и массопереносом реагента в пространственно-ограниченном объеме пор керамического материала. Прежде всего, это связано с отсутствием на поверхности пор специально нанесенных подложек (например,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [9, 10]) и каталитически активных компонентов, а также с достаточно крупным (~5 мкм) размером самих пор. Следовательно, долговечность работы конвертера радикально возрастает по сравнению с аналогами.

Показано, что при температурах ниже 600 °C скорость реакции дегидрирования этилбензола недостаточно высокая, что не позволяет получать максимально возможное в данных условиях для данного конвертера количество стирола, в то время как при температурах выше 600 °C, интенсификация побочных превращений приводит к увеличению содержания продуктов крекинга и парового риформинга углеводородов, что приводит к снижению выхода и селективности по стиролу, а также к ускоренному закоксовыванию катализатора. При 700 °C доля побочных неравновесных превращений этилбензола возрастает до 100 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован пористый керамический каталитический конвертер на основе крупнодисперсного порошка SiC с ультрадисперсными спекающими добавками MgO и SiC в режиме технологического горения с жидкофазным спеканием при температурах от 1200 до 1450 °C в атмосфере воздуха. С целью увеличения проч-

ности пористого керамического материала в исходную шихту вводили добавки кремнеорганических связок, которые при обжиге образуют активный  $\text{SiO}_2$  и связывают частицы SiC с образованием  $\text{MgSiO}_3$ . Размер пор керамических конвертеров составил от 4 до 6 мкм, а средняя открытая пористость образцов ~40 %.

Разработанный каталитический конвертер обладает способностью без введения дорогих каталитически активных компонентов производить процесс дегидрирования этилбензола в стирол по следующим параметрам: при 600 °C конверсия этилбензола составляет ~73 %, выход стирола ~9 %, селективность по стиролу ~12,3 %, производительность по стиролу ~13 г/(ч·дм<sup>3</sup>). Степень зауглероживаемости каталитического конвертера за время эксперимента (2,5 ч) не превышала ~0,003 мас. %, что является радикально низким показателем, обеспечивающим долговечность эксплуатационных свойств без необходимости регенерации.

Разработаны научные основы создания технологии экономически и энергоэффективного одностадийного получения керамического высокопористого каталитического конвертера на основе SiC, эффективного для дегидрирования этилбензола в стирол.

\*\*\*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00559 А.*

## Библиографический список

- URL: <http://www.cpchem.com/bl/aromatics/en-us/Pages/StyreneMonomer.aspx>.
- Miller, R. R. Styrene production, use, and human exposure / R. R. Miller, R. Newhook, A. Poole // Critical Reviews in Toxicology. — 1994. — 24 (sup1). — S1–S10. <https://doi.org/10.3109/10408449409020137>.

3. **Lavrenov, A. V.** Propylene production technology: Today and tomorrow / A. V. Lavrenov, L. F. Saifulina, E. A. Buluchevskii, E. N. Bogdanets // *Catalysis in Industry*. — 2015. — Vol. 7, № 3. — P. 175–187. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030083>.

4. **Kurchatov, I. M.** The nature of permeability anisotropy and catalytic activity / I. M. Kurchatov, N. I. Laguntsov, M. V. Tsodikov [et al.] // *Kinetics and Catalysis*. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 121–126. <https://doi.org/10.1134/S0023158408010151>.

5. **Fedotov, A.** Production of 1,3-butadiene from 1-butanol on porous ceramic catalytic [Fe,Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> converter / A. Fedotov, D. Antonov, V. Uvarov [et al.] // *Kinetics and Catalysis*. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 390–404. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030107>.

6. **Fedotov, A.** The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic converter / A. Fedotov, G. Konstantinov, V. Uvarov [et al.] // *Catalysis Communications*. — 2019. — Vol. 128. — Article № 105714. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105714>.

7. **Uvarov, V. I.** Development of a membrane for hydrocarbon dehydrogenation using high-temperature synthesis / V. I. Uvarov, M. I. Alymov, V. E. Loryan [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 409–412.

**Уваров, В. И.** Разработка мембраны с использованием технологического горения для процесса дегидрирования углеводородов / В. И. Уваров, М. И. Алымов, В. Э. Лорян [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 8. — С. 59–62. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-8-59-62>.

8. **Бакунов, В. С.** Практикум по технологии керамики и огнеупоров / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, И. Я. Гузман, Е. С. Лукин. — М.: Стройиздат, 1972. — 350 с.

9. **Fedotov, A. S.** Dehydrogenation of cumene to  $\alpha$ -methylstyrene on [Re,W]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and [Fe,Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic catalytic converters / A. S. Fedotov, V. I. Uvarov, M. V. Tsodikov [et al.] // *Pet. Chem.* — 2020. — Vol. 60. — P. 1268–1283. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110080>.

10. **Тепляков, В. В.** Porous inorganic membrane reactors. In simulation of membrane reactors / V. V. Teplyakov, M. V. Tsodikov; ed. by A. Basile and F. Gallucci. — Nova Science Publishers: New York, 2009. — 123 p. ■

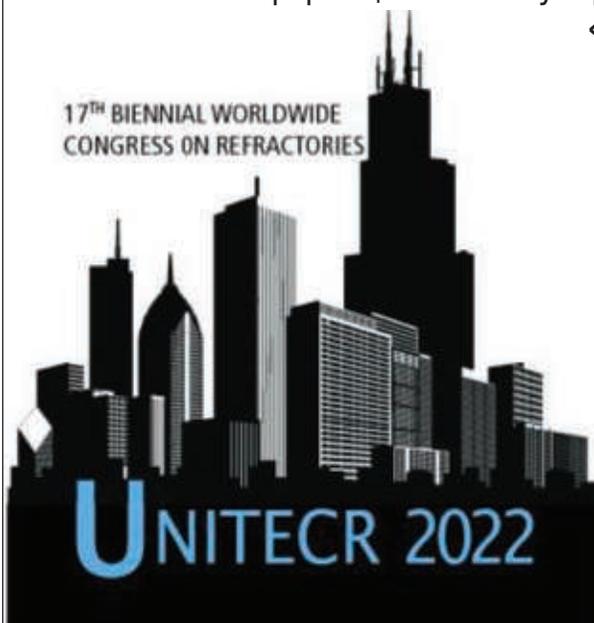
Получено 29.03.21.

© В. И. Уваров, Р. Д. Капустин,  
А. С. Федотов, А. О. Кириллов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## UNITECR 2022 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

### «Огнеупоры как глобальная отрасль»



15–18 марта 2022 г.  
Чикаго, США

#### Тезисы докладов принимаются по основным темам:

- Огнеупоры:
  - для черной металлургии
  - для стекольной промышленности
  - для цветной металлургии
  - для цементной промышленности
  - для нефтехимических процессов
  - для сжигания отходов
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства, установок и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и изоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация среди клиентов, производителей и исследователей

[ceramics.org](https://ceramics.org)



Э. М. Манашева<sup>1</sup>, к. т. н. И. Р. Манашев<sup>2</sup> (✉), д. т. н. М. Х. Зиатдинов<sup>3</sup>,  
к. т. н. И. В. Макарова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет имени Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

<sup>2</sup> ООО «НТПФ «Эталон», г. Магнитогорск, Россия

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск, Россия

УДК 669.15'782-198:666.322]:669.162.216

## ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ СВС-НИТРИДА ФЕРРОСИЛИЦИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ЛЕТОЧНЫХ МАСС ДЛЯ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Представлен опыт разработки и получения композиционного нитрида ферросилиция методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В условиях ООО «НТПФ «Эталон» проведены исследования по азотированию в режиме горения порошков ферросилиция стандартных марок в лабораторном и промышленном СВС-реакторе. На базе металлургического СВС-процесса разработана технология производства композиционного нитрида ферросилиция, превосходящего по свойствам продукт печного синтеза. Представлены результаты промышленных испытаний отечественных леточных масс с добавкой СВС-нитрида ферросилиция при использовании в доменных печах ПАО ММК объемом 2000 м<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), азотированные ферросплавы, металлургический СВС, композиционный нитрид ферросилиция, леточная масса.

Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций, обнаруженное советскими учеными А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской, В. М. Шкиро в 1967 г. открыло новые возможности для получения тугоплавких неорганических соединений (карбидов, силицидов, нитридов и др.), а также композиционных материалов на их основе [1–3]. Новый метод, названный самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), был предложен в качестве альтернативы печной технологии получения тугоплавких материалов. СВС отличается минимальными энергозатратами, так как процесс в большинстве случаев протекает за счет «собственной» теплоты экзотермических реакций. Продукты СВС, в отличие от материалов, получаемых традиционным печным синтезом, имеют композиционную структуру, которая образуется в результате прохождения в объеме шихты высокотемпературного фронта горения (где температура может достигать 2500 °С и более)

и последующего структурообразования продукта в условиях большого градиента температур и высокой скорости охлаждения. Уникальность свойств синтезируемых продуктов интересна для решения металлургических задач, связанных с получением и обработкой большой массы высокотемпературных расплавов (чугуна, стали, цветных металлов и их шлаков). Перспективной является возможность улучшения качества огнеупорных материалов для доменного, сталеплавильного, коксохимического и других переделов, а также создание высокоэффективных композиционных легирующих сплавов для выплавки сталей и сплавов.

Большой вклад в развитие научных основ классической СВС-технологии применительно к получению сплавов и лигатур для металлургического производства внес М. Х. Зиатдинов, предложивший так называемый металлургический СВС [4, 5]. В таком варианте синтеза основными шихтовыми компонентами для получения СВС-продуктов являются широко применяемые в сталеплавильном производстве соединения — ферросплавы, раскислители, технические металлы и другие материалы, а процесс твердопламенного горения осуществляется за счет обменных экзотермических бескислородных реакций [6]. В частном случае получения нитридов ферросплавов и лигатур синтез реализуется



И. Р. Манашев  
E-mail: mirney@yandex.ru

в системе твердое – газ, где одним из реагентов является азот.

СВС реализуется здесь в режиме фильтрационного горения, при котором избыточное давление реагирующего газа играет большую роль для его успешного протекания, так как фильтрация азота осуществляется за счет самопроизвольно поддерживающегося перепада давлений, возникающего при поглощении азота в зоне горения. При этом состав и структура синтезируемых продуктов сильно зависят от проницаемости шихты, размеров частиц исходного порошка, массы азотируемой смеси, добавки в шихту технологических разбавителей, их состава, уровня исходного разогрева шихтовой смеси [7, 8]. Закономерности фильтрационного режима горения кремния в азоте были изучены в статье [9]. Очевидно, что закономерности горения FeSi будут близки. FeSi плавится при более низких температурах, чем Si. Сплавы, содержащие от 40 до 80 % Si, начинают плавиться при нагреве выше 1210 °С. Поэтому сильнее будут проявляться эффекты, обусловленные образованием эвтектической фазы.

Для выявления закономерностей СВС-нитрида ферросилиция проведены экспериментальные исследования в лабораторном СВС-реакторе высокого давления (рис. 1) на производственной базе НТПФ «Эталон». В качестве исходных материалов для азотирования использовали порошки ферросилиция стандартных марок по ГОСТ 1415–93 (табл. 1). Для выделения порошков нужной дисперсности осуществляли размол на лабораторной вибромельнице с твердосплавной гарнитурой и рассев намолотого продукта на стандартных ситах. Проведены исследования с циклонной пылью ферросилиция (продукт улавливания при дроблении — ПУД),

образующейся при дроблении слитков ферросилиция, с целью ее возможной переработки СВС-методом. Утилизация ПУД FeSi остается большой проблемой для отечественных производителей. Субмикронный размер такого продукта делает малоэффективным его повторное использование в плавке, так как при загрузке в печь окускованного материала большая его часть сгорает и попадает в газоочистку [10].

Для азотирования использовали азот газообразный чистой 99,98 %. Для опытов изготавливали формованные и неформованные цилиндрические образцы двух видов. В первом случае образцы получали прессованием на одноосном прессе, во втором — порошок ферросплава засыпался в газопроницаемый контейнер из стальной сетки. Температуру горения  $T_f$  измеряли с помощью термопар ВР5/ВР20. Спай термопары помещали в центр образца на глубину ~15 мм от низа.

На рис. 2 показаны зависимости  $T_f$  и скорости горения  $V_f$ , а также количества азота в продуктах синтеза от концентрации Si в исходном FeSi. С увеличением в сплаве содержания Si повышается его активность — FeSi интенсивнее реагирует с азотом, в результате чего значительно растет  $V_f$ . Также увеличивается концентрация азота в продуктах горения (см. рис. 2, а), в то время как доля Si, превративше-

Таблица 1. Состав исходного ферросилиция ГОСТ 1415–93

| Марка | Элементный состав, мас. % |      |      |      |     |     | Фазовый состав               |
|-------|---------------------------|------|------|------|-----|-----|------------------------------|
|       | Si                        | C    | S    | P    | Al  | Mn  |                              |
| ФС 75 | 75,6                      | 0,09 | 0,01 | 0,02 | 1,3 | 0,4 | Si, FeSi <sub>2</sub>        |
| ФС 70 | 72,5                      | 0,17 | 0,01 | 0,02 | 1,2 | 0,3 | Si, FeSi <sub>2</sub> , FeSi |
| ФС 65 | 66,9                      | 0,12 | 0,01 | 0,02 | 1,4 | 0,3 | FeSi <sub>2</sub> , FeSi     |
| ФС 45 | 46,1                      | 0,21 | 0,01 | 0,03 | 1,0 | 0,8 | FeSi, FeSi <sub>2</sub>      |

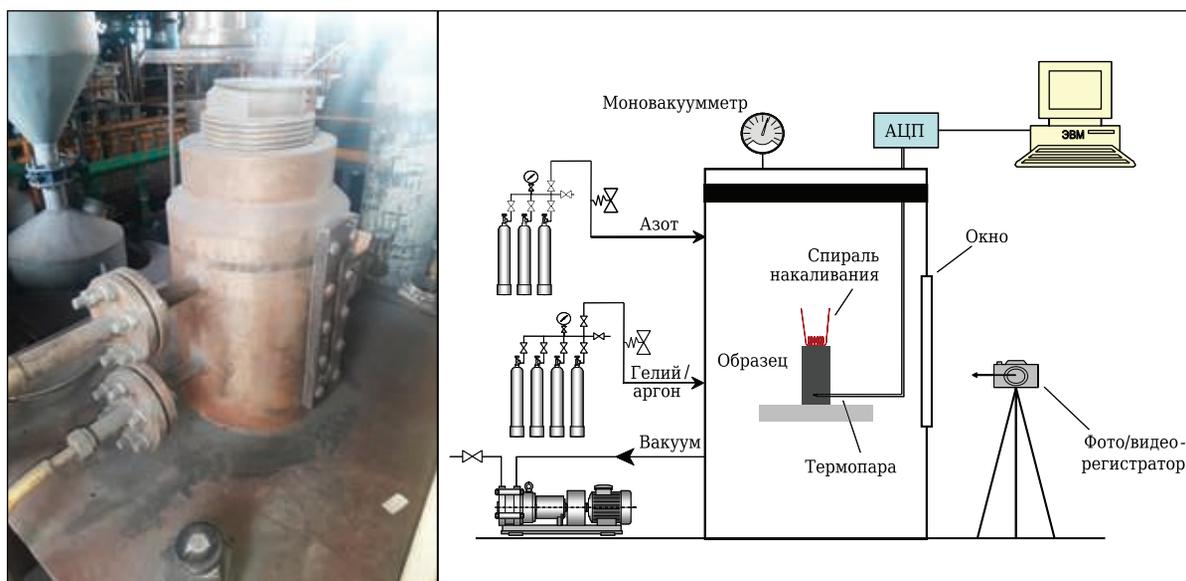


Рис. 1. Лабораторный СВС-реактор высокого давления

гося в нитрид, снижается по мере уменьшения в сплавах содержания Fe. Повышение давления азота приводит к незначительному увеличению  $T_f$  ферросилициевых сплавов. При более высоком содержании Si в FeSi большее количество азота фиксируется в продуктах горения. Повышение давления азота от 4 до 10 МПа приводит к увеличению  $T_f$  всех марок FeSi (см. рис. 2, б), при этом степень превращения кремния в нитрид в данном диапазоне давлений далека от стехиометрических значений (см. рис. 2, а).

Разогрев, достигаемый при горении FeSi в азоте, много выше его температуры плавления. Температура начала плавления FeSi марок ФС65 и ФС75 около 1200 °С, при температуре 1300–1350 °С они полностью превращаются в расплав. Анализ микроструктуры не полностью сгоревших образцов подтверждает, что в волне горения происходит интенсивная коагуляция расплавленных частиц FeSi. Реакционная поверхность в результате этого уменьшается, что приводит к неполному превращению  $Si \rightarrow Si_3N_4$ .

Азотирование ферросилиция происходит относительно медленно: при давлении азота 4 МПа  $V_f$  составляет 0,14–0,27 мм/с, а при давлении 10 МПа — 0,4–0,54 мм/с (см. рис. 2, в). Причинными этого являются низкая растворимость азота в твердом и жидком Si, низкая диффузионная подвижность атомов кремния и азота, низкая

теплопроводность  $Si_3N_4$  и железокремнистых сплавов. Чем больше размер частиц исходного сплава, тем меньшее количество азота фиксируется в продуктах горения вследствие неполного перехода Si в  $Si_3N_4$ .

Фильтрация азота создается за счет разности давлений в реакционной зоне и внешнем пространстве. Азот непрерывно поглощается, и давление в зоне реакции снижается. Таким образом, реакционная зона действует как химический насос, закачивающий газ в волну горения. Чем больше пористость, тем эффективнее фильтрация, тем лучшие условия создаются для горения. Чтобы возникла стадия доазотирования, необходимо, чтобы во время горения сохранились проницаемость образцов и неполнота перехода Si в  $Si_3N_4$  непосредственно в волне синтеза. Пористость продуктов горения составляет 35–55 %. Анализ химического состава образцов, закаленных резким прерыванием горения, позволил обнаружить, что при дореагировании происходит значительное увеличение концентрации в них азота. Большой вклад стадии доазотирования является причиной слабой зависимости от давления азота его содержания в продуктах горения

Основной фазой, содержащейся в нитриде ферросилиция, является  $\beta-Si_3N_4$ . Заметных количеств  $\alpha-Si_3N_4$  не обнаружено. На фазовый

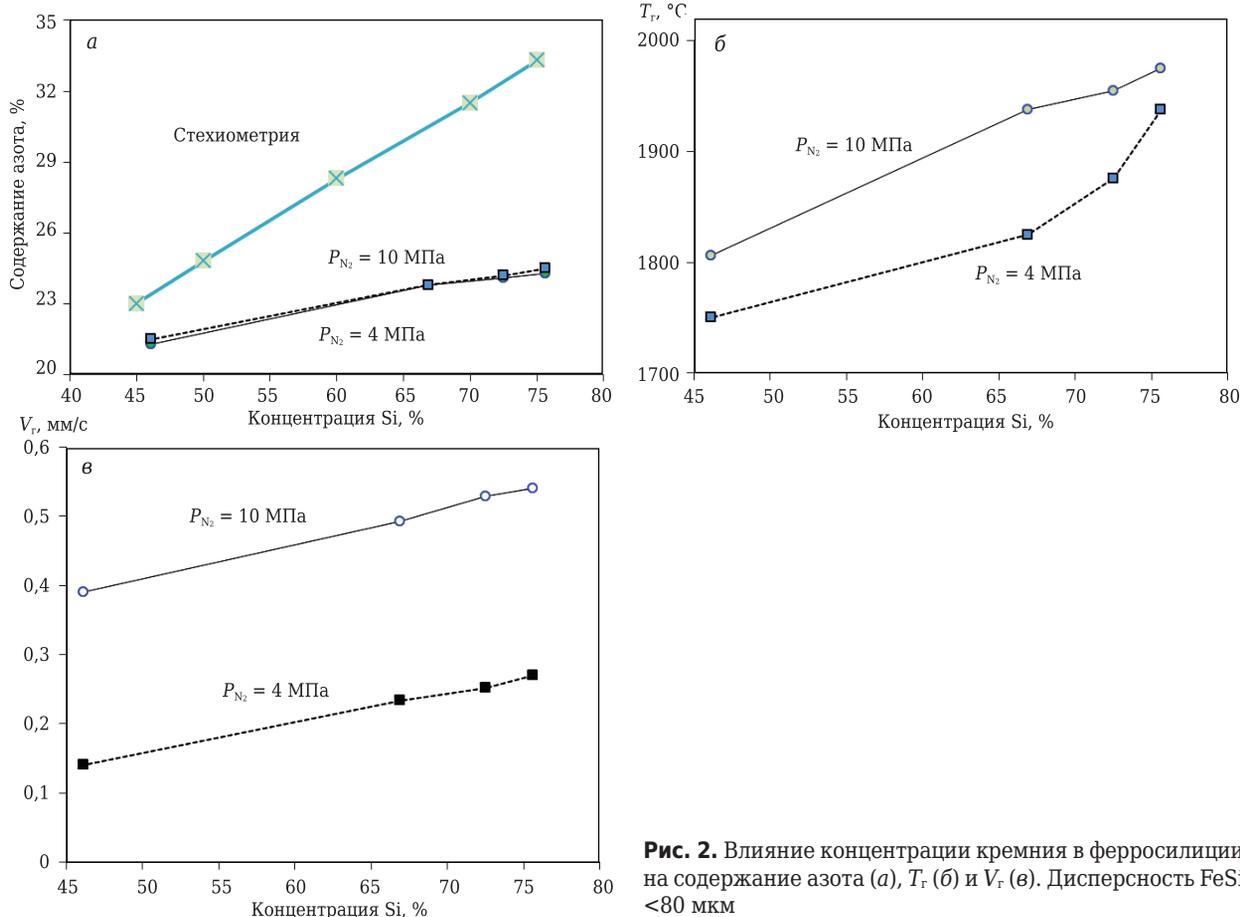


Рис. 2. Влияние концентрации кремния в ферросилициде на содержание азота (а),  $T_f$  (б) и  $V_f$  (в). Дисперсность FeSi <80 мкм

состав наибольшее влияние оказывает количество Si, превратившегося в нитрид ( $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ ). После азотирования в режиме горения образуется композиционный продукт, основу которого составляет  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (60–80 %). При полном превращении Si в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  связкой для него будет служить  $\alpha\text{-Fe}$ , а при частичном — его силициды. Вследствие большого содержания Si в исходном сплаве и большой разницы в плотностях основных его компонентов (Si и Fe) в продукте, синтезированном из сплава марки ФС75, объемная доля нитрида составляет более 90 % (рис. 3). При этом Fe распределено по объему в виде отдельных островков размером до 100–200 мкм. Образование их происходит вследствие слияния расплава Fe и его силицидов.

Установлено, что СВС-метод позволяет синтезировать композиционный сплав на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , используя в качестве исходных компонентов стандартные марки FeSi. Основу азотированного продукта составляет термостабильный  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  со связкой из Fe и его силицидов.

Полученные лабораторные данные были использованы при промышленном выпуске композиционного нитрида ферросилиция на производственной базе НТПФ «Эталон». Мощности созданного производства СВС-нитрида ферросилиция и других композиционных материалов составляют 5000 т/год, что позволяет обеспечить потребности отечественных металлургических заводов. Первоначально композиционный нитрид ферросилиция использовали при выплавке трансформаторной стали нитридного ингибирования в ПАО ММК. Одной из наиболее трудных задач при освоении технологии выплавки данной марки стали в конвертерном цехе ПАО ММК было обеспечение в составе металла повышенной концентрации азота в довольно узких пределах [11]. Исходя из химического состава трансформаторной стали можно заключить, нитрид ферросилиция оказался идеальным азотсодержащим легирующим материалом. Предшествующие попытки использования газового азотирования в процессе плавки, а также других материалов — носителей азота (карбамид, азотированный феррохром) не приводили к успеху ввиду нестабильного усвоения азота, что было главным недостатком данных способов азотирования наряду с другими. Удачным решением данной проблемы стало применение композиционного нитрида ферросилиция марки NITRO-FESIL® A N25 производства НТПФ «Эталон» (табл. 2). По разработанной технологии легирующий материал использовали в кусковом виде для предварительного насыщения стального полупродукта азотом при выпуске плавки из конвертера. В процессе внепечной обработки содержание азота корректировали порошковой проволокой с наполнителем из этого же материала. Такая технология легирования обеспечила

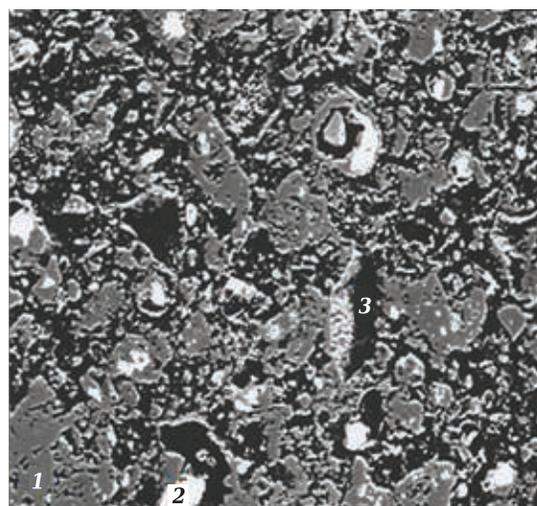


Рис. 3. Микроструктура СВС-нитрида ферросилиция: 1 —  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; 2 — Fe и силициды  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$ ; 3 — поры.  $\times 300$

стабильное содержание азота в готовом металле в пределах 0,009–0,011 % и была принята к промышленному использованию. Внедрение технологии легирования трансформаторной стали азотом при помощи композиционного нитрида ферросилиция существенно повысило выход листов высшей категории качества и их магнитные свойства по сравнению с ранее применявшимися способами азотного легирования стали.

В настоящее время ПАО НЛМК, используя опыт ПАО ММК, при выплавке трансформаторной стали в кислородно-конвертерном цехе для получения марочного содержания азота применяет порошковую проволоку с композиционным азотированным ферросилицием марки NITRO-FESIL® A в качестве наполнителя. Использование такой порошковой проволоки для корректировки концентрации азота в составе электротехнической анизотропной стали позволило:

- уменьшить разброс значений содержания азота в готовом металле;
- ограничить выраженность дефектов поверхности листов, характерных для металла с концентрацией азота более 0,012 %;
- стабилизировать и улучшить уровень магнитных свойств готовых листов за счет исключения значений концентрации азота менее 0,009 %;
- исключить использование импортных азотированных материалов, которые, несмотря на большую стоимость, часто не обеспечивали стабильное содержание азота в готовой стали.

Таблица 2. Химический состав композиционного нитрида ферросилиция производства НТПФ «Эталон» ТУ 1517-059-21600649–2016 с изм. № 2

| Марка              | Массовая доля, % |      |     |      |      |     |
|--------------------|------------------|------|-----|------|------|-----|
|                    | N                | Si   | Al  | Ti   | C    | O   |
| NITRO-FESIL® A N25 | 27,5             | 49,8 | 0,5 | 0,13 | 0,11 | 0,6 |
| NITRO-FESIL® TL    | 30,8             | 52,5 | 1,0 | –    | 0,4  | 1,0 |

Наряду с довольно успешным применением композиционного нитрида ферросилиция при выплавке азотсодержащих сталей было предложено также опробовать его в огнеупорном производстве. За рубежом уже есть положительный опыт использования железистого нитрида кремния при изготовлении неформованных огнеупоров для доменного производства [12, 13]. В результате последующих экспериментальных исследований установлено, что нитрид ферросилиция обладает способностью резкого повышения прочностных свойств леточной массы в процессе ее службы.

Летка и околлеточное пространство доменной печи подвергаются наиболее сильному воздействию расплавов чугуна и шлака. Леточная масса наряду с обычным корродирующим разрушением жидким металлом и шлаком подвергается мощному эрозионному воздействию продуктами плавки, а также термическому удару. В связи с этим качество современной леточной массы должно быть на самом высоком уровне. Развитие леточных масс шло вслед за развитием технологии выплавки чугуна. Чем больше становились размеры печей и совершеннее их конструкция и чем более интенсивным становился сам процесс плавки, тем более высокие требования стали предъявляться к качеству леточных масс. Современная леточная масса должна выполнять три главных функции (рис. 4). Если несколько десятилетий назад ее роль сводилась лишь к закупорке летки после выпуска чугуна и шлака, то в настоящее время леточная масса дополнительно позволяет защищать от разрушения внутреннее околлеточное пространство горна и управлять скоростью и продолжительностью выпуска, оптимизируя работу всей доменной печи и увеличивая срок ее эксплуатации. Леточная масса должна довольно

быстро спекаться после нагнетания в канал, а при выпуске плавки обеспечить вскрываемость летки одним-двумя бурами и гарантировать безопасный и спокойный выпуск без выбросов. При этом удельный расход леточной массы должен быть минимальным.

Компоненты современных леточных масс можно выделить в три основные группы:

- крупные огнеупорные заполнители (<5 мм) — корунд и кремнеземсодержащие материалы, карбид кремния, кокс и другие. Данные компоненты слабо взаимодействуют как друг с другом, так и с продуктами плавки;

- связующие тонкомолотые компоненты — глина и мелкодисперсные порошки огнеупорных материалов. Основная роль этих компонентов заключается в том, чтобы связать между собой крупнодисперсные составляющие и создать прочный каркас леточной массы. Происходит это как за счет механизма твердофазного припекания мелких частиц друг к другу, так и за счет образования кристаллов вторичного карбида кремния за счет восстановления кремнезема углеродом;

- пластификаторы — смолы синтетического происхождения, ответственные за придание необходимого уровня пластичности леточной массе. Масса должна не только равномерно заполнить канал летки, но и сформировать защитный леточный грибок на внутренней поверхности горна.

Нитрид кремния начал впервые использоваться в составе леточных масс в Японии. Было замечено, что благодаря его использованию достигается повышенная прочность и износостойкость леточного канала, стойкость к окислению, снижается ТКЛР при одновременном росте теплопроводности. В результате термического разложения  $FeSi_3N_4$  протекают реакции с участием продуктов разложения и других компонентов леточной массы, в особенности с углеродом:

| Температура начала реакции, °C | Реакция   |
|--------------------------------|---|
| <1000.....                     | $4Fe + 3O_2 (H_2O) \rightarrow 2Fe_2O_3$  |
| ~1100.....                     | $Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$  |
| ~1200.....                     | $\beta-Si_3N_4 + 9Fe \rightarrow 3Fe_3Si + 2N_2$  |
| ~1300.....                     | $\beta-Si_3N_4 + 3Fe \rightarrow 3FeSi + 2N_2$ ;<br>$FeSi + C \rightarrow Fe + SiC$   |
| ~1400.....                     | $\beta-Si_3N_4 + 3Fe + C \rightarrow 3Fe_3Si + 2N_2 + 2SiC$ ;<br>$\beta-Si_3N_4 + 9Fe + Al_2O_3 + C \rightarrow AlN + 3Fe_3Si + 2N_2 + 3CO$ |

В результате таких реакций образуется вторичный карбид кремния, который резко увеличивает прочностные свойства огнеупора, его стойкость к эрозионному и химическому воздействию чугуна и шлака. Легкоплавкие ферросилициды ( $t_{пл} \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) служат здесь своего рода катализатором реакции карбидообразова-



Рис. 4. Основные функции леточной массы

ния, что важно для упрочнения леточного канала в самый начальный момент выпуска плавки.

С целью улучшения служебных свойств леточной массы собственного изготовления в ПАО ММК были проведены исследования по применению в ее составе композиционного нитрида ферросилиция марки NITRO-FESIL® TL (см. табл. 2) в качестве упрочняющей добавки. Для проведения сравнительных испытаний физико-механических свойств были изготовлены лабораторные образцы традиционного и опытного составов (табл. 3).

Первоначально смешивали твердые порошковые компоненты на лабораторном смесителе «Турбула 2.0», после чего добавляли подогретую до ~50 °С каменноугольную смолу и осуществляли окончательное мокрое перемешивание. Образцы формовали на двухосном прессе под давлением 200 кг/см<sup>2</sup>, что соответствует усилию нагнетания леточной массы гидравлической пушкой при закрытии летки. Лабораторные испытания образцов опытной массы с добавкой 7,5 % NITRO-FESIL показали, что она обладает повышенными механическими свойствами по сравнению с обычным составом: предел прочности при сжатии составил 9,4–9,6 в сравнении с 7,9 Н/мм<sup>2</sup>. После коксующегося обжига при 1100 °С образцы леточной массы опытного состава имели следующие свойства: усадка 1,8–2,7 %, кажущаяся плотность 1,4–1,5 г/см<sup>3</sup>, пористость 38,0–39,8 %.

С целью изучения физико-химических превращений, происходящих в процессе службы ле-

точной массы (60 т) в доменном цехе на печи № 9 объемом 2000 м<sup>3</sup>. Сравнительные результаты испытаний представлены в табл. 4. Опытная леточная масса обеспечивала надежное закрытие чугунных леток, спокойный режим и стабильные параметры выпусков. В процессе испытания разгара летки по длине и диаметру канала во время выпусков не наблюдалось. Средняя продолжительность выпуска увеличилась от 46,8–51,0 до 54,0–65,9 мин. Отмечено снижение газовыделений на 15–20 % в районе чугунных леток, что также способствовало равномерному выходу чугуна и шлака по леткам и ровной высокопроизводительной работе доменной печи.

В связи с более высокой прочностью опытной леточной массы отмечен повышенный расход буров от 1,34 до 1,70 штуки на вскрытие. В то же время высокая стойкость леток обеспечила снижение удельного расхода массы от 0,56 до 0,41 кг/т, в связи с чем леточная масса с нитридом ферросилиция была рекомендована к серийному применению на всех доменных печах ПАО ММК.

С целью изучения физико-химических процессов, происходящих в процессе службы леточной массы, провели отбор пробы опытной леточной массы из леточного канала во время капитального ремонта ДП № 4 (рис. 6). Проведенный рентгенофазовый анализ показал отсутствие в составе пробы нитрида ферросилиция, мас. %: SiC 42,2, C 40,9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11,7, FeSi<sub>3</sub> 2,3, SiO<sub>2</sub> 1,0, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 0,7. Результаты анализа доволь-

Таблица 3. Составы безводной леточной массы ПАО ММК

| Состав       | Массовая доля, % |     |       |      |       |           |     |                                  |
|--------------|------------------|-----|-------|------|-------|-----------|-----|----------------------------------|
|              | кокс             | пек | шамот | УСК  | глина | смола к/у | SiC | FeSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
| Традиционный | 12,8             | 6,0 | 15,2  | 17,5 | 20,5  | 20,0      | 8,0 | --                               |
| Опытный      | 11,9             | 6,0 | 11,5  | 16,0 | 19,1  | 20,0      | 8,0 | 7,5                              |

точной массы, и выявления механизма влияния нитрида ферросилиция провели эксперименты в доменном цехе на литейном дворе доменной печи № 4. Заранее подготовленные образцы леточной массы помещали в песчаные лунки на литейном дворе, после чего во время выпуска плавки образцы заливали чугуном и шлаком. После остывания термообработанные образцы разрезали на установке гидроабразивной резки и проводили рентгенофазовый анализ. Проведенные исследования показали отсутствие в составе образцов нитрида кремния, в то же время были обнаружены значительная концентрация углерода и карбид кремния (рис. 5). Очевидно, в результате термического разложения нитрида кремния и последующих реакций с участием углерода и ферросилицидов произошла трансформация Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> во вторичный SiC.

Следующим этапом были проведены испытания опытно-промышленной партии новой ле-



Рис. 5. Схема исследований образцов леточной массы с нитридом ферросилиция

Таблица 4. Сравнительные результаты испытаний безводных леточных масс в доменном цехе ПАО ММК

| Показатель                               | Тип массы (см. табл. 3) |   |
|--|-------------------------|---|
|  | традиционная            | опытная (7,5 % FeSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) |
| Содержание кремния в чугуне, %           | 0,5–0,6                 |   |
| Соотношение CaO/SiO <sub>2</sub>         | 0,98–1,07               |   |
| Длительность выпуска, мин                | 46,8–51,0               | 54,0–65,9   |
| Время выдержки пушки после закрытия, мин | 20–25                   | 20–25   |
| Длина летки                              | Нестабильная            | Стабильная (2–2,2 м)                              |
| Количество буров на одно открытие летки  | 1,34                    | 1,70  |
| Количество шлака за выпуск, чаш          | 2,2–2,9                 | 2,5–3,8   |
| Количество чугуна за выпуск, т           | 181,2–260,0             | 230,5–374,0                                       |
| Удельный расход массы, кг/т чугуна       | 0,56                    | 0,41  |

но точно согласуются с результатами, полученными в ходе экспериментов, проведенных ранее на литейном дворе ДП № 4 (см. рис. 5). Улучшение прочностных свойств леточной массы в результате применения нитрида ферросилиция заключается в трансформации Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> → SiC при участии ферросилицидов и углерода.

В настоящее время композиционный нитрид ферросилиция начал использоваться специализированными производителями огнеупорных леточных масс. Освоение производства улучшенных леточных масс с нитридом ферросилиция позволяет отечественным компаниям довольно успешно конкурировать с импортными поставщиками, занимающими большую долю рынка таких огнеупоров. Так, по данным ПАО ММК применение отечественной леточной массы с добавкой композиционного нитрида ферросилиция в первом квартале 2021 г. в доменных печах № 9 и 10 (каждая объемом 2000 м<sup>3</sup>) показало следующие результаты (средние значения): удельный



Рис. 6. Подготовка к отбору пробы из леточного канала внутри доменной печи № 4 во время капитального ремонта

расход леточной массы 0,32 кг/т (в сравнении с 0,45 кг/т у массы китайского производства), продолжительность выпусков 1 ч 11 мин, расход буров на вскрытие летки ~1,7 шт.

Серийное применение леточных масс с нитридом ферросилиция обеспечивает снижение удельного расхода огнеупора до 50 %. При этом, несмотря на удорожание огнеупора, достигается положительный экономический эффект. Кроме того, улучшаются условия работы персонала: выпуски проходят спокойно, без выбросов, сильного разгара леточного канала в процессе выпуска не происходит, исключаются аварийные ситуации по причине укорачивания длины летки.

#### Библиографический список

1. **Мержанов, А. Г.** Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро // Открытие СССР. Диплом № 287 от 05.07.67, Бюл. изобр. — 1984. — № 32. — С. 3; Вест. АН СССР. — 1984. — № 10. — С. 141.
2. **А. с. 255221 СССР.** Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / Мержанов А. Г., Шкиро В. М., Боровинская И. П. — 1967 г.
3. **Мержанов, А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 204, № 2. — С. 366–369.
4. **Ziatdinov, M. Kh.** Metallurgical SHS processes as a route to industrial-scale implementation: An autoreview / M. Kh. Ziatdinov // Int. Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis. — 2018. — Vol. 27, № 1. — P. 1–13.
5. **Shatokhin, M.** Nitrided ferroalloy production by metallurgical SHS process: scientific foundations and technology / M. Shatokhin, M. Kh. Ziatdinov, L. A. Smirnov, I. R. Manashev // Theoretical and practical conference with international participation and School for young scientists «Ferroalloys: Development prospects of metallurgy and machine building based on completed Research and Development» // KnE Materials Science. — 2019. — P. 191–206. DOI 10.18502/kms.v5i1.3969.
6. **Ziatdinov, M. Kh.** SHS technology for composite ferroalloys. 1. Metallurgical SHS: nitride of ferrovanadium and ferrochromium / M. Kh. Ziatdinov, I. M. Shatokhin, L. I. Leont'ev // Steel in Translation. — 2018. — Vol. 48, № 5. — P. 269–276.
7. **Мержанов, А. Г.** Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного

горения / А. Г. Мерзжанов // Изв. РАН. Серия химическая. — 1997. — Т. 46, № 1. — С. 7–31.

8. **Munir, Z. A.** The combustion synthesis of refractory nitrides. Part 1. Theoretical analysis / Z. A. Munir, J. B. Holt // Journal of Materials Science. — 1987. — Vol. 22, № 2. — P. 710–714.

9. **Mukasyan, A. S.** Mechanism and principles of silicon combustion in nitrogen / A. S. Mukasyan, A. G. Merzhanov, V. M. Martinenko [et al.] // Combustion Explosion Shock Waves. — 1986. — Vol. 22, № 5. — P. 534–540.

10. **Kanaev, Yu. P.** Mastering the remelting of ferrosilicon fines to obtain pure ferrosilicon grades and complex modifiers / Yu. P. Kanaev, A. A. Bondarev, V. I. Brylyakov [et al.] // Stal. — 2000. — № 10. — P. 67–70.

11. **Сеничев, Г. С.** Совершенствование технологии выплавки трансформаторной стали в конвертерном цехе ОАО ММК / Г. С. Сеничев, Р. С. Тахаутдинов, Ю. А. Бодяев [и др.] // Сталь. — 2006. — № 3. — С. 17–22.

12. **Kometani, K.** Behavior of ferro-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in blast furnace tap hole mud / K. Kometani, K. Lizuka, T. Kaga // Taikabutsu. — 1998. — Vol. 50, № 6. — P. 326–330.

13. **Lopes A. B.** The Influence of ferro silicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace / A. B. Lopes // Refractories Applications and News. — 2002. — Vol. 7, № 5. — P. 26–30. ■

Получено 25.07.21

© Э. М. Манашева, И. Р. Манашев,  
М. Х. Зуатдинов, И. В. Макарова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## Петербургская техническая ярмарка (ПТЯ) 2022

26–28 апреля 2022 г.

Санкт-Петербург, КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»



В 2022 году в рамках ПТЯ традиционно будет организована актуальная для современной промышленности деловая программа, которая включает Санкт-Петербургский промышленный конгресс, на котором специалисты обсудят новые проекты, технологии, существующие проблемы и перспективы развития отрасли, а также международный конкурс «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года», призванный стимулировать деятельность предприятий в области инновационных технологий.

### Разделы выставки:

- Металлургия, литейное дело
- Крепеж, метизы, инструмент
- Обработка металлов, машиностроение
- Пластмассы, полимеры, композиты, РТИ
- Охрана труда и средства индивидуальной защиты

[ptfair.ru](http://ptfair.ru)

УДК 666.3:546.62-31'171].017:536.495

## ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВЕЙБУЛЛА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В рамках используемой концепции предполагается, что разрушение керамики вследствие термоудара инициируется на дефектах ее структуры — концентраторах напряжений. В этом случае термостойкость керамики можно определять, используя теорию Вейбулла. С этой целью термоудару подвергали статистически достоверную выборку образцов алюмооксидной керамики. После этого проводили ее механическое испытание, рассчитывая вейбулловы параметры материала (пороговое напряжение, ниже которого вероятность разрушения равна нулю; среднее значение прочности; предельное напряжение, выше которого вероятность разрушения равна 100 %; модуль Вейбулла). Показателем термостойкости служила степень изменения этих параметров по сравнению с их значениями у образцов до термоудара. Этот показатель можно рассматривать как характеристику, определяющую сопротивление структуры керамики инициированию термических трещин на существующих концентраторах напряжений. Результаты определения термостойкости алюмооксидных образцов с применением статистической теории Вейбулла были подтверждены результатами определения их термостойкости методом локального термоудара (ЛТ).

**Ключевые слова:** алюмооксидная керамика, термостойкость, локальный термоудар (ЛТ), термоциклирование, микродефекты структуры, концентраторы напряжений, теория Вейбулла.

### ВВЕДЕНИЕ

**В**се существующие экспериментальные подходы, используемые для изучения термостойкости керамики, предполагают сравнение устойчивости к воздействию термических напряжений образцов разных материалов одинаковой геометрической формы и размеров в рамках одной выбранной методики. На основании полученных результатов можно оценивать и прогнозировать с определенной степенью достоверности поведение реальных изделий в условиях воздействия неравномерного температурного поля в процессе эксплуатации. Применяемые в экспериментальной практике методики определения термостойкости керамических материалов на опытных образцах можно разделить на две группы.

*Первая группа* объединяет методики, в которых характеристиками термостойкости являются параметры, полученные или рассчитанные после термического нагружения образцов. С помощью этих методик оценивают последствия

воздействия термоудара на образцы в результате проведенного испытания. К этой группе относятся следующие варианты оценки термостойкости: по числу последовательных циклов нагрев – охлаждение (теплосмен) до образования трещин и до разрушения образца; по потере прочности (или остаточной прочности) образца после одной или нескольких теплосмен [1]; по сопротивляемости материала термическим повреждениям [2] и подрастанию длины трещины после теплосмены [3].

*Вторая группа* включает методики, в которых характеристиками термостойкости являются параметры, измеряемые непосредственно в процессе испытания образца при достижении критического уровня термических напряжений, обеспечивающих разрушение. Это, например, измерение перепада температуры, приводящего к разрушению стенки полого цилиндра [1], а также замеры прочности и трещиностойкости при высокоскоростном нагреве – охлаждении образца в виде диска при его нагреве инфракрасным излучением [4]. Обе группы этих методик могут хорошо дополнять друг друга, выявляя определенные закономерности разрушения керамики при воздействии термических напряжений.

Следует отметить, что при выборе той или иной методики для оценки термостойкости конструкционной керамики как хрупкого мате-



Д. А. Иванов  
E-mail: dali\_888@mail.ru

риала следует учитывать высокую чувствительность ее структуры к дефектам — субмикронным концентраторам напряжений (инородным включениям, микропорам, микротрещинам), которые неразрушающими методами контроля не выявляются. Они могут рассматриваться как случайные распределенные в объеме материала ослабления межзеренных контактов. На таких концентраторах напряжений следует ожидать инициирования разрушения материала при термическом нагружении.

В этой связи перспективно использование методики, согласно которой воздействию термических напряжений подвергают опытный образец, содержащий заранее созданный концентратор напряжений (методика «локального термоудара» — ЛТ) [5]. При этом становится возможным добиться достоверности и высокой воспроизводимости получаемых характеристик термостойкости. Однако необходимость создания такого концентратора напряжений в каждом индивидуальном образце усложняет проведение этой методики.

Можно полагать, что для учета влияния концентраторов напряжений в структуре керамики на ее термостойкость можно использовать также статистический подход по Вейбуллу. Он широко используется для оценки надежности хрупких материалов при воздействии механических напряжений и базируется на концепции «слабого звена» [6–13], в соответствии с которой разрушение образца происходит при напряжении, достаточном для инициирования трещины из наиболее опасного дефекта микроструктуры — концентратора напряжений. Его размеры, ориентация и расположение в объеме изделия могут существенно варьироваться. Следует отметить, что статистическая теория Вейбулла успешно применяется для широкого класса материалов: стали [14], керамики и керамических композитов [10–12, 15–17], стоматологической керамики [18], стекол и ситаллов [19, 20], а также стеклопластиков и углепластиков [14, 17, 21, 22]. С использованием теории Вейбулла можно оценивать надежность керамических элементов конструкций летательных аппаратов [20, 23, 24]. Развитие этой теории предполагает учет вероятности термофлуктуационного разрушения напряженного изделия, основанного на кинетической природе прочности твердых тел [25].

В настоящей работе использовали теорию Вейбулла для определения термостойкости керамики. При этом полагали, что в результате механического испытания статистически достоверной выборки образцов после термоудара, произведенного по определенному режиму, полученные вейбулловы параметры материала [26] ( $\sigma_{пор}$  — пороговое напряжение, ниже которого вероятность разрушения равна нулю;  $\sigma_{ср}$  — среднее значение прочности;  $\sigma_{пр}$  — предель-

ное напряжение, выше которого вероятность разрушения равна 100 %;  $m$  — модуль Вейбулла, или коэффициент гомогенности структуры, характеризующий степень рассеяния экспериментально измеренных значений прочности  $\sigma$ ) можно рассматривать как характеристики термостойкости. Степень изменения этих параметров по сравнению с их значениями у образцов до термоудара будет определять сопротивление структуры керамики инициированию термических трещин на существующих концентраторах напряжений.

В настоящей статье рассмотрены результаты оценки термостойкости на примере алюмооксидной керамики с использованием статистического подхода по Вейбуллу. Кроме того, эти результаты сопоставляли с термостойкостью керамического материала, исследуемой по методике ЛТ [5].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали термостойкость призматических образцов (8×8×50 мм), полученных из мелкодисперсного порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ мас. \% MgO}$  с размерами частиц 1–5 мкм прессованием в стальной пресс-форме с последующим спеканием в вакууме при 1750 °С в течение 1 ч. Плотность образцов, измеренная по методике гидростатического взвешивания, 3,98 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость 0. Для определения вейбулловых параметров материала ( $\sigma_{пор}$ ,  $\sigma_{ср}$ ,  $\sigma_{пр}$  и  $m$ ) изготавливали три партии образцов (21 образец в каждой партии) и подвергали их механическим испытаниям. Первую партию образцов испытывали непосредственно после спекания. Вторую партию образцов до механических испытаний на корундовой подставке вносили в печное пространство, нагретое до 850 °С. После 30-мин изотермической выдержки (для выравнивания температурного поля) подставку с образцами извлекали и выдерживали на воздухе для охлаждения при комнатной температуре (термоудар в режиме 850 °С – воздух). Третью партию образцов до механических испытаний аналогично предыдущему варианту нагревали до 850 °С, а затем сбрасывали в емкость с водой (18 °С) (термоудар в режиме 850 °С – вода).

Для обработки результатов механических испытаний трех партий образцов строили диаграммы вероятность разрушения  $S$  — разрушающее напряжение  $\sigma$ , где  $S = n/(N + 1)$ ;  $n$  — номер образца в выборке (от 1 до 21);  $N$  — общее количество образцов в выборке;  $\sigma$  — соответствует пределу прочности при изгибе  $n$ -го образца. Значения  $\sigma$  ранжировали в порядке возрастания, а затем определяли параметры  $\sigma_{пор}$ ,  $\sigma_{ср}$  и  $\sigma_{пр}$  [26]. Модуль Вейбулла  $m$  рассчитывали с использованием двухпараметрической функ-

ции вида  $S = 1 - \exp[-(\sigma/\sigma_0)^m]$  [1, 29], где  $\sigma_0$  — параметр масштаба (нормирующая величина). После представления этой функции в логарифмическом виде  $m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 = \ln \ln(1 - S)^{-1}$  строили зависимость в координатах  $\ln \ln(1 - S)^{-1} - \ln \sigma$ , определяя параметр  $m$  по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

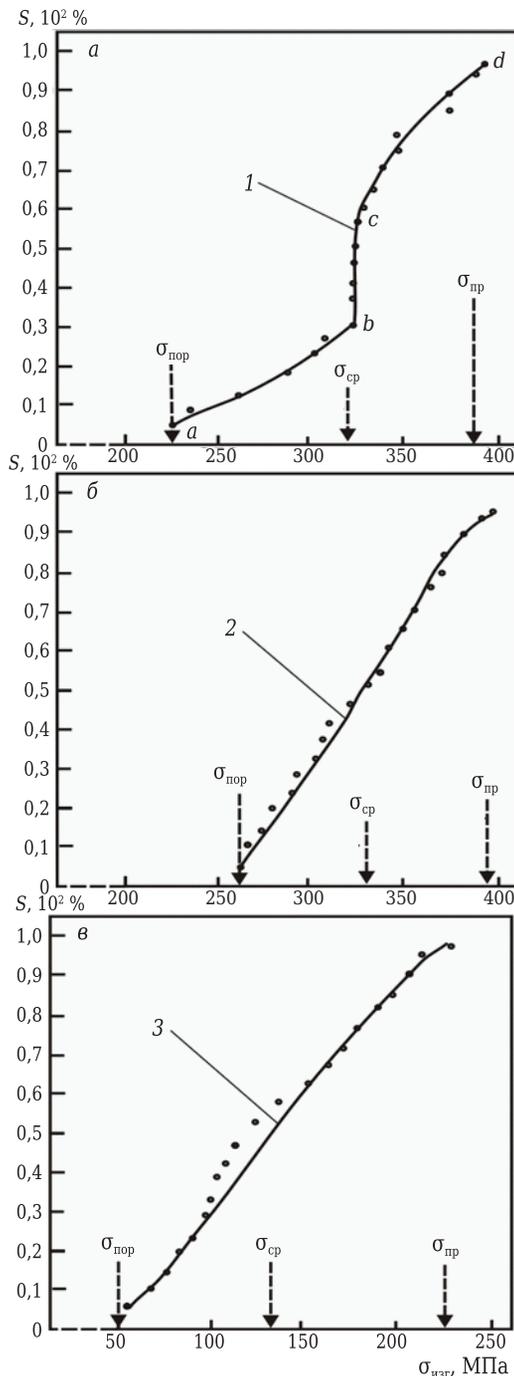
Механические испытания образцов проводили на установке TIRAtest 2300 (Германия) по трехточечной схеме нагружения при скорости деформирования 0,15 мм/мин. Структуру алюмооксидной керамики изучали с поверхности излома и шлифа на растровом электронном микроскопе TM-3000 фирмы Hitachi (Япония).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

На основании результатов механических испытаний трех партий алюмооксидных образцов (табл. 1) получили диаграммы в координатах  $S - \sigma$  (рис. 1). Для трактовки полученных данных целесообразно рассматривать дефекты в структуре керамики, контролируемые ее разрушение, как микрощели 1 шириной  $a_0$  и длиной  $l$ , ограниченные берегами 2 и вершинами с радиусом кривизны  $\rho$  ( $a_0$  — расстояние между берегами дефекта, кратное межзатомному расстоянию в кристаллической решетке, рис. 2, а). Образование таких микрощелей можно представить как локальное нарушение сплошности структуры из-за разрыва части межзатомных связей. Такие дефекты следует разделять на группы (популяции) с одинаковыми или близкими параметрами  $l/a_0$ ,  $\rho$  и одинаковой ориентацией, определяемой углом  $\alpha$  между направ-

лением действия растягивающих напряжений  $\sigma_r$  в поверхностном слое нагружаемого изгибом образца ( $M_{изг}$  — изгибающий момент) и направлением дефекта (пунктирная линия). При этом дефект, для которого  $l = 2\rho$ , рассматривается как микропора.

Полученная кривая 1 (см. рис. 1, а) свидетельствует о том, что при разных уровнях напряжений разрушение образцов лимити-



**Рис. 1.** Диаграммы  $S - \sigma$  для алюмооксидных образцов: а — до термоудара (партия 1 образцов, кривая 1); б — после термоудара в режиме 850 °С – воздух (партия 2 образцов, кривая 2); в — после термоудара в режиме 850 °С – вода (партия 3 образцов, кривая 3)

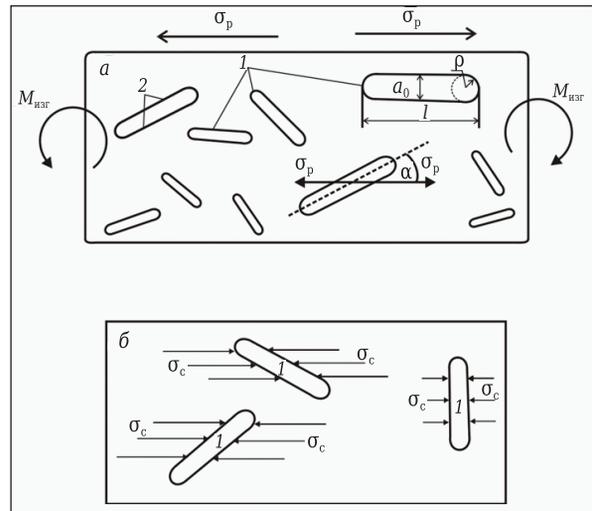
**Таблица 1. Результаты механических испытаний алюмооксидных образцов**

| Номер образца n | Значения $\sigma_{изг}$ , МПа, образцов |   |   |
|-----------------|---|---|---|
|                 | партии 1 до термоудара                  | партии 2 после термоудара (850 °С – воздух) | партии 3 после термоудара (850 °С – вода) |
| 1               | 230                                     | 350   | 70  |
| 2               | 319                                     | 261   | 150                                       |
| 3               | 321                                     | 263   | 221                                       |
| 4               | 315                                     | 278   | 173                                       |
| 5               | 380                                     | 365   | 205                                       |
| 6               | 332                                     | 273   | 186                                       |
| 7               | 320                                     | 370   | 190                                       |
| 8               | 308                                     | 380   | 52  |
| 9               | 321                                     | 308   | 105                                       |
| 10              | 333                                     | 320   | 163                                       |
| 11              | 280                                     | 387   | 145                                       |
| 12              | 221                                     | 330   | 169                                       |
| 13              | 370                                     | 310   | 207                                       |
| 14              | 340                                     | 390   | 121                                       |
| 15              | 382                                     | 295   | 85  |
| 16              | 329                                     | 290   | 96  |
| 17              | 307                                     | 358   | 110                                       |
| 18              | 265                                     | 301   | 75  |
| 19              | 318                                     | 342   | 93  |
| 20              | 340                                     | 371   | 67  |
| 21              | 371                                     | 344   | 98  |

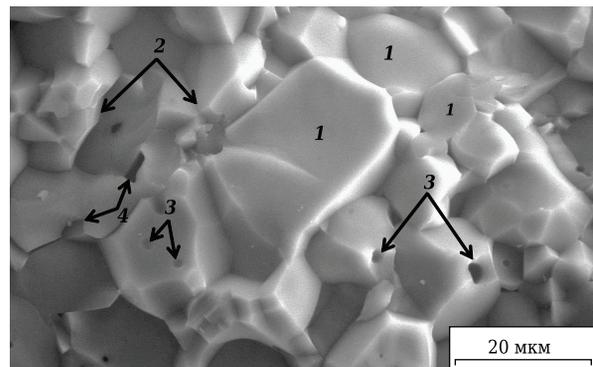
руется разными популяциями дефектов. Например, на участке *ab* разрушение происходит при относительно невысоких напряжениях (225–315 МПа), при этом вероятность разрушения невелика (5–27 %). По-видимому, в этом случае разрушение инициируется на редко появляющихся структурных дефектах протяженной длины с малым значением  $\rho$  (для них наблюдается высокое значение параметра  $l/\rho$ ), т. е. с наиболее длинными и острыми дефектами. Такие дефекты могут образовываться за счет анизотропии ТКЛР кристаллов в структуре керамики или колебаний усадки в ее микрообъемах, а также термических напряжений, возникающих в результате неравномерного температурного поля при охлаждении. Согласно теории Инглиса [26, 27] в вершинах этих дефектов будет возникать высокая концентрация напряжений  $K$  в соответствии с зависимостью  $K \approx 2(l/\rho)^{1/2}$ . Это обуславливает пониженные значения разрушающих напряжений  $\sigma$  данных образцов (участок *ab*, см рис. 1, *a*). При этом наименьшие значения  $\sigma$  следует относить к дефектам из указанной популяции (с высоким значением  $l/\rho$ ), для которых угол  $\alpha$  близок или составляет  $90^\circ$ , так как в этом случае при нагружении инициируются трещины нормального отрыва. Для раскрытия таких трещин требуется минимальное приращение нагрузки по сравнению с трещинами продольного и поперечного сдвига [28], когда угол  $\alpha$  имеет произвольное значение.

Резкое скачкообразное возрастание вероятности разрушения на 26 % (см. рис. 1, *a*, участок *bc*) при разрушающих напряжениях, близких к его среднему значению (319 МПа), объясняется, по-видимому, проявлением эффекта субкритического роста трещин из вершин дефектов с некоторым критическим значением  $l/\rho$  при медленной скорости деформирования образцов, используемой в эксперименте. Такой эффект подтверждается данными, приведенными в публикации [29]. За счет проявления этого эффекта наблюдается практически однозначная воспроизводимость значений разрушающих напряжений на участке *bc* вследствие выравнивания размеров дефектов из-за их докритического подрастания. Можно также предположить, что из указанной популяции дефектов наблюдается раскрытие трещин нормального отрыва.

Дальнейшее нелинейное возрастание вероятности разрушения от 57 до 97 % (см. рис. 1, *a*, участок *cd*) при повышенных значениях напряжений ( $\sigma_{cp} < \sigma < \sigma_{пр}$ ) определяется инициированием трещин из микропор как наименее опасных дефектов — концентраторов напряжений по Инглису ( $l = 2\rho$ ). Такие микропоры (рис. 3) являются преобладающими дефектами, ответственными за разрушение образцов при возрастании разрушающих напряжений.



**Рис. 2.** Схематическое изображение дефектов в структуре керамики: *a* — при механическом испытании образцов; *b* — при термоударе образцов в режиме 850 °C – воздух; остальные обозначения — в тексте



**Рис. 3.** Поверхность разрушения алюмооксидного образца после механического испытания ( $\sigma_{изг} = 371$  МПа): 1 — зерно; 2 — межзеренные границы; 3 — внутризеренные микропоры; 4 — межзеренные микропоры

Зависимости  $S$  от  $\sigma$  для партий 2 и 3 образцов после термоудара в режимах 850 °C – воздух (см. рис. 1, б) и 850 °C – вода (см. рис. 1, в) носят линейный характер. Это обусловлено тем, что разрушение при механическом нагружении контролируется как существующими исходными дефектами, так и новыми дефектами — микротрещинами, возникшими вследствие термоудара. В этом случае следует учитывать взаимодействие полей напряжений, возникающих при деформировании в вершинах исходных дефектов и новых термических дефектов. Это может определять изменение хода кривых 2 и 3 по сравнению с ходом кривой 1 (см. рис. 1, *a–в*).

Важным аспектом, зафиксированным в эксперименте, является тенденция повышения вейбулловых параметров образцов после термоудара в режиме 850 °C – воздух по сравнению с параметрами образцов до термоудара (табл. 2; см. рис. 1, б, кривая 2; рис. 4, кривая 2). То есть

наблюдается упрочняющее воздействие данного типа термоудара на структуру материала. Можно полагать, что при использовании такого «мягкого» режима термоциклирования в процессе нагрева и последующего теплоотвода в воздушную среду в объеме образцов создается напряженное состояние, приводящее к их упругой деформации. Если уровень действующих напряжений не превышает предела прочности материала, то возможно «залечивание» части дефектов в поверхностном слое образцов.

Механизм этого процесса реализуется вследствие припекания контактирующих берегов дефектов при одновременном воздействии температуры и сжимающих напряжений  $\sigma_c$  на стадии нагрева (см. рис. 2, б). Простая оценка показывает, что весьма малая нагрузка ( $5 \cdot 10^{-3}$  Н), возникающая вследствие упругой деформации образца при воздействии температурного градиента и действующая нормально к площади контакта ( $250 \times 250$  нм<sup>2</sup>) берегов условного дефекта 1, будет приводить к возникновению значительных сжимающих напряжений ( $\sigma_c = 8 \cdot 10^4$  МПа). При этом, поскольку присут-

ствие нескомпенсированных межатомных связей по берегам дефектов служит причиной возникновения избыточной удельной поверхностной энергии, ее снижение может рассматриваться как движущая сила процесса «залечивания» дефектов.

Кроме того, следует отметить, что на стадии охлаждения может происходить процесс инициирования микротрещин в поверхностном слое образцов из-за действующих растягивающих напряжений. Однако в условиях «мягкого» термоудара процесс «залечивания» существующих дефектов является доминирующим, а инициирование новых термических дефектов (микротрещин) можно рассматривать как статистически незначимый процесс. Этим объясняется некоторое повышение вейбулловых параметров образцов партии 2 по сравнению с образцами партии 1 (см. табл. 2).

После термоудара в режиме 850 °С – вода (см. табл. 2; рис. 1, в, кривая 3; рис. 4, кривая 3) наблюдается значительное снижение вейбулловых параметров образцов партии 3 по сравнению с образцами партии 1 ( $\sigma_{пор}$  в 4,2 раза,  $\sigma_{ср}$  в 2,4 раза,  $\sigma_{пр}$  в 1,7 раза,  $\sigma_{пор}/\sigma_{ср}$  в 1,7 раза,  $\sigma_{ср}/\sigma_{пр}$  в 1,4 раза,  $m$  в 2,4 раза). Это указывает на активное развитие процесса инициирования микротрещин на концентраторах напряжений как в поверхностном слое, так и внутри объема. При этом значительная степень рассеяния измеренных значений прочности, характеризующаяся модулем Вейбулла ( $m = 3,1$ ), связана с неодинаковой и хаотичной ориентацией образцов при попадании в воду (гранью, плоскостью, торцом, а также под разным углом падения к поверхности охлаждающей жидкости). Это определяет разные условия теплоотвода от образцов, а следовательно, и величины действующих термических напряжений, изменяющихся от образца к образцу. Кроме того, колебания действующих термических напряжений в пределах испытываемой выборки образцов обеспечиваются флуктуацией коэффициента теплопередачи от образца к охлаждающей жидкости вследствие образования кипящего слоя вокруг поверхности образца (эффект «паровой рубашки»).

Характерные микротрещины, возникающие вследствие термоудара в режиме 850 °С – вода, показаны на рис. 5, 6. Зафиксировано, что происходит локализация этих микротрещин внутри зерна. При этом очевидно, что они будут являться концентраторами напряжений при последующем механическом испытании.

Следует отметить, что в рамках данной работы описанный эффект увеличения прочности алюмооксидных образцов после термоудара в режиме 850 °С – воздух с применением вейбулловых параметров подтверждался повышением трещиностойкости  $K_{Ic}$  после ЛТ

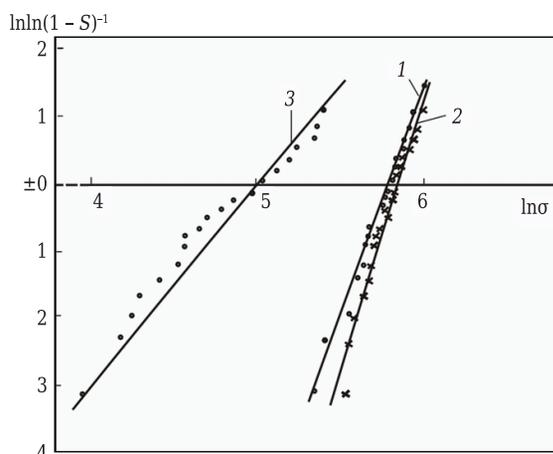
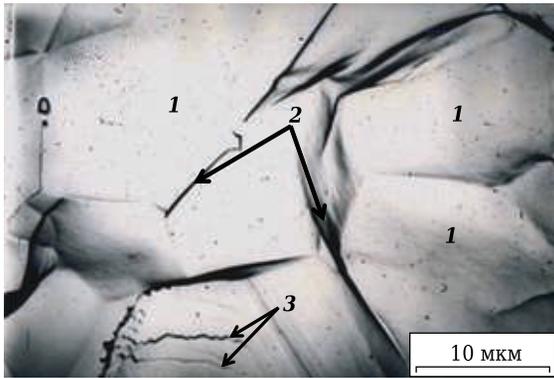


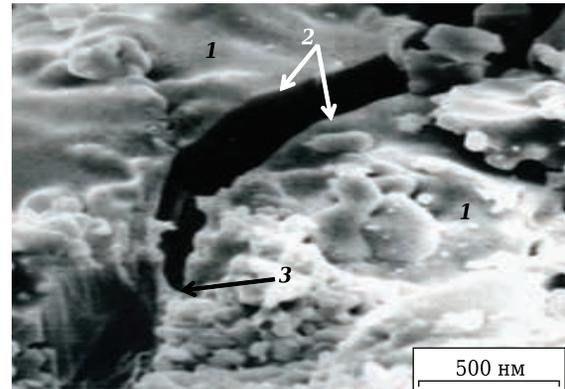
Рис. 4. Диаграмма в координатах  $\ln \ln(1 - S)^{-1} - \ln \sigma$  для определения модуля Вейбулла  $m$ : 1 — образцы партии 1 до термоудара ( $m = 7,5$ ); 2 — образцы партии 2 после термоудара в режиме 850 °С – воздух ( $m = 8,0$ ); 3 — образцы партии 3 после термоудара в режиме 850 °С – вода ( $m = 3,1$ )

Таблица 2. Значения вейбулловых параметров алюмооксидных образцов

| Параметр                            | Партия 1 до термоудара | Партия 2 после термоудара (850 °С – воздух) | Партия 3 после термоудара (850 °С – вода) |
|-------------------------------------|------------------------|---|---|
| $\sigma_{пор}$ , МПа                | 221                    | 261   | 52  |
| $\sigma_{ср}$ , МПа                 | 319                    | 328   | 132                                       |
| $\sigma_{пр}$ , МПа                 | 382                    | 390   | 221                                       |
| $\sigma_{пор}/\sigma_{ср}$ , 100, % | 69,2                   | 79,5  | 39,3                                      |
| $\sigma_{ср}/\sigma_{пр}$ , 100, %  | 83,5                   | 84,1  | 59,7                                      |
| $m$                                 | 7,5                    | 8,0   | 3,1                                       |



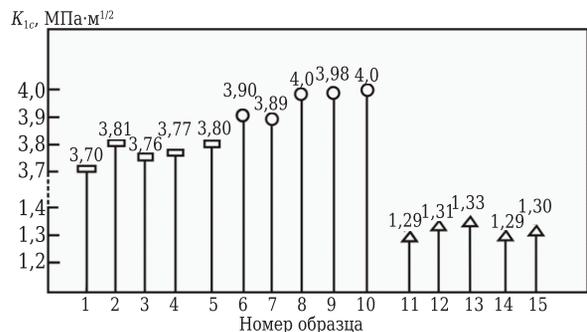
**Рис. 5.** Шлифованная поверхность алюмооксидного образца после термоудара в режиме 850 °С – вода: 1 — зерно; 2 — межзеренные границы; 3 — термические микротрещины, локализованные внутри зерна



**Рис. 6.** Термическая микротрещина, локализованная внутри зерна после термоудара в режиме 850 °С – вода (поверхность излома алюмооксидного образца): 1 — зерно; 2 — берега микротрещины; 3 — вершина микротрещины

с применением того же режима термоциклирования. В этом случае зафиксировано возрастание трещиностойкости образцов 6–10 после термоудара по сравнению с образцами 1–5 до термоудара (рис. 7). При этом относительная потеря трещиностойкости  $R_T$  образцов после термоциклирования, равная  $R_T = (1 - K_{Ic}^T/K_{Ic}) \cdot 100$ , составила –5,1 %. Следует отметить, что отрицательная величина параметра  $R_T$  указывает на приращение трещиностойкости материала после термоудара ( $K_{Ic}$  и  $K_{Ic}^T$  — критические коэффициенты интенсивности напряжений образцов до и после термоудара принимали равными среднеарифметическому значению этих показателей для образцов 1–5 и 6–10 соответственно, см. рис. 7). Установлена также значительная потеря трещиностойкости ( $R_T = 65,5$  %) образцов 11–15 после термоудара 850 °С – вода по сравнению с образцами 1–5 до термоудара (для расчета  $R_T$  величины  $K_{Ic}$  и  $K_{Ic}^T$  принимали равными среднеарифметическому значению этих показателей для образцов 1–5 и 11–15 соответственно). Это согласуется также с оценкой термостойкости исследуемого материала с привлечением вейбулловых параметров.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что использование вейбулловых параметров для оценки термостойкости керамических материалов весьма целесообразно, поскольку позволяет с высокой достоверностью фиксировать изменение прочностных характеристик ( $\sigma_{пор}$ ,  $\sigma_{ср}$ ,  $\sigma_{пр}$ ) и коэффициента однородности структуры образцов (по параметру  $m$ ) вследствие термоудара, проведенного по разным режимам. При этом определяющим в данной концепции является неперенное влияние существующих концентраторов напряжений в структуре керамики на ее термостойкость.



**Рис. 7.** Рассеяние измеренных значений  $K_{Ic}$  алюмооксидных образцов 1–5 до термоудара и после термоцикла в режимах 850 °С – воздух (6–10) и 850 °С – вода (11–15) по методике ЛТ

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оценки термостойкости керамических материалов предложено использовать статистическую теорию Вейбулла. При этом полагали, что разрушение керамики при воздействии термических напряжений инициируется на дефектах ее структуры — концентраторах напряжений.

Для определения термостойкости подвергали термоудару по заданному режиму статистически достоверную выборку (партию) образцов, после чего проводили их механические испытания, определяя вейбулловы параметры материала. Степень изменения этих параметров, по сравнению с их значениями у образцов до термоудара, определяла сопротивление структуры керамики инициированию термических трещин на существующих концентраторах напряжений. Эти параметры можно рассматривать как характеристики термостойкости.

Установлен эффект повышения вейбулловых параметров алюмооксидных образцов после термоудара в «мягком» режиме 850 °С – воздух, оказывающем упрочняющее воздействие

на структуру материала. Механизм этого процесса связан с припеканием контактирующих берегов дефектов при одновременном воздействии температуры и сжимающих напряжений на стадии нагрева. Напряженное состояние в объеме образцов реализуется при их нагреве и охлаждении, сопровождающихся упругой деформацией. При этом если действующие напряжения не превышают предела прочности материала, то наблюдается «залечивание» части дефектов в поверхностном слое образцов. Движущая сила процесса «залечивания» дефектов заключается в снижении избыточной удельной поверхностной энергии, возникающей по берегам дефектов, образовавшихся в результате разрыва части межзатомных связей в структуре керамики.

После термоудара в режиме 850 °С – вода фиксировали значительное снижение вейбулловых параметров образцов, что связано с

активным инициированием микротрещин на концентраторах напряжений в поверхностном слое образцов и внутри их объема. Установлено также, что вследствие термоудара 850 °С – вода наблюдается локализация образующихся термических трещин внутри зерен структуры материала.

Результаты определения термостойкости алюмооксидных образцов по предложенной методике с использованием вейбулловых параметров были подтверждены результатами определения их термостойкости методом ЛТ, что указывает на адекватность предложенной методики.

\* \* \*

*Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.*

### Библиографический список

1. Практикум по технологии керамики ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с.
2. **Вильк, Ю. Н.** Устойчивость керамики Mg-ЧСДЦ к термическим повреждениям / Ю. Н. Вильк // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 10. — С. 12–14.
3. **Osterstock, F.** A method to compare the thermal shock resistances and the severity of quenching conditions of brittle solids / F. Osterstock, B. Legendre // J. Phys. III France. — 1997. — № 7. — P. 561–574.
4. **Awaji, H.** Thermal shock testing of ceramics by infrared heating / H. Awaji, S. Honda, T. Nishikawa // Int. Ceram. J. — 1998. — № 5. — P. 55–67.
5. **Ivanov, D. A.** Studying thermal shock resistance of ceramic materials based on their structural sensitivity to a stress concentrator / D. A. Ivanov // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 61, № 5. — P. 580–586.
6. **Иванов, Д. А.** Изучение термостойкости керамических материалов по чувствительности их структуры к концентратору напряжений / Д. А. Иванов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 10. — С. 39–45.
7. **Danzer, R.** Fracture statistics of ceramics — Weibull statistics and deviations from Weibull statistics / R. Danzer, P. Supancic, J. Pascual, T. Lube // Engineering Fracture Mechanics. — 2007. — № 74. — P. 2919–2932.
8. **Ono, K.** A simple estimation method of Weibull modulus and verification with strength data / K. Ono // Appl. Sci. — 2019. — № 9. — P. 1575–1614.
9. **Bertalan, Z.** Fracture strength: stress concentration, extreme value statistics, and the fate of the Weibull distribution / Z. Bertalan, A. Shekhawat, J. P. Sethua, S. Zapperi // Phys. Rev. Appl. — 2014. — № 2. — P. 034008-1–034008-8.
10. **Zhang, S.-L.** Statistical strength of brittle materials with strongly interacted collinear microcracks / S.-L. Zhang, Li Teng, Y. Wei // Int. J. Solids Structures. — 1998. — Vol. 35, № 11. — P. 995–1008.
11. **Klein, C. A.** Flexural strength of sapphire: Weibull statistical analysis of stressed area, surface coating, and

12. polishing procedure effects / C. A. Klein // J. Appl. Phys. — 2004. — Vol. 96, № 6. — P. 3172–3179.
13. **Pang, S.-D.** Statistics of strength of ceramics: finite weakest-link model and necessity of zero threshold / S.-D. Pang, Z. P. Bazant, J.-L. Le // Int. J. Fract. — 2008. — № 154. — P. 131–145.
14. **Nadarajah, S.** Strength modeling using Weibull distributions / S. Nadarajah, S. Kotz // J. Mechanical Science and Technology. — 2008. — № 22. — P. 1247–1254.
15. **Chaturvedi, A.** Estimation and comparison of the stress-strength model with more than two states under Weibull distribution and type II censoring / A. Chaturvedi, K. Taruna // Communications in statistics — theory and methods. — 2019. — Vol. 48, № 3. — P. 537–548.
16. **Catangiu, A.** Data scattering in strength measurement of steels and glass/epoxy composite / A. Catangiu, D. N. Ungureanu, V. Despa // The scientific bulletin of Valahia University Materials and Mechanics. — 2017. — Vol. 15, № 12. — P. 11–16.
17. **Zok, F. W.** On weakest link theory and Weibull statistics / F. W. Zok // J. Am. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 100, № 4. — P. 1265–1268.
18. **Песоцкая, Н. С.** Исследование структурно-прочностных и фрактальных свойств СВС-корунда на мезоскопическом уровне / Н. С. Песоцкая, С. Е. Закиев, В. А. Веретенников [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2002. — № 1 (29). — С. 406–409.
19. **Barbero, E.** Statistical analysis of the mechanical properties of composite materials / E. Barbero, J. Fernández-Sáez, C. Navarro // Composites. Part B: Engineering. — 2000. — Vol. 31, № 5. — P. 375–381.
20. **Quinn, J. B.** A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials / J. B. Quinn, G. D. Quinn // Dental Materials. — 2010. — № 26. — P. 135–147.
21. **Никоноров, Н. В.** Оптическое материаловедение: основы прочности оптического стекла / Н. В. Никоноров, С. К. Евстропьев. — СПб. : СПбГУ ИТМО, 2009. — 102 с.

20. **Кирюшина, В. В.** Исследование керамических материалов с применением методов вероятностного анализа при разработке и производстве элементов летательных аппаратов : дис. ... канд. техн. наук / В. В. Кирюшина. — Обнинск, 2014. — 206 с.

21. **Ballarini, R.** The lower bound for glass strength and its interpretation with generalized Weibull statistics for structural applications / R. Ballarini, F. Asce, G. Pisano, G. Royer-Carfagni // J. Eng. Mech. — 2016. — Vol. 142, № 12. — P. 04016100-1–04016100-20.

22. **Кирюшина, В. В.** Исследование влияния масштабного фактора на прочностные свойства полимерных композиционных материалов / В. В. Кирюшина, Ю. Ю. Ковалева, П. А. Степанов, П. В. Коваленко // Изв. вузов. Ядерная энергетика. — 2019. — № 1. — С. 97–106.

23. **Кирюшина, В. В.** Оценка параметров распределения Вейбулла при анализе прочности керамических материалов для обтекателей / В. В. Кирюшина, В. С. Левашов, В. С. Фетисов, М. Ю. Русин // Механика композиционных материалов и конструкций. — 2006. — Т. 12, № 1. — С. 76–82.

24. **Низовцев, В. Е.** Некоторые модели оценки напряженно-деформированного состояния керами-

ческих композиционных материалов с учетом технологических пор / В. Е. Низовцев, О. Б. Сильченко, М. В. Силуянова [и др.] // Вестник Брянского гос. техн. ун-та. — 2018. — № 1 (62). — С. 52–64.

25. **Малкин, А. И.** Статистическая кинетика квази-хрупкого разрушения / А. И. Малкин, Ф. А. Куликов-Костюшко, Т. А. Шумихин // Журнал технической физики. — 2008. — Т. 78, вып. 3. — С. 48–56.

26. Разрушение. Т. 7. Часть 1 (неорганические материалы) ; под ред. Г. Либовица (пер. с англ.). — М. : Мир, 1976. — 634 с.

27. **Иванов, Д. А.** Композиционные материалы : уч. пособие для вузов / Д. А. Иванов, А. И. Ситников. — М. : Юрайт, 2019. — 253 с.

28. **Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов. — М. : Наука, 1993. — 187 с.

29. **Баринов, С. М.** Прочность технической керамики / С. М. Баринов, В. Я. Шевченко. — М. : Наука, 1996. — 159 с. ■

Получено 02.07.21  
© Д. А. Иванов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ICSN 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИКЕ И НАНОМАТЕРИАЛАМ**

14–15 января 2022 г. Рим, Италия



[www.waset.org](http://www.waset.org)

**ICSSMC 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ И КОМПОНЕНТАМ**

7–8 февраля 2022 г. Амстердам, Нидерланды



[www.waset.org](http://www.waset.org)

Т. Б. Хайдаров<sup>1,2</sup>, А. А. Козаев<sup>1</sup>, Э. Э. Хабибулин<sup>1</sup>, Б. Б. Хайдаров<sup>1</sup> (✉),  
Д. С. Суворов<sup>1</sup>, Д. В. Лысов<sup>3</sup>, К. Т. Н. Д. В. Кузнецов<sup>1</sup>, Д. Т. Н. И. Н. Бурмистров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

<sup>3</sup> ООО «Функциональные наноматериалы», Москва, Россия

УДК 658.567.1:669.054.83

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОБЕСЦИНКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПУТЕМ ТЕРМООБРАБОТКИ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Проведено исследование фазового, элементного и гранулометрического состава и изучена морфология образца пыли электросталеплавильного производства. Путем термогравиметрического анализа определена температура термообработки образца в восстановительной атмосфере, при которой происходит наибольшая потеря массы. Определен элементный и фазовый состав восстановленного образца, показано влияние температурного режима обработки на степень удаления цинка из образца.

**Ключевые слова:** пыль, электросталеплавильное производство, металлизация.

### ВВЕДЕНИЕ

**В** настоящее время металлургическая промышленность занимает ведущее место по количеству выбросов вредных веществ в окружающую среду. За год величина загрязнений от черной металлургии достигает 20 % от общих загрязнений (10,3 млн т вредных веществ в год, около 400 тыс. т приходится на пылевые железосодержащие и цинкосодержащие отходы). Большинство отходов металлургических предприятий относятся к пятому классу опасности в связи с их негативным влиянием на окружающую среду и здоровье человека. На сегодняшний день пыли и шламы после газоочисток сталеплавильных цехов практически полностью идут в отвалы и шламонакопители. Проблема в переработке данного типа отходов связана с высоким содержанием в них Zn. Актуальным вопросом является разработка способа выделения Zn из состава шлама для возможности дальнейшего получения концентрата с высоким содержанием железа.

### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Было проведено исследование пылей электросталеплавильного производства. Исследуемый материал представляет собой отход ПАО «Северсталь».

Для удаления Zn из состава пылей использовали лабораторную установку водородной металлзации, состоящую из систем осушки водорода и улавливания цинка, генератора водорода САМ-1 и трубчатой печи Carbolite KZS12-200-600 (рис. 1).

Изготовленные образцы пылевидного образца помещали в трубчатую печь, объем которой непрерывно продувается водородом в процессе нагрева и выдержки. Происходит металлзация образца, которая сопровождается возгонкой Zn, входящего в состав ZnO и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Под воздействием газа-восстановителя частички Zn попадают в систему улавливания и оседают на стенках реактора, после чего происходит их

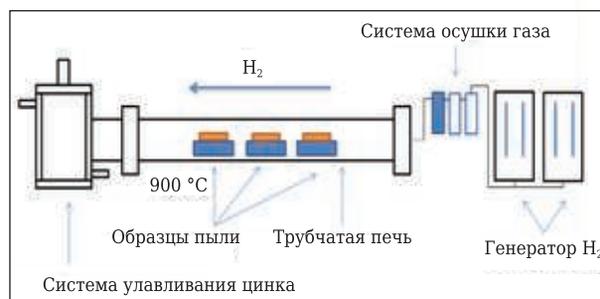
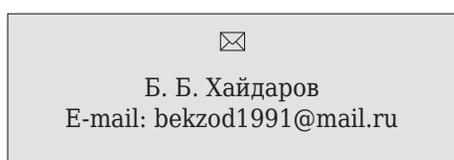


Рис. 1. Система водородной металлзации

дальнейшая конденсация и образование твердых частиц Zn/ZnO.

Гранулометрический состав образцов определяли с помощью метода лазерной дифракции на приборе FRITSCH analysette 22 NanoТес. Порошковый образец подвергали гомогенизации в водородной среде, которая осуществлялась при помощи ультразвукового гомогенизатора с мощностью 200 Вт. Затем полученную суспензию заливали в приемник до появления сообщения о достаточном количестве образца.

Качественный фазовый состав пыли определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Дифрей-401к, количественный — с помощью волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL 9900 WS.

Перед началом работ по восстановлению образцов пыли провели термогравиметрический анализ (термоанализатор SDT Q600) с целью определения температуры, при которой происходит потеря массы образца.

Определение элементного состава пыли и исследование размеров и формы частиц проводили на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega 3, оснащенный энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения Oxford Instruments INCA x-act.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав пыли электросталеплавильного производства, мас. %: Fe 34,9, O 28,9, C 5,5, Zn 17,5, Ca 2,6, Cl 2,0, K 1,2, Na 3,8, Mg 0,9, Mn 2,9, Al 0,3, Cr 0,3, P 0,2, Pb 1,2, S 0,5, Si 1,4. Наличие Zn в образцах пыли объясняется использованием стального оцинкованного лома в процессе выплавки металла в качестве шихты.

Преимущественно образец состоит из фаз  $ZnFe_2O_4$  и  $Fe_3O_4$ . Фазовый состав образца пыли, мас. %: вюстит ( $FeO$ ) 1,1, гематит ( $Fe_2O_3$ ) 4,5, графит (C) 13,4, магнетит ( $Fe_3O_4$ ) 28,2, оксид цинка ( $ZnO$ ) 5,6, франклинит ( $ZnFe_2O_4$ ) 42,5, хлорид калия (KCl) 2,0, хлорид натрия (NaCl) 2,8.

Дифрактограмма образца пыли, полученная методом рентгеновской дифракции, показана на рис. 2. Видно наличие рефлексов, соответствующих фазам  $ZnFe_2O_4$ ,  $ZnO$  и C, рефлексы фаз  $ZnFe_2O_4$  и  $Fe_3O_4$  накладываются друг на друга.

Микроструктура образца пыли состоит из изолированных частиц сферической формы с размером от 0,1 до 5 мкм (рис. 3). Результаты электронной микроскопии подтверждают данные, полученные в ходе исследований методом лазерной дифракции. Образец состоит из частиц размером от 0,1 до 3 мкм (рис. 4).

Термогравиметрическая кривая образца показана на рис. 5. Отмечается потеря массы при 620–650 °С, что также видно на кривой изменения скорости потери массы. Данный скачок можно объяснить восстановлением оксидов же-

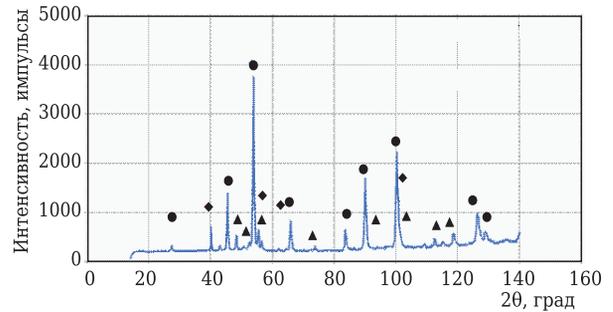


Рис. 2. Дифрактограмма образца пыли: ● —  $ZnFe_2O_4/Fe_3O_4$ ; ◆ — C; ▲ — ZnO

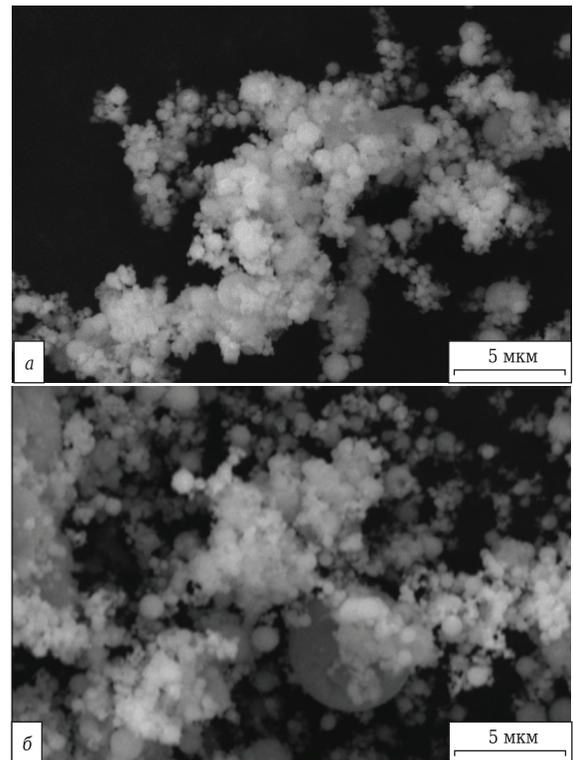


Рис. 3. Микроструктура образца пыли при разном увеличении

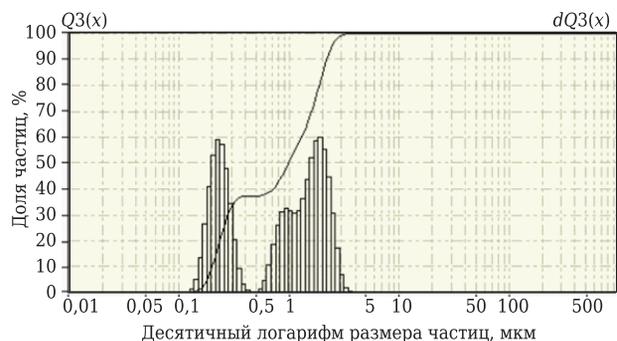


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц шлама по размерам

леза, которые находятся в структуре образцов. Имеется еще один выраженный максимум потери массы при 800 °С.

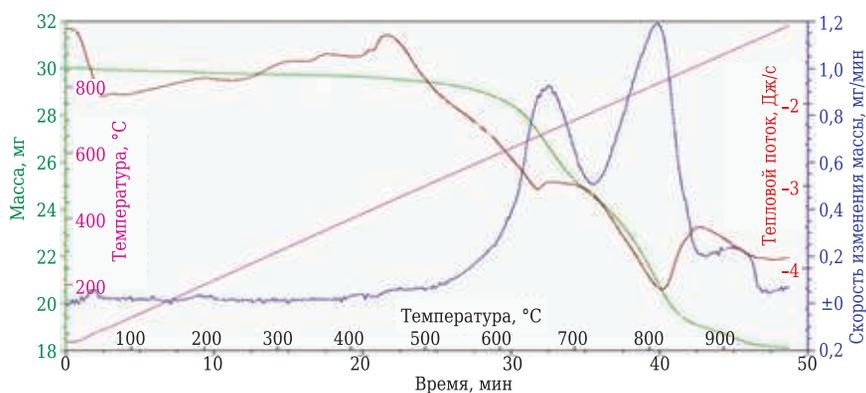


Рис. 5. Термогравиметрическая кривая образца шлама

С целью определения потери массы образца проведено 5 модельных экспериментов при 700, 800, 900 и 1000 °C. При понижении температуры восстановления уменьшается потеря массы образца (табл. 1). Существенной разницы в потере массы при 900 и 1000 °C не наблюдается, поэтому дальнейшие эксперименты проводили при 900 °C.

Образец пыли электросталеплавильного производства помещали в систему водородной металлизации. Скорость нагрева составляла 20 °C/мин до 860 °C, далее — 5 °C/мин до 900 °C с выдержкой 4 ч, масса навески 10 г. После проведения эксперимента исследовали элементный состав восстановленного образца и налета на реакторе. Содержание Fe в образце

увеличилось от 34,87 до 56,5 % (табл. 2). Zn и Cl в восстановленной пыли электросталеплавильного производства не наблюдаются.

В восстановленном образце цинкосодержащие фазы отсутствуют (рис. 6). Также наблюдается изменение интенсивности максимумов, соответствующих фазам Fe и C. В табл. 5 представлен фазовый количественный анализ. Количественный фазовый состав образца пыли, мас. %: вюстит (FeO) 6, железо (Fe) 79, графит (C) 15.

Восстановленный образец пыли также состоит из отдельных частиц сферической формы размером от 0,1 до 5 мкм (рис. 7). В процессе восстановления из-за спекания возможно образование перешейков между частицами.

Проведено исследование фазового и элементного состава данного налета, образовавшегося на стенках реактора в процессе восстановления образцов пыли (рис. 8, табл. 3). Основным компонентом налета является Zn. Точную массу налета определить невозможно, так как с потоком газа-восстановителя часть материала уносилась в систему улавливания. С повышением температуры восстановления массовая доля Zn в налете на реакторе уменьшается, так как происходит повышение доли Cl, а также попадание материала в систему улавливания.

Таблица 1. Зависимость потери массы образца от температуры восстановления

| Образец | Температура, °C | Потеря массы, мас. % |
|---------|-----------------|----------------------|
| 1       | 1000            | 52,2                 |
| 2       | 900             | 50,1                 |
| 3       | 800             | 37,5                 |
| 4       | 700             | 29,1                 |
| 5       | 600             | 25,1                 |

Таблица 2. Элементный состав восстановленного образца и порошка в системе улавливания

| Элемент | Массовая доля, %  |                      |
|---------|-------------------|----------------------|
|         | до восстановления | после восстановления |
| Fe      | 34,9              | 56,5                 |
| O       | 28,9              | 23,5                 |
| C       | 5,5               | 7,4                  |
| Zn      | 17,5              | Не обнаружено        |
| Ca      | 2,6               | 6,2                  |
| Cl      | 2,0               | Не обнаружено        |
| K       | 1,2               | -                    |
| Na      | 3,8               | -                    |
| Mg      | 0,9               | 1,2                  |
| Mn      | 2,9               | 3,8                  |
| Al      | 0,3               | -                    |
| Cr      | 0,3               | -                    |
| P       | 0,2               | -                    |
| Pb      | 1,2               | -                    |
| S       | 0,5               | -                    |
| Si      | 1,4               | 1,8                  |

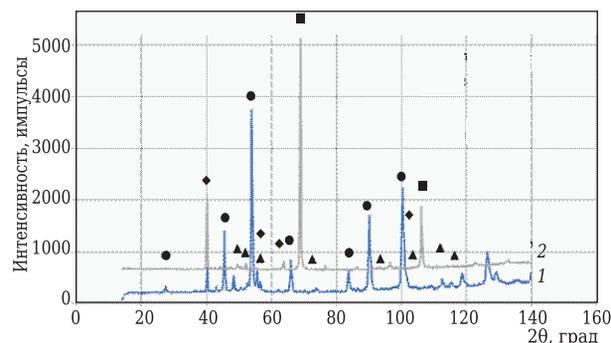


Рис. 6. Дифрактограмма образца пыли до (1) и после восстановления (2): ● — ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ■ — Fe; ◆ — C; ▲ — ZnO

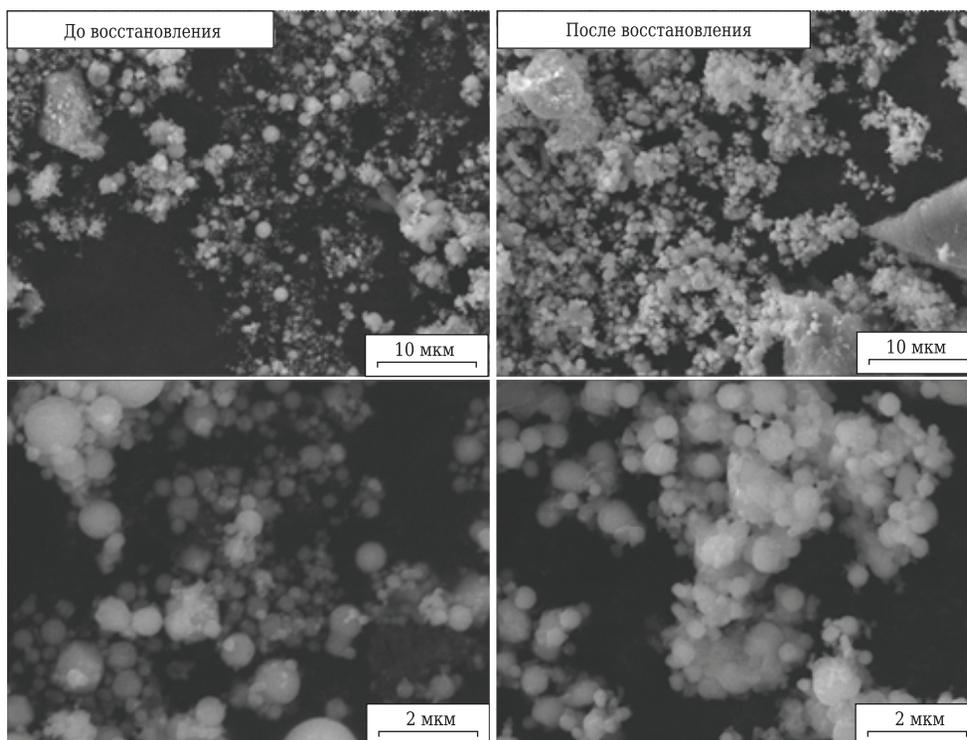


Рис. 7. Микрофотографии образца пыли при разном увеличении

Таблица 3. Элементный состав налета на реакторе

| Элемент | Содержание элемента, мас. %, при температуре металлизации |        |
|---------|---|--------|
|         | 800 °С  | 900 °С |
| Zn      | 61,0  | 33,2   |
| C       | 22,4  | 23,8   |
| O       | 10,0  | 16,1   |
| Cl      | 2,9   | 15,5   |
| K       | 1,8   | 4,9    |
| Na      | –   | 4,6    |



Рис. 8. Налет на стенках реактора

В результате восстановления в системе улавливания образовался порошок, преимущественно состоящий из Zn и C (табл. 4, рис. 9). На дифрактограмме было обнаружено наличие рефлексов, соответствующих фазам Zn, ZnO и KCl.

Таблица 4. Элементный состав порошка в системе улавливания

| Элемент | Содержание элемента, мас. %, при температуре металлизации |        |
|---------|---|--------|
|         | 800 °С  | 900 °С |
| C       | 64,5  | 24,4   |
| O       | 15,5  | 12,8   |
| Zn      | 15,6  | 51,4   |
| Na      | 2,0   | 3,7    |
| Pb      | 5,3   | 13,7   |
| Cl      | 0,4   | 0,7    |
| S       | 0,4   | 1,9    |

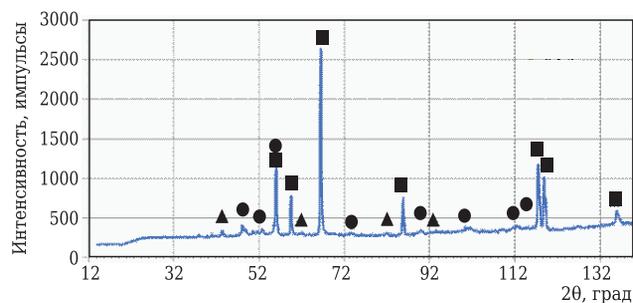


Рис. 9. Дифрактограмма порошка в системе улавливания: ■ — Zn; ▲ — KCl; ● — ZnO

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование пыли электросталеплавильного производства с содержанием Zn 17,5 мас. %. Цинкосодержащая пыль состоит из сферических частиц, размер

которых варьируется от 0,1 до 5 мкм. Установлено, что в ходе проведения процесса водородной металлизации общее содержание Zn уменьшается от 17,5 до 0 %.

\*\*\*

Работа выполнена при поддержке программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям (договор № 16140ГУ/2020 от 24.12.2020 г.).

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ТГУ имени Г. Р. Державина.

### Библиографический список

1. **Валавин, В. С.** Поведение цинка в агломерационном процессе / В. С. Валавин, Ю. С. Юсфин, Г. С. Подгородецкий // *Сталь*. — 1988. — № 4. — С. 12–17.
2. **Курунов, И. Ф.** Производство и проковка в доменной печи агломерата из железозинкосодержащих шламов / И. Ф. Курунов, В. В. Греков, И. С. Яриков // *Черная металлургия*. — 2003. — № 9. — С. 33–37.
3. **Гудим, Ю. А.** Современные способы безотходной утилизации шлаков / Ю. А. Гудим, А. А. Голубев, С. Г. Овчинников, И. Ю. Зинуров // *Сталь*. — 2009. — № 7. — С. 93–95.
4. **Камил, В.** Отгонка цинка из сталеплавильной пыли / В. Камил, С. Ян, В. Яна // *Операции химических технологий*. — 2010. — № 21. — С. 739–744.
5. **Стовпченко, А. П.** Современное состояние проблемы переработки пыли дуговой сталеплавильной печи / А. П. Стовпченко, Ю. С. Пройдак, Л. В. Камкина // III международная конференция «Сотрудничество для решения проблемы отходов», Харьков, 2009. — С. 61–63.
6. **Попов, А. А.** К вопросу проблемы утилизации цинк-содержащей пыли сталеплавильных производств / А. А. Попов // *Вестник евразийской науки*. — 2015. — Т. 7, № 2.
7. **Якорнов, С. А.** Термодинамический анализ разложения феррита цинка в пыли электродуговой плавки стали известью / С. А. Якорнов, А. М. Паньшин, П. И. Грудинский [и др.] // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. — 2017. — № 5. — С. 28–33. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-28-33>.
8. **Свяжин, А. Г.** Механизм образования пыли при производстве стали / А. Г. Свяжин // *Сталь*. — 1999. — № 12. — С. 78–81.
9. **Доронин, И. Е.** Свойства и механизм образования пыли в сталеплавильном производстве / И. Е. Доронин, А. Г. Свяжин // *Металлург*. — 2011. — № 12. — С. 37–43.
10. **Пашкевич, М. А.** Свойства электросталеплавильных пылей и способы их переработки / М. А. Пашкевич, Т. А. Лытаева // *Записки Горного института*. — 2014. — Т. 210.
11. **Анна, С.** Щелочное выщелачивание цинка из пыли электродуговых печей по производству нержавеющей стали / С. Анна, А. Яри, Ф. Олоф // *Физико-химические проблемы переработки минерального сырья*. — 2014. — № 51. — С. 293–302.
12. **Коваленко, А. М.** О шламах газоочисток доменного и сталеплавильного производств / А. М. Коваленко

// *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. — 2013. — № 56. — С. 4–8.

13. **Machado da Silva, J.** Characterization study of electric arc furnace dust phases / J. Machado da Silva, F. A. Brehm // *Materials Research*. — 2006. — № 9 (1). — P. 25–36.
14. **Havl'ik, T.** Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust / T. Havl'ik, B. V. Souza, A. M. Bernardes // *Journal of Hazardous Materials*. — 2006. — № 135. — P. 311–318.
15. **Maccagni, M. G.** INDUTECH/EZINEXR integrate process on secondary zinc-bearing materials / M. G. Maccagni // *J. Sustain. Metall.* — 2016. — Vol. 2. — P. 133–140.
16. **Sammut, M. L.** Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy / M. L. Sammut, J. Rose, E. Fiani // *Chemosphere*. — 2008. — Vol. 70. — P. 1945–1951.
17. **Nyirenda, R. L.** The processing of steelmaking flue-dust: a review / R. L. Nyirenda // *Minerals Engineering*. — 1991. — № 4. — P. 1003–1025.
18. **Jalkanen, H.** Recycling of steelmaking dust — the RADUST concept / H. Jalkanen, H. Oghbasilasie, K. Raipala // *Journal of Mining and Metallurgy*. — 2005. — № 41. — P. 1–16.
19. **Оустадакис, П.** Гидрометаллургический процесс извлечения цинка из пыли электродуговой печи (ПЭДП). Часть 1. Характеристика и выщелачивание разбавленной серной кислотой / П. Оустадакис, П. Е. Тсакридис, А. Катслани, С. Агатзини-Леонардоу // *Журнал опасных материалов*. — 2010. — № 179. — С. 5–8.
20. **Amer, S.** The recovery of zinc from the leach liquors of the CENIM-LENTI process by solvent extraction with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid / S. Amer, J. M. Figueiredo, A. Luis // *Hydrometallurgy*. — 1995. — Vol. 37, № 3. — P. 323–337.
21. **Bratina, J. E.** PIZO furnace demonstration operation for processing of EAF Dust / J. E. Bratina, K. M. Lenti // URL: <http://pizotech.com/AISI%20May%2007.doc> (дата обращения: 03.04.2020).
22. **Воскобойников, В. Г.** Общая металлургия / В. Г. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2002.
23. **Кнуняни, И. Л.** Химическая энциклопедия / И. Л. Кнуняни. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1. — 623 с.
24. **Наумов, Г. Б.** Справочник термодинамических величин / Г. Б. Наумов, В. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. — М.: Атомиздат, 1971. — 240 с.
25. **Toulouevski, Y. N.** Innovation in electric arc furnaces / Y. N. Toulouevski, I. Y. Zinurov. — Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. — P. 141–191.
26. **Зубченко, А. С.** Марочник сталей и сплавов / А. С. Зубченко. — М.: Машиностроение, 2003. — 784 с. ■

Получено 10.11.2021

© Т. Б. Хайдаров, А. А. Козаев, Э. Э. Хабибулин, Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов, Д. В. Лысов, Д. В. Кузнецов, И. Н. Бурмистров, 2021 г.

Д. ф.-м. н. А. Е. Соловьева (✉)

Сухумский физико-технический институт  
Академии наук Абхазии, Сухум, Республика Абхазия

УДК 546.682-31.017:620.181.4

## ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ИНДИЯ ПРИ НАГРЕВЕ НА ВОЗДУХЕ

При термическом и электрическом воздействии в интервале 25–1100 °С на воздухе в структуре оксида индия обнаружен при 550 °С фазовый переход первого рода, при котором структурные анионные вакансии смещаются в междоузлия решетки и появляется неупорядоченная фаза типа  $C^1$ . Энергия перехода равна 0,24 эВ. В интервале 550–800 °С в оксиде индия происходит постепенный фазовый переход второго рода упорядоченной кубической фазы типа  $C$  в неупорядоченную типа  $C^1$ . Обнаруженные фазовые превращения сопровождаются различием термического расширения и проводимостью носителей заряда фаз двух типов:  $C$  и  $C^1$ . Ионная проводимость зарядов в структуре оксида индия существует до 550 °С с энергией 1,44 эВ. В оксиде индия в интервале 550–800 °С существует смесь двух типов проводимости: ионная и электронная. Электронная проводимость сохраняется в интервале 800–1100 °С с энергией 1,20 эВ. Аналитическим и графическим методами определены размеры радиусов катиона индия, кислорода и анионной вакансии. Приведенный в статье фрагмент изменения расположения атомов в оксиде индия при нагреве и наложение электрического поля на воздухе позволили понять механизм перехода анионной проводимости в электронную. По экспериментальным данным рассчитаны механические свойства оксида индия.

**Ключевые слова:** поликристаллический оксид индия, нагрев на воздухе, кристаллическая структура, рентгеновское исследование, проводимость.

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы из поликристаллического оксида индия представляют практический интерес как материалы, обладающие проводимостью свободных носителей заряда. Нанокристаллические соединения на основе оксидов типа  $In_2O_3$  с добавками разных диоксидов, в том числе пленки, обладают электрическими, оптическими, сенсорными, термическими, прочностными и другими свойствами. Такие материалы могут использоваться в разных областях техники: в виде преобразователей энергии, как источники энергии, твердого топлива, материалы радиоэлектроники (микротермисторы), как материалы, обладающие люминесценцией, как стабилизаторы структуры типа флюорита в соединениях на основе  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $CeO_2$  и  $PrO_2$  [1–10].

Действие нагрева и электрического поля на материалы из тугоплавких оксидов приводит к необратимым изменениям свойств диэлектриков и полупроводников. В керамических материалах в таких условиях происходят окрашивание со стороны катода, снижение пробивного напряжения, образование дефектов типа анионных вакансий, центров окраски, которые существенно влияют на фазовые превращения в структуре оксидов. Проводимость оксидных материалов при нагреве в разных средах при наложении электрического поля бывает ионная, смешанная, электронная и протонная. Оксид индия по своей структуре и свойствам относится к оксидам типа  $Me_2O_3$  ( $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $R_2O_3$ , где  $R$  — редкоземельный элемент), обладает высокой температурой плавления, является полупроводником, имеет кубическую структуру типа  $C$ – $Ia3$ . В этой структуре содержится 25 % закономерно упорядоченных анионных вакансий, которые являются элементами структуры. При разных воздействиях на материал структурные вакансии могут объединяться с атомами примеси, образуя комплексы дефектов. Накопление таких дефектов изменяет структуру и свойства полупроводниковых оксидных материалов [11, 12]. Информация о наличии струк-



А. Е. Соловьева  
E-mail: aesolovyeva39@gmail.com

турных превращений и типов проводимости свободных носителей зарядов, о механических свойствах в условиях сохранения химического состава оксида индия при нагреве на воздухе в литературе не обнаружена.

Цель настоящей работы — исследование механизмов влияния дефектов структуры на изменения физических свойств поликристаллического оксида индия при термическом и электрическом воздействии в интервале 25–1100 °С на воздухе (условия постоянного химического состава оксида). Результаты этой работы позволят одновременно наблюдать изменения структурных свойств, связанных с фазовыми превращениями оксида индия, и определять изменения его электрофизических свойств. Структурные свойства и электропроводность в оксидах  $Me_2O_3$  должны быть взаимосвязаны.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования использовали порошок оксида  $In_2O_3$  квалификации ос. ч. Образцы прессовали без связки в виде прямоугольников размерами 0,02×0,005×0,005 м при 400 °С и давлении 0,5 ГПа на воздухе. Полученные образцы стехиометрического состава обладали следующими электрофизическими и структурными свойствами:  $a = 1,0120$  нм, плотность  $\rho = 7,116$  кг/см<sup>3</sup>, удельное электросопротивление  $\rho = 1,2 \cdot 10^{-2}$  Ом·см, термо-э. д. с.  $\alpha = 104$  мкВ/град, скорость свободных носителей заряда  $v = 136$  см/с, подвижность свободных носителей заряда  $\mu = 34$  см<sup>2</sup>/(В·с), концентрация носителей заряда  $n = 1,4 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, цвет — желтый.

Фазовый состав и параметры кристаллических решеток структуры оксида индия определяли на модернизированной установке ДРОН-0,5 в Си  $K_\alpha$ -излучении. Параметры кристаллической решетки оксида индия определяли методом построения профиля линии (622) по точкам через каждую минуту по  $\theta$ , град, с точностью определения параметра элементарной ячейки  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  нм.

Удельное электросопротивление определяли двухзондовым методом с ошибкой примерно 3 %. Ошибка измерения концентрации носителей заряда  $n$  и подвижности  $\mu$  составляла около 3 %. Энергию термического расширения и проводимость свободных носителей заряда оксида индия рассчитывали с погрешностью  $\pm 0,01$  эВ. Спрессованные образцы чистого оксида индия исследовали при нагреве на воздухе в интервале 25–1100 °С в высокотемпературной приставке к рентгеновской установке. Одновременно измеряли  $\rho$  образцов по изменению тока при наложении постоянного напряжения. Для этой цели в торцах прямоугольного образца сверлили отверстия для платиновых электро-

дов. Погрешность измерения  $\rho$  составляла 3 %. Образец оксида индия нагревали со скоростью 10 °С/мин с выдержкой при каждой фиксированной температуре, снимали рентгенограмму, измеряли параметр решетки до постоянной величины. Образец исследовали через каждые 50–100 °С. Определяли фазовый состав оксида индия, измеряли параметры элементарных ячеек фаз по точкам (каждую точку измеряли 3 раза) и определяли  $\rho$  при каждой фиксированной температуре.

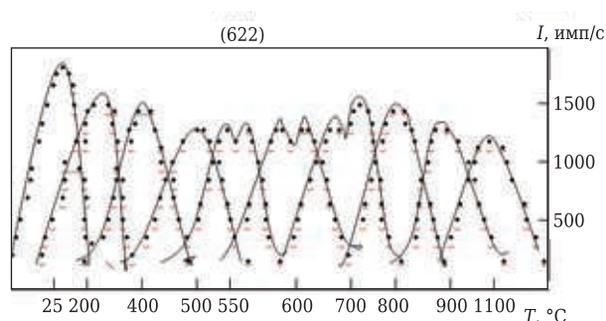
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нахождение правильных значений радиусов катиона индия, кислорода и анионной вакансии дает возможность определить тип структуры и тип проводимости свободных носителей зарядов. Необходимо определить точную величину параметра элементарной ячейки оксида индия, по которой можно найти правильное значение ионного радиуса катиона индия, радиуса кислорода по шкале Темплтона и Добена. Эта шкала используется для структур типов С и F. Полученные значения радиусов катиона индия и кислорода составляют  $r_{In} = 0,07926$  нм,  $r_O = 0,13735$  нм. По математической модели [13, 14] рассчитывали радиус структурной анионной вакансии:  $r_v = 0,137348$  нм.

В образцах оксида индия при нагреве на воздухе в интервале 25–1100 °С было обнаружено расщепление рентгеновских линий (211), (222), (400), (622) в интервале 550–800 °С. Расщепление линий от плоскости (622) показано на рис. 1. Расщепление линии на две с одинаковой интенсивностью при 550 °С указывает на фазовое превращение типа сдвига, связанное с нарушением порядка анионных вакансий в кубической структуре типа С и на появление неупорядоченной кубической структуры типа С<sup>1</sup>. Обнаруженное превращение относится к фазовому превращению первого рода.

Фазовое изменение структуры оксида индия при 700 °С сопровождается перераспределением интенсивности линий фаз и изменением их концентрации (рис. 2).

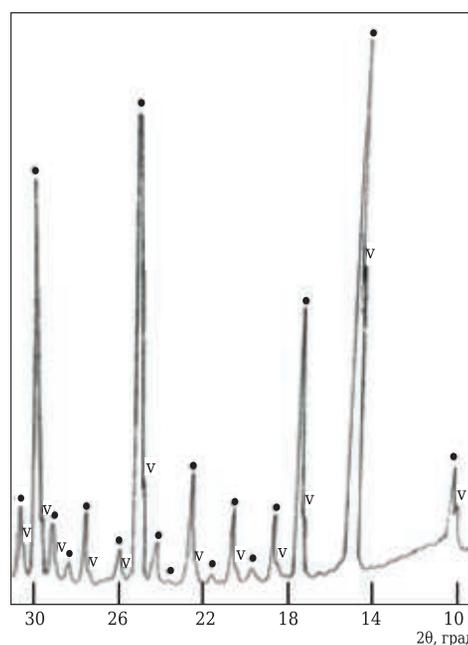
В интервале 550–800 °С происходит постепенное превращение фазы типа С в фазу типа С<sup>1</sup> (рис. 3) — фазовое превращение второго рода. Эти фазовые превращения обратимые, если охлаждать образцы от температуры, при которой нет потери кислорода кристаллической решеткой оксида индия. Изменения параметров кристаллических решеток обнаруженных фаз в интервале 25–1100 °С показаны на рис. 3. Существование двух фаз в интервале 550–800 °С обуславливает различие ТКЛР этих фаз и неодинаковую конфигурацию атомов в этих структурах.



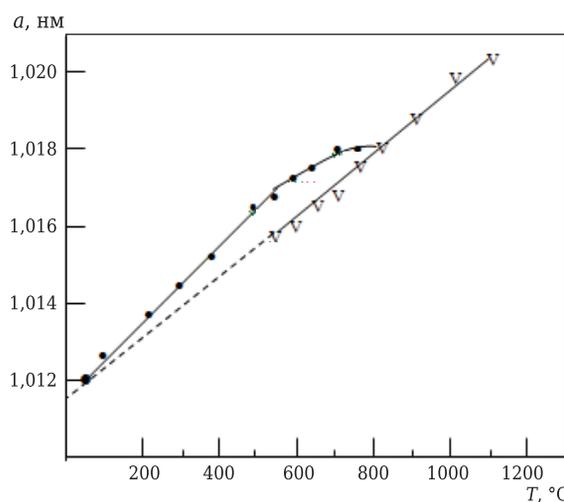
**Рис. 1.** Расщепление рентгеновской линии от плоскости (622) при нагреве образца оксида индия в интервале 25–1100 °С на воздухе

Величина ТКЛР упорядоченной фазы оксида индия при нагреве до 550 °С равна  $8,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Энергия термического расширения упорядоченной фазы составляет 1,48 эВ. С повышением температуры нагрева до 800 °С ТКЛР уменьшается до  $7,23 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. В интервале 550–1100 °С (см. рис. 3) существует неупорядоченная фаза оксида индия типа С<sup>1</sup> с энергией расширения 1,24 эВ и ТКЛР  $7,23 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, который совпадает с ТКЛР оксида индия [15]. Разность энергии расширения упорядоченной и неупорядоченной фаз составляет  $\varphi = 0,24$  эВ. Эта величина соответствует энергии сдвига при переходе фазы типа С в фазу типа С<sup>1</sup>. Температура 550 °С является критической для непрерывной функции  $y = f(C)$  оксида индия. При этой температуре появляется неупорядоченная фаза оксида индия типа С<sup>1</sup>, параметр элементарной ячейки этой фазы меньше, чем параметр решетки упорядоченной фазы (см. рис. 3). Такое уменьшение параметра элементарной ячейки кубической фазы типа С<sup>1</sup> можно отнести к снижению искажений кристаллической решетки при нагреве за счет смещения анионных вакансий в тетраэдрические пустоты. Экстраполяция значений параметра решетки неупорядоченной фазы типа С<sup>1</sup> к нулю обнаруживает совпадение с значением параметра решетки фазы типа С при 25 °С и указывает на отсутствие искажения в этой решетке, связанное с разницей радиусов кислорода и анионной вакансии. Следовательно, можно утверждать, что радиус кислорода практически совпадает с радиусом анионной вакансии, рассчитанным по методу, описанному в публикациях [13, 14]. Экспериментальные и теоретические расчеты радиуса анионной вакансии совпадают.

Фазовое превращение С → С<sup>1</sup> можно объяснить следующей моделью. Рассмотрим упаковку атомов в структуре типа С — упорядоченной фазы оксида индия. Кислородные атомы и упорядоченные анионные вакансии образуют куб, состоящий из шести атомов кислорода и двух упорядоченных анионных вакансий, которые центрированы катионами индия или свободны. Такая конфигурация атомов решетки оксида



**Рис. 2.** Рентгенограмма оксида индия при 700 °С: v — упорядоченная фаза; ● — неупорядоченная фаза



**Рис. 3.** Изменение параметров кристаллических решеток двух фаз в интервале 25–1100 °С: ● — упорядоченная фаза типа С; v — неупорядоченная фаза типа С<sup>1</sup>

индия существует в интервале 25–550 °С. При 550 °С появляется неупорядоченная фаза типа С<sup>1</sup>, в решетке которой появляются плоскости, свободные от анионных вакансий. Фрагмент структуры фазы типа С (рис. 4) показывает расположение атомов упорядоченных анионных вакансий в связке с катионами индия в плоскости (001) и в направлении [001].

При нагреве расстояния катион – анионная вакансия увеличиваются в направлении [001] и анионные вакансии начинают смещаться в сторону тетраэдрических пустот (интервал 25–550 °С). При 550 °С анионные вакансии сдвигаются в сторону тетраэдрических пустот по типу разворота, так как связь катион – анионная вакансия сохраняется, а кислород смещается в сторону

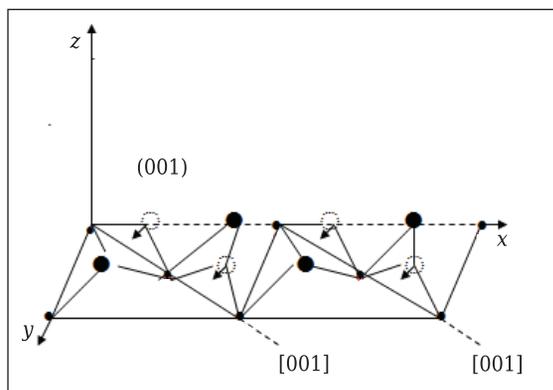


Рис. 4. Фрагмент структуры упорядоченной фазы типа С, показывающий расположение атомов индия, кислорода и упорядоченных анионных вакансий: • — атом индия; ● — атом кислорода; ○ — анионная вакансия

анионной вакансии. Возникают плоскости, свободные от анионных вакансий. Такой механизм смещения анионных вакансий приводит к появлению рентгеновских линий одинаковой интенсивности двух фаз типов С и С<sup>1</sup> в интервале 550–700 °С (см. рис. 1–3). При 700 °С интенсивность линий и параметр решетки упорядоченной фазы уменьшаются, сближаются с фазой типа С<sup>1</sup> и полностью исчезают при 800 °С — фазовый переход второго рода. Однофазная область неупорядоченной фазы типа С<sup>1</sup> существует в интервале 800–1100 °С. Этот процесс обратим при охлаждении образца оксида индия ниже 550 °С. Связь катион – анионная вакансия начинает сокращаться и вытягивать анионные вакансии из тетраэдрических пустот обратно в исходное положение. Фазовые превращения первого и второго рода в оксиде индия полиморфные.

Разрыв непрерывной функции для упорядоченной фазы типа С есть предел температуры, при которой наблюдается скачок ее параметра решетки при 550 °С — фазовый переход первого рода:

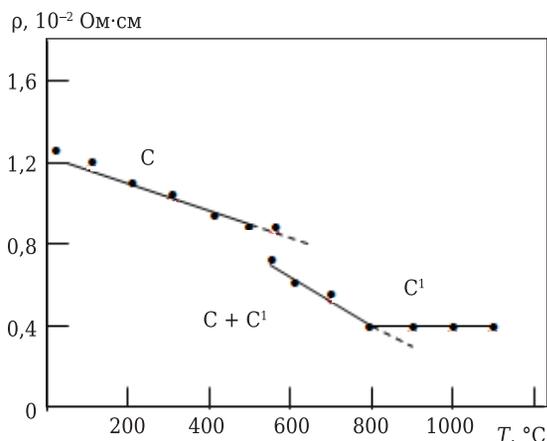


Рис. 5. Зависимость электросопротивления ρ фаз оксида индия при нагреве в интервале 25–1100 °С на воздухе: С — упорядоченная фаза; С<sup>1</sup> — неупорядоченная фаза

$$\lim_{t \rightarrow 550 \text{ °C}} f(C) \rightarrow \lim_{t \rightarrow 800 \text{ °C}} f(C + C^1) \rightarrow \lim_{t \rightarrow 1100 \text{ °C}} f(C^1). \quad (1)$$

Переход С → С<sup>1</sup> в двухфазной области относится к фазовому переходу второго рода, предел этого перехода — температура 800 °С. При этой температуре параметры указанных фаз совпадают. Предел существования неупорядоченной фазы типа С<sup>1</sup> есть температура 1100 °С, при которой нет потери кислорода решеткой оксида индия.

Энергию φ фазового перехода С → С<sup>1</sup> можно оценить для двух состояний твердого тела при разных температурах с помощью относительной вероятности [16, 17] по формуле

$$\varphi = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} k \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad (2)$$

где V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> — объем элементарной ячейки оксида индия при разных температурах.

Энергия термического расширения упорядоченной фазы С, определенная в интервале 25–550 °С, равна 1,48 эВ, энергия неупорядоченной фазы С<sup>1</sup> в интервале 550–1100 °С равна 1,24 эВ. Разница этих двух энергий составляет энергию фазового перехода С → С<sup>1</sup>, равную 0,24 эВ, при 550 °С — энергию смещения анионных вакансий в междоузлия. Постепенный переход упорядоченной фазы в неупорядоченную сопровождается перераспределением интенсивности рентгеновских линий и сближением их при 800 °С — фазовый переход второго рода, протекающий без затраты дополнительной энергии.

При наложении электрического поля E уменьшается электросопротивление образцов оксида индия в интервале 25–550 °С в однофазной области упорядоченной фазы типа С. При 550 °С происходит уменьшение электросопротивления образцов по типу скачка, что указывает на наличие фазового превращения первого рода. Дальнейшее уменьшение электросопротивления при повышении температуры до 800 °С соответствует двухфазной области смеси фаз типов С и С<sup>1</sup> и остается постоянным до 1100 °С — однофазная область типа С<sup>1</sup> (рис. 5).

При наложении электрического поля E на кристалл скорость дрейфа дефектов меняется в направлении поля. Высота потенциального барьера изменяется на величину [17], равную

$$\Delta\varphi = \pm \frac{1}{2} ZeEd \cdot 10^{11}, \quad (3)$$

где Ze — заряд анионной вакансии; d — расстояние между узлами решетки.

Вероятность W того, что за единицу времени ион перемещается в направлении поля, равна

$$W = \nu \cdot \exp\left(-\frac{\varphi_0 \pm ZeEd \cdot 10^{11}}{kT\varphi}\right), \quad (4)$$

где ν — частота колебаний атомов решетки; φ<sub>0</sub> — начальная разность потенциала между сосед-

ними узлами решетки. Вероятность движения носителей заряда в интервале 25–550 °С, определенная аналитически по формуле (4) и с помощью геометрической вероятности (см. рис. 3), совпадает и равна  $W = 0,73$ .

Средняя скорость  $v$  дрейфа носителя заряда равна

$$v \approx v \frac{ZeEd^2}{kT} \cdot \exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right) \approx \frac{Zed^2WE}{kT} \approx \mu E \approx \sqrt{\frac{K}{\rho}}, \quad (5)$$

где  $\varphi$  — энергия проводимости зарядов;  $K$  — модуль нормальной упругости среды, в которой движутся носители заряда;  $\rho$  — плотность среды.

Проводимость, обусловленная рассматриваемым механизмом, пропорциональна числу дефектов — анионных вакансий в единице объема, которые являются элементами структуры и движутся с подвижностью, равной  $\mu$ :

$$\mu = \frac{v}{E}. \quad (6)$$

По формулам (5) и (6) из скорости движения анионных вакансий определяем модуль нормальной упругости:  $K = 131,62$  ГПа. Коэффициент Пуассона находим как отношение поперечного уменьшения решетки при 550 °С к продольному растяжению:  $\nu = 0,156$ . Макронапряжение растяжения  $\sigma$  упорядоченной структуры типа С при нагреве находим по формуле

$$\sigma = K \cdot \nu \cdot \varepsilon_1, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_1$  — деформация растяжения решетки при нагреве в интервале 25–550 °С,  $\varepsilon_1 = \Delta V/V$ .

Напряжение растяжения для фазы типа С упорядоченной структуры  $\sigma = 92$  МПа, для фазы типа С<sup>1</sup> неупорядоченной структуры  $\sigma = 83$  МПа, модуль сдвига  $G = 12,86$  ГПа.

В интервале 25–550 °С существует упорядоченная фаза типа С. Наклон прямой на этом интервале температур (см. рис. 5) соответствует ионному типу проводимости. В структуре типа С содержится 25 % анионных вакансий, которые являются элементами структуры, и смещение анионных вакансий в тетраэдрические пустоты приводит к появлению неупорядоченной фазы типа С<sup>1</sup>. В интервале 550–800 °С существует смесь двух фаз С и С<sup>1</sup>, наклон прямой меняется, что указывает на появление другого механизма проводимости. В структуре появляются плоскости, которые не содержат анионных вакансий; в таких плоскостях наблюдается электронная проводимость. Свободные электроны появляются в зоне проводимости с валентной зоны кислорода и 4d-состояния индия. Смешанная проводимость осуществляется смесью анионных вакансий и электронов по формуле

$$1/\rho_2 = [1/\rho_0 \cdot \exp(-\varphi/kT)] + 1/\rho_3 = [1/\rho_0 \cdot \exp(-eEd \cdot 10^{11})/\varepsilon]/kT, \quad (8)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная.

Исследуемые механизмы проводимости свободных носителей заряда в оксиде индия зависят от температуры (зависимости для каждого механизма прямолинейные с разными наклонами и разной длиной) и подчиняются распределению Больцмана.

Энергию ионной проводимости  $\varphi$  в интервале 25–550 °С образцов оксида индия можно определить по следующей зависимости:

$$\varphi = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} k \cdot \ln \frac{1/\rho_1}{1/\rho_2}, \quad (9)$$

откуда  $\varphi_1 = 1,44$  эВ.

В интервале 550–800 °С происходит постепенный переход ионной проводимости в электронную, что связано с фазовым переходом С → С<sup>1</sup> второго рода. Проводимость оксида индия в двухфазной области увеличивается с ростом температуры, и ее величину можно определить как сумму ионной и электронной проводимости. В смешанной области в интервале ( $T_2 = 550$  °С) – ( $T_3 = 800$  °С) в зависимости от температуры вероятность ионной проводимости уменьшается от 1 до 0, а вероятность электронной проводимости увеличивается от 0 до 1, что приводит к росту проводимости свободных носителей заряда:

$$W = [1/\rho_0 \cdot \exp(-\varphi_2/kT_2)]/[1/\rho_0 \cdot \exp(-\varphi_2/kT_3)] = (1/\rho_2)/(1/\rho_3) = 1, \quad (10)$$

где  $\varphi_2$  — энергия проводимости в двухфазной области, которую определяем по формуле

$$\varphi_2 = \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2} k \cdot \ln \frac{1/\rho_2}{1/\rho_3}. \quad (11)$$

По формуле (11) в интервале 550–800 °С получаем  $\varphi_2 = 1,20$  эВ — энергию электронной проводимости, которая остается постоянной в интервале 800–1100 °С. Энергию перехода упорядоченной фазы типа С в неупорядоченную типа С<sup>1</sup> можно определить как разницу энергии анионной и электронной проводимости. Энергия перехода равна 0,24 эВ и совпадает с энергией скачка при термическом расширении оксида индия. Обнаруженные фазовые превращения и изменения механизмов проводимости в условиях сохранения химического состава оксида индия протекают аналогично с фазовыми превращениями и изменениями механизмов проводимости в структурных аналогах оксидов иттрия и скандия при температурах сохранения химического состава оксидов [18, 19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При термическом и электрическом воздействии в условиях сохранения химического состава оксида индия в интервале 25–1100 °С обнаружены фазовые превращения упорядоченной фазы типа С в неупорядоченную фазу типа С<sup>1</sup> при 550 °С — превращение первого рода. Это фазовое превра-

щение сопровождается уменьшением параметра кристаллической решетки, изменением механизмов проводимости свободных носителей заряда от ионной проводимости для фазы типа С в интервале 25–550 °С к смешанной (С + С<sup>1</sup>) в интервале 550–800 °С. Фазовое превращение второго рода (С → С<sup>1</sup>) протекает в результате сближения параметров решеток фаз типов С и С<sup>1</sup> без затраты энергии, с переходом в электронную проводимость. Неупорядоченная фаза типа С<sup>1</sup> с электронной проводимостью в интервале 800–1100 °С

сохраняется. Аналитическим и графическим методами определены размеры радиусов катиона индия, кислорода и анионной вакансии и обнаружено совпадение размеров радиуса кислорода и радиуса анионной вакансии. Фрагмент структуры атомов кубической фазы типа С в оксиде индия при нагреве и наложение электрического поля на воздухе позволили понять механизм перехода анионной проводимости в электронную. По экспериментальным данным рассчитаны механические свойства оксида индия.

### Библиографический список

1. **Fan, John C. C.** Properties of Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by RF-sputtering / *John C. C. Fan, Frank J. Bachner* // *J. Electrochem. Soc. : Solid state science and technology*. — 1975. — Vol. 122, № 12. — P. 1719–1725.
2. **Соловьева, А. Е.** Особенности взаимодействия оксида индия с SnO / *А. Е. Соловьева, В. А. Жданов* // Неорганические материалы. Изв. АН СССР. — 1985. — Т. 21, № 6. — С. 957–960.
3. **Bates, Lambert J.** Electrical conductivity, seebeck coefficient and structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> / *J. Lambert Bates, Curtis W. Griffin, David D. Marchant, Jonn E. Garnier* // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1986. — Vol. 65, № 4. — P. 673–678.
4. **Плоткин, С. С.** Электрические свойства керамики, содержащей ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / *С. С. Плоткин, В. Е. Плющев, И. А. Роздин* // Неорганические материалы. Изв. АН СССР. — 1973. — Т. 11, № 9. — С. 1709–1710.
5. **Пасынков, В. В.** Полупроводниковые приборы / *В. В. Плотников, Л. К. Чиркин*. — М. : Высшая школа, 1987. — 479 с.
6. **Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / *В. Я. Шевченко, С. М. Баринев*. — М. : Наука, 1993. — 185 с.
7. **Громов, В. Ф.** Сенсорные свойства наноструктурированных систем на основе оксида индия, содержащих Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или ZrO<sub>2</sub> / *В. Ф. Громов, Г. Н. Герасимов, Т. В. Большова* [и др.] // *Журнал химической физики*. — 2018. — Т. 37, № 1. — С. 76–82.
8. **Rout, C. S.** Sensors for the nitrogen oxide NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> nano wires / *C. S. Rout, K. Ganesh, J. A. Govindara, C. N. Rao* // *Apple Phys.* — 2006. — Vol. 85. — P. 241–246.
9. **Соловьева, А. Е.** Свойства поликристаллического оксида индия на воздухе и в вакууме / *А. Е. Соловьева, В. А. Жданов, В. Л. Марков, Р. Р. Швангирадзе* // Неорганические материалы. Изв. АН СССР. — 1982. — Т. 18, № 5. — С. 825–828.
10. **Соловьева, А. Е.** Образование шнура проводимости и пробы в поликристаллическом оксиде индия / *А. Е. Соловьева* // *Физика и техника полупроводников*. — 1992. — Т. 26, № 3. — С. 408–412.
11. **Sasaki, K.** Electronic conductivity in Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in solid solution with ZrO<sub>2</sub> / *K. Sasaki, H. P. Seifert, L. J. Gauckler* // *J. Electrochem. Soc.* — 1994. — Vol. 141, № 10. — P. 275–2768.
12. **Попов, В. П.** Электропроводность и термодинамика восстановления оксида индия и твердых растворов на его основе / *В. П. Попов, Л. В. Морозова* // *Журнал неорганической химии*. — 1995. — Т. 40, № 1. — С. 37–41.
13. **Сухаревский, Б. Я.** Твердые растворы замещения-введения-вычитания в координационных кристаллах / *Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, А. Е. Соловьева* // АН СССР. Кристаллография. — 1980. — Т. 25, вып. 4. — С. 755–764.
14. **Соловьева, А. Е.** Образование оксидов кубической модификации с ОЦК-решеткой типа С в поликристаллических диоксидах гафния, циркония и церия при нагреве / *А. Е. Соловьева* // *Новые огнеупоры*. — 2021. — № 3. — С. 48–58.
15. **Самсонов, Г. В.** Физико-химические свойства окислов / *Г. В. Самсонов*. — М. : Металлургия, 1978. — 471 с.
16. **Уэрт, Ч.** Физика твердого тела / *Ч. Уэрт, Р. Томсон*. — М. : Мир, 1969. — 190 с.
17. **Постников, В. С.** Физика и химия твердого состояния / *В. С. Постников*. — М. : Металлургия, 1978. — 544 с.
18. **Solovyeva, A. E.** Modeling of the mechanism of influence of the defect structure in a polycrystalline scandium oxide on the properties of the thermal and electrical effects in vacuum / *A. E. Solovyeva* // *Nonmaterials: Application and Properties*. — 2013. — Vol. 2, № 4. — 04NAESP 16 (4 pp).
19. **Соловьева, А. Е.** Изучение кристаллической структуры и электрофизических свойств поликристаллического оксида иттрия при нагреве в вакууме / *А. Е. Соловьева* // *Успехи прикладной физики*. — 2019. — Т. 7, № 2. — С. 177–187. ■

Получено 10.06.21  
© А. Е. Соловьева, 2021 г.

УДК 666.76.001.8

## **ОГНЕУПОРНАЯ ОТРАСЛЬ В 2020 г., ТЕНДЕНЦИИ ЕЕ РАЗВИТИЯ. Часть 1**

Рассмотрено состояние рынка огнеупоров в России и мире к концу 2020 г., развитие старых и усиление новых тенденций в технологии применения огнеупорных материалов в футеровке агрегатов в сталеплавильном производстве. Показано влияние выбора технологии и качества применяемых огнеупоров, практики использования футеровки и ухода за ней на снижение удельного расхода огнеупоров, расширение роли неформованных огнеупорных материалов и снижение удельных затрат и расходов на огнеупоры.

**Ключевые слова:** футеровка агрегатов, удельный расход, неформованные огнеупорные материалы.

### **ВВЕДЕНИЕ**

**Д**о 70 % огнеупорных материалов, как известно, потребляется черной металлургией, где, в свою очередь, их основная доля приходится на сталеплавильное производство. Производство стали в мире существенно сократилось в первом полугодии 2020 г. вследствие пандемии Covid-19 и достигло в 2020 г. 1864 млн т, потеряв 0,9 % в сравнении с 2019 г. (табл. 1).

Пандемия в совокупности с протекционистскими мерами ряда государств в отношении российского металла привела к снижению в 2019 г. экспорта в сравнении с 2018 г. в натуральном выражении в ЕС на 11 %, в США на 40 %. Аналогичные проблемы остались и в 2020 г. Однако, в 2020 г. рост внутреннего потребления металла в России на 3,1 % и экспорта на другие рынки положительно сказался на объемах производства стали. Согласно консенсус-прогнозу, озвученному в презентации ассоциации «Русская сталь», в 2021 г. ожидается рост производства стали на 4–5 %.

Продолжается техническое перевооружение на металлургических предприятиях России: анонсируется расширение производства горячебрикетированного железа, ввод в эксплуатацию новых агрегатов ковш-печь, реконструкция сталеплавильных агрегатов как ДСП, так и конвертеров. Ожидается ввод в 2021 г. новой ДСП в ПАО «Северсталь». Решается вопрос

**Таблица 1. Изменение объема выплавки стали в 2020 г. в сравнении с 2019 г. (<https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook.html>)**

| Производитель стали  | Объем производства в 2020 г., млн т | Прирост (падение производства) в 2020 г. к 2019 г., % |
|----------------------|-------------------------------------|---|
| В мире               | 1864                                | -0,9  |
| Китай                | 1053                                | +5,2  |
| Индия                | 99,6                                | -10,6   |
| Япония               | 83,2                                | -16,2   |
| Южная Корея          | 67,1                                | -6,0  |
| Евросоюз,            | 138,8                               | -11,8   |
| в том числе Германия | 35,7                                | -10,0   |
| Россия               | 73,4*                               | +2,6  |
| Украина              | 20,6                                | -1,1  |
| США                  | 72,7                                | -17,2   |
| Иран                 | 29                                  | +13,4   |
| Турция               | 35,8                                | +6,0  |

\* По данным издания «Металл экспресс», в 2020 г. в России произведено 71,6 млн т стали.

о строительстве еще одного вакууматора в конвертерном цехе ПАО ММК. Ожидается ввод новой ДСП № 5 в ПАО ОЭМК мощностью 1,2 млн т стали с общим приростом выплавки стали по комбинату 400 тыс. т. ООО «Южсталь» на мощностях Сулинского металлургического завода в 2022 г. развернет производство до 720 тыс. т стали в год. В 2025 г. в эксплуатацию будет введен электрометаллургический комплекс в Нижегородской области ООО «Эколант» с объемом производства 1,8 млн т стали повышенного качества. Сталь будет производиться из горячехвосстановленного железа, получаемого из железной руды с использованием природного газа (бездоменный процесс). Реализуемая технология позволяет в три раза снизить выбросы парниковых газов (CO<sub>2</sub>) в атмосферу и полностью



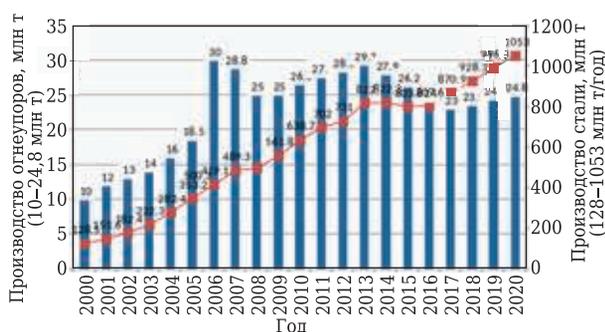
Л. М. Аксельрод  
E-mail: akselrodlev@vgh-ag.ru

соответствует общемировой тенденции снижения углеродного следа в промышленности.

Лидером в производстве стали и огнеупоров, включая сырье для производства огнеупоров, в мире уверенно остается и, очевидно, навсегда Китай, поэтому и внимание к тенденциям в металлургии в этом государстве особенное. В 2020 г. в КНР произведено 1,053 млрд т стали с приростом в сравнении с 2019 г. 5,2 %, несмотря на существенное отставание в первом полугодии. Динамика производства стали, основного потребителя огнеупоров, и производства огнеупоров в Китае с начала XXI в. показана на рис. 1.

В других отраслях — потребителях огнеупорных материалов в Китае также имел место прирост объемов производства в 2020 г. Производство цемента в Китае составило в январе–феврале 2018 г. 222,563 млн т, в тот же период 2019 г. — 211,806 млн т, в период карантинных мер в те же два месяца 2020 г. — только 149,825 млн т. По результатам за 2020 г. производство цемента достигло 2,3 млрд т, незначительно превысив результат 2019 г. В России производство цемента в 2018, 2019 и в 2020 гг. составило 53,7, 57,7 и 56,0 млн т соответственно.

В первом квартале 2021 г. крупнейшие потребители огнеупоров в Китае значительно нарастили производство продукции (табл. 2). Та-



**Рис. 1.** Динамика производства стали и огнеупоров в Китае в 2000–2020 гг., млн т (по материалам Refractories Window)

**Таблица 2. Производство продукции в отраслях основных потребителей огнеупорных материалов в Китае в январе–марте 2021 г.\***

| Продукция                        | Объем производства | Изменение объема производства (январь–март 2021 г. / январь–март 2020 г., %) |
|----------------------------------|--------------------|--|
| Чугун, млн т                     | 221,0              | +8   |
| Сталь, млн т                     | 271,0              | +15,6  |
| Цемент, млн т                    | 439,1              | +47,3  |
| Ферросплавы, тыс. т              | 7021               | +4,7   |
| Алюминий (электролитич.), тыс. т | 9758               | +8,8   |
| Медь (электролитич.), тыс. т     | 2487               | +15,2  |
| Свинец, тыс. т                   | 1740               | +29,1  |
| Цинк, тыс. т                     | 1628               | +6,3   |

\* По материалам Refractories Window, 2021, vol. 160.

кой интенсивный рост производства в основных отраслях потребителей огнеупоров не может не сказаться на обеспечении огнеупорами и экспортных поставок. Однако в реальности и сырья хватает, и производственные мощности обеспечивают выполнение заказов. При этом практически в течение года наблюдаются проблемы с транспортировкой огнеупорных материалов за пределы КНР, несмотря на принимаемые меры.

Производство огнеупорных материалов в Китае, включая производство соответствующих сырьевых материалов, с 2012 г. постоянно снижалось по мере интенсивного сокращения удельного расхода огнеупоров в черной металлургии, несмотря на постоянный рост производства в отраслях, потребляющих огнеупорные материалы. За последние пятнадцать лет в Китае осуществлено интенсивное техническое перевооружение огнеупорной отрасли, построены новые предприятия. По мнению ACRI (Китайской ассоциации производителей огнеупоров), не менее пяти китайских фирм входят в десятку крупнейших производителей огнеупоров в мире. Процесс укрупнения производителей огнеупоров в КНР продолжается под управлением государства. Освоены новые технологические процессы, что позволило расширить производство и экспорт качественных сырьевых, формованных и неформованных огнеупорных материалов. В 2020 г. производство огнеупоров в Китае, по данным ACRI, составило 24,8 млн т, при этом в последние годы сохраняется соотношение производства формованных и неформованных огнеупоров с некоторым приростом производства теплоизоляционных материалов.

По данным Roskill Information service Ltd [1], несмотря на прогнозируемый рост объемов производства стали, цемента и т. д., производство огнеупоров в мире будет снижаться на 0,4 % в период с 2018 по 2023 г., а с 2023 по 2024 г. — на 0,1 %. Вопрос цен на огнеупорные материалы мало предсказуем, по мнению специалистов этой организации. По мнению авторов статьи, создание новых технологических процессов у потребителей огнеупоров с более жесткими условиями эксплуатации, требующих более качественных огнеупоров, использования огнеупорных материалов и технологий, препятствующих загрязнению металла, вызовет необходимость разработки новых, совершенствования существующих огнеупоров и, очевидно, рост цен.

**Снижение удельного расхода огнеупоров в металлургии. Переход к учету удельных затрат на огнеупоры и к ТСО (совокупная стоимость владения)**

Металлургия ЕС, Японии, США, в большей мере и России, уже вышла на удельный расход огнеупоров 8–10 кг/т стали для конвертерного производства и до 7–9 кг/т стали в электроста-

леплавильном производстве. В Китае преобладает конвертерное производство и по-прежнему более высокий удельный расход огнеупоров — 13–15 кг/т стали. В период 2008–2014 гг. в Китае снижение удельного расхода огнеупоров составило 3–4 кг/т стали и достигло 20 кг/т стали. В 2014–2020 гг. в Китае имело место снижение удельного расхода огнеупоров на 5 кг/т стали и достигло 13–15 кг/т стали.

Перед металлургической отраслью Китая поставлена задача достичь удельного расхода 8 кг/т стали для крупномасштабных конвертерных производств и электросталеплавильного производства и 9–10 кг/т стали для остальных конвертерных производств. Залог выполнения поставленной задачи — продолжающееся на протяжении ряда лет интенсивное техническое перевооружение на действующих металлургических предприятиях: ввод в эксплуатацию абсолютно новых производств и демонтаж устаревших, более затратных мощностей, в том числе с высоким удельным расходом огнеупоров. За 2019 г. в эксплуатацию введены новые мощности на 38,2 млн т чугуна и 50,2 млн т стали, в том числе 15 млн т в электросталеплавильном производстве; в 2020 г. предполагалось введение в эксплуатацию новых или обновленных мощностей на 78,2–92,7 млн т стали (по разным источникам). За счет обновления оборудования и технологии на ряде предприятий на тех же номинальных мощностях прирост производства может составить 10–20 %. Естественно, интенсивность замены мощностей будет снижаться [2].

С удвоением объема производства стали с 2007 г. объем потребляемых огнеупоров в сталеплавильном производстве Китая (к 2021 г.) остался практически прежним (см. рис. 1). Именно в этот период на территории КНР созданы совместные предприятия с использованием технологий ведущих мировых фирм: RHI (Австрия), Posco (Южная Корея), Krosaki (Япония), Maierton (Великобритания), ООО «Группа Магнезит» (в 2003 г.), ОАО «Динур» и АО БКО. Выполнение программы снижения удельного расхода огнеупоров даст, при сегодняшнем производстве стали, снижение потребления огнеупорных материалов в черной металлургии до 5 млн т в ближайшие пять лет. При этом что на сегодня, например, в резерве до 50 % мощностей по плавке периклаза.

Дальнейший рост производства стали маловероятен, эксперты говорят о постепенном снижении выплавки стали под давлением экологических ограничений. При этом увеличится производство огнеупорных материалов с большой прибавленной стоимостью, обеспечивающих производство металла более высокого качества, в том числе безуглеродистых огнеупоров и соответствующих материалов для ухода за футеровкой и увеличения межремонтного цикла эксплуатации агрегатов. Для решения энергетиче-

ских проблем и снижения выброса CO<sub>2</sub> особое внимание уделяется продукции с пониженной теплопроводностью (не только в металлургии), технологиям производства и эффективного использования теплоизоляционных материалов.

В России процесс интенсивного снижения удельного расхода огнеупоров в основном завершен. Это также результат технического перевооружения отрасли, более эффективного использования огнеупоров. В 1990 г. при производстве 153,9 млн т стали в России удельный расход огнеупоров в сталеплавильном производстве составлял 23,5 кг/т стали (общий расход около 35 кг/т стали), в 2011 г. 15–15,5 кг/т стали, а к настоящему времени достиг 8–11 кг/т стали. На многих предприятиях процесс снижения удельного расхода огнеупоров продолжается по мере совершенствования схемы футеровки и технологий ухода за ней, применяются новые огнеупорные материалы. Разливка стали плавка на плавку на сортовых МНЛЗ сериями по 80–120 плавков стала нормой. Например, на ООО «НЛМК-Калуга», процесс сопровождается снижением удельного расхода огнеупоров [3]. К сегодняшнему дню установлен рекорд: 270 плавков, разлитых плавка на плавку. Стойкость сталеразливочных ковшей на многих предприятиях достигла 85–100 плавков, а на ряде предприятий превысила 140 плавков. Использование огнеупорного бетона в футеровке сталеразливочных ковшей также способствует снижению удельного расхода огнеупорных материалов [4]. Стойкость подины и стен ДСП на некоторых предприятиях давно достигла 1000 плавков и к сегодняшнему дню на ряде предприятий превысила 2000 плавков. Переход от применения спеченных периклазовых порошков к использованию специальных масс основного состава способствует увеличению стойкости футеровки, а также увеличению производительности ДСП [5].

Совокупность мероприятий, направленных на повышение стойкости огнеупоров в промежуточных ковшах МНЛЗ, переход к использованию огнеупорных бетонов в футеровке дна и стен сталеразливочного ковша при стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров в шлаковом поясе 100 плавков, высокая стойкость огнеупорной футеровки ДСП позволили значительно снизить расход огнеупоров в сталеплавильном переделе ООО «НЛМК-Калуга». Удельный расход огнеупоров на этом предприятии достиг 4,04 кг/т годной стали [6].

Несмотря на то, что в себестоимости стали прямые затраты на огнеупоры составляют всего 2–3 %, металлурги постоянно стремятся к снижению затрат на огнеупорные материалы, но с сохранением надежности и гарантий стойкости футеровки. Обычно речь идет об удельных расходах огнеупоров на 1 т стали, хотя удельные затраты на огнеупоры на 1 т стали — более значимый показатель и обычно именно это учитывают при выборе поставщика огнеупорных материалов.

Более интересны потребителям огнеупоров должны быть интегрированные показатели, учитывающие весь комплекс затрат, убытков и прибыли, связанных с использованием огнеупорных материалов. Речь идет об учете суммы прямых эксплуатационных и косвенных затрат, которые несет владелец огнеупорной футеровки теплового агрегата за период ее жизненного цикла, с учетом потерь производства от простоев, в том числе при холодных и горячих ремонтах, для операции контроля за состоянием футеровки и увеличения производства стали при увеличении межремонтного цикла (TCO-Total cost of Ownership — совокупная стоимость владения). Экономические аспекты применения огнеупоров, требующие учета, описаны ниже.

**Затраты:**

- приобретение, доставка, хранение, таможенное оформление, паспортизация, подача огнеупоров в цех, выполнение футеровочных работ, сушка и разогрев футеровки, холодные и горячие ремонты, приобретение, содержание и эксплуатация соответствующего оборудования (бетоносмесители, торкрет-машины, стенды сушки и разогрева и т. д.);
- организация ломки футеровки при холодных и капитальных ремонтах с содержанием соответствующего оборудования, удаление и утилизация отработанной футеровки.

**Покрывтие убытков:**

- от плановых простоев производства в периоды ремонтов, а также от сверхплановых и аварийных простоев;
- от негативного влияния на качество металла;
- от неэффективной конструкции футеровки, влияющей, например, на перерасход топлива, способствующей избыточным выбросам CO<sub>2</sub> в технологической производственной цепочке;
- на организацию мониторинга службы футеровки, включая приобретение и эксплуатацию оборудования, например 3D-лазерного сканера, и организацию контроля параметров и режимов эксплуатации футеровки;
- на обеспечение безопасности при выполнении работ и компенсацию ущерба здоровью персонала.

**Прибыль:**

- от увеличения времени эксплуатации агрегатов, эффективности производственных процессов, емкости металлургических агрегатов и т. д., от увеличения выхода годной продукции.

Очевидно, что сбой в стойкости одного агрегата по вине огнеупоров несет искажение производственной программы по всей технологической цепочке, и это тоже нужно учитывать.

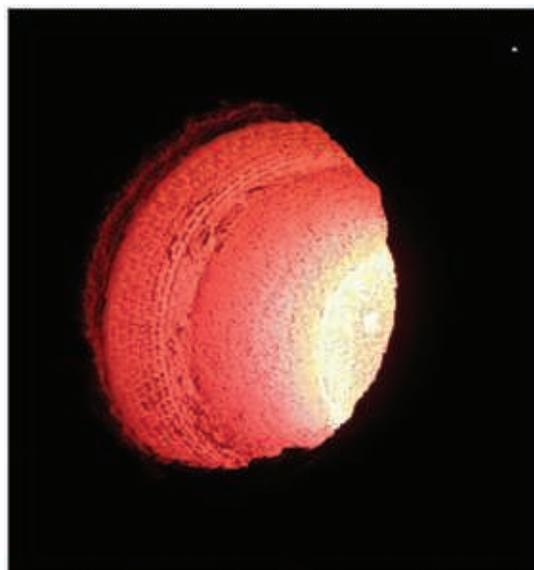
И все же сегодня приходится оценивать прогресс в использовании огнеупоров в металлургии через снижение удельного расхода огнеупоров.

## **Расширение применения неформованных огнеупоров для футеровки и для ухода за ней в период эксплуатации металлургического агрегата**

### **Использование огнеупорного бетона для футеровки дна и стен сталеразливочных ковшей**

Технология реализуется совместными усилиями металлургов и производителей огнеупорных бетонов, осуществляющих инжиниринговое обслуживание внедрения новой технологии (рис. 2). Производитель огнеупорных бетонов осуществляет при необходимости проектирование соответствующих производственных участков, поставку оборудования, обучение специалистов заказчика и участвует в выполнении ремонта футеровки по мере необходимости [7–11]. В России активно участвуют в реализации этой программы фирмы: RHI Magnesita (Австрия), VGH GmbH (Германия), ООО «Кералит» (Россия), Seven Refractories (Словения), Calderys (Франция) и др.

Важнейший вопрос технологии применения огнеупорных бетонов в сталеразливочных ковшах — организация процесса сушки и разогрева по заданному режиму. В России широко используются стенды сушки и разогрева фирмы Моресо (Германия), но есть и другие фирмы, предлагающие стенды, оснащенные системой дожигания органических газообразных выделений. Например, успешная на мировом рынке фирма MEFCON (Германия), сотрудничающая с фирмами PRIMETALS (Германия) и Arcelor Mittal (Великобритания) (рис. 3).



**Рис. 2.** Сталеразливочный ковш в эксплуатации: бетонная футеровка дна и стен и кирпичная в шлаковом поясе

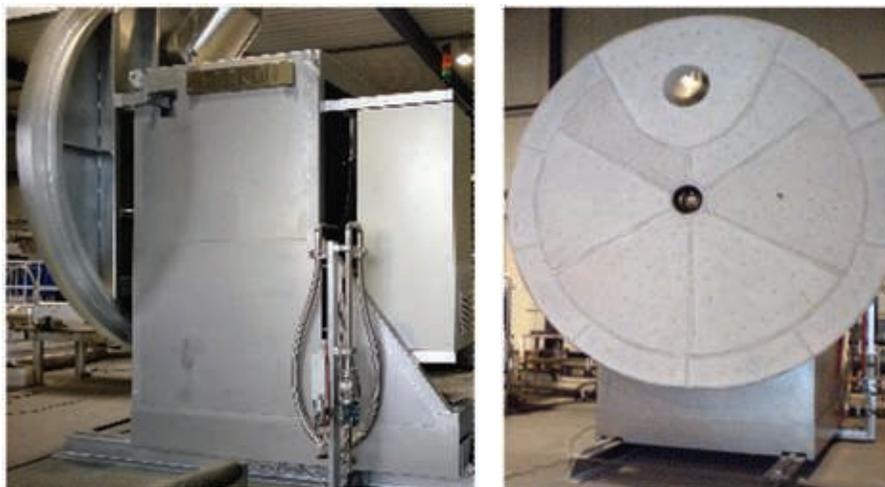


Рис. 3. Горизонтальный стенд сушки и разогрева сталеразливочного ковша фирмы MEFCON

**Совершенствование набивных масс для футеровки подины ДСП, а также материалов для поддержания в рабочем состоянии подины, откосов футеровки ДСП [5, 12–14]**

Применение набивных масс основного состава системы  $MgO-CaO-Fe_2O_3$  способствует увеличению стойкости, подины и масс на откосах ДСП, снижению времени на ремонтные операции и снижению удельного расхода набивных масс. В состав этих материалов входят ферриты магния и кальция, а также в ограниченном количестве силикаты, что позволяет регулировать объем жидкой фазы в огнеупорном материале. При изготовлении масс для подин и для заправки откосов важно наличие минимального количества  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . Такая масса спекается на глубину 150–250 мм, а шлак, проникая в верхний слой спекшейся части подины, участвует в формировании новых фаз с возникновением на определенной глубине барьера, препятствующего проникновению шлака на большую глубину. В технологии изготовления используются в качестве сырья магнезиты природного происхождения (альпийские и словацкие) или клинкер, синтезируемый в процессе обжига смесей в шахтных или вращающихся печах на огнеупорных предприятиях. Массово производится соответствующий клинкер в Китае, «Мартенит» (производства Группы «Магнезит») также изготавливается из синтетического клинкера заданного состава. Растущее применение в российской практике железа прямого восстановления и железорудных окатышей является дополнительным стимулом к использованию масс системы  $MgO-CaO-Fe_2O_3$ .

**Торкрет-массы для горячего ремонта футеровки сталеразливочных ковшей и стен ДСП [16–18]**

Использование этих масс касается стен в шлаковом и подшлаковом поясе, а также для бе-

тонного дна футеровки. Глиноземистые массы используют для ремонта гнездовых кирпичей (донных продувочных фурм и сталеразливочных стаканов) в сталеразливочных ковшах. Для горячего ремонта конвертеров и патрубков вакууматоров используют торкрет-массы и саморастекающиеся массы основного и глиноземистого составов для горячего ремонта футеровки конвертеров и горловины чугуновозных ковшей «торпедо».

**Увеличение стойкости футеровки сталеразливочных ковшей с применением технологии шоткретирования [19, 20]**

Технология успешно апробирована и внедряется на ряде металлургических предприятий России. Авторы приводят пример повышения стойкости сталеразливочного ковша в конвертерном цехе на 20 и более плавов. В то же время в мировой практике с той же целью используется технология превентивного торкретирования стен сталеразливочного ковша (в Китае, Европе и Индии) через определенное количество плавов с заменой при необходимости периклазоуглеродистых огнеупоров в шлаковом поясе, стойкость ковшей достигает 270 и более плавов [21].

**Использование технологий корректировки состава шлака для снижения его агрессивного воздействия на футеровку**

Высокомагнезиальные флюсы [22–24] по-прежнему актуальны для регулирования состава шлака в конвертерах, ДСП и сталеразливочных ковшах с целью корректировки разности между содержанием  $MgO$  в шлаке и его предельной растворимостью. Учитывая значительную объемную долю  $MgO$  в огнеупорной футеровке, с увеличением содержания  $MgO$  в

шлаке до известных пределов имеет место торможение износа. Глиноземсодержащие материалы [25, 26], используемые в качестве шлакообразующих материалов различного состава в сталеразливочных ковшах при внепечной обработке, играют важную роль в процессах повышения стойкости футеровки. Технологии регулирования фазового состава шлака используются в том числе с целью исключения процесса пылеобразования (формирования саморассыпающегося шлака), что апробировано на ряде предприятий [27, 28].

**Производство высокостойких формованных огнеупоров с более совершенной структурой и оригинальными свойствами**

Ожидается, что в течение прогнозируемого периода, несмотря на прирост в использовании неформованных материалов, на долю формованных огнеупоров будет приходиться наибольшая доля рынка огнеупоров в сталеплавильном переделе.

**Производство оксидоуглеродистых огнеупоров** опирается в основном на применение известных сырьевых материалов, высокий уровень автоматизации технологического процесса с контролем качества приготовления массы для формования изделий, сырьевых материалов и сырца. Контроль за термообработкой изделий в тепловых агрегатах с дожиганием отходящих газов для удаления вредных органических веществ в сочетании с механизацией процесса съема изделий с пресса, укладки изделий на печные вагонетки и съема изделий после печей, их упаковки в термоусадочную пленку также способствуют поступлению заказчику изделий надлежащего качества. Однако важны детали, позволяющие улучшить качество огнеупорного материала, и это ноу-хау каждой фирмы-изготовителя. Использование тщательно подобранного огнеупорного наполнителя оптимизированного фракционного состава и матрицы, подобранных количественно и качественно антиоксидантов для конкретных условий применения по зонам металлургических агрегатов, применение термопластичного связующего наряду с термореактивными синтетическими смолами и т. д. позволяют регулировать структуру огнеупорного изделия, его теплопроводность, ТКЛР и т. д. [29–31] с конечной задачей увеличить стойкость и срок службы оксидоуглеродистых огнеупоров.

**Применение эффективных нанокomпонентов в составе оксидоуглеродистых и иных видов огнеупоров** на протяжении последних 20 лет никак не выйдет за пределы экспериментов. При этом можно отметить

разнообразие предлагаемых идей для производства именно оксидоуглеродистых огнеупоров: применение антиоксидантов в наноформе, катализаторов процесса полимеризации, существенное снижение содержания графита — до 1–3 % и т. д. Изделия с нанокomпонентами характеризуются низким коэффициентом термического расширения, существенным снижением теплопроводности, ожидается и существенное повышение устойчивости к воздействию расплавов металла и шлака и т. д. [32–34]. В Индии осуществлен эксперимент по изготовлению и испытанию в промышленных условиях периклазоуглеродистых ковшевых изделий, допированных многостенными углеродистыми трубками. Испытания проведены в шлаковых поясах 300-т сталеразливочных ковшей. После 55 плавов износ участков с использованием опытных огнеупоров на 28 % меньше, чем на соседних участках футеровки того же шлакового пояса с изделиями, изготовленными по обычной технологии [35].

**Организационно-технологические способы снижения расхода огнеупоров**

**Изменение технологии производства продукции**

Радикальным шагом в мировой, в том числе и российской металлургии, стал уход от выплавки стали в мартенах, переход от разлива стали в изложницы к непрерывной разливке стали; в производстве цемента переход от мокрого способа производства цементного клинкера к сухому и т. д. Последние четыре мартена в Евросоюзе (завод Liberty Steel Group, Чехия, Острава) к 2023 г. будут заменены на две гибридные сталеплавильные печи. В России аналогичный по цели агрегат (минимизация использования металлического лома, вплоть до полного отказа от этого вида сырья) уже эксплуатируется в ПАО «Уральская сталь». До конца 2021 г. будет введен в эксплуатацию еще один гибридный сталеплавильный агрегат в ПАО «Северсталь». Переход к использованию затворов с многократным применением шибберных плит и стаканов-коллекторов на сталеразливочных ковшах в России еще не завершен.

**Создание в металлургическом агрегате щадящих условий для эксплуатации футеровки**

Вспенивание шлака в ДСП успешно экранирует излучение от электродов в процессе эксплуатации печи [36]. Раздув конечного шлака (с предварительным его обогащением оксидом магния при необходимости) в конвертере фор-

мирует гарнисаж на рабочей поверхности футеровки, предотвращая интенсивный контакт с расплавом стали и шлака [37]. Организация качественной отсечки шлака при сливе металла из конвертера способствует повышению стойкости футеровки сталеразливочного ковша. Эксплуатация вакууматора при условии максимального количества плавов, обрабатываемых в смену, является одним из факторов, гарантирующих достижение более высокой стойкости огнеупоров в нижнем строении вакууматора, включая патрубки. В то же время вакуумирование 1–3 плавов с длительными межплавочными периодами остывания футеровки создает термические напряжения в огнеупорной футеровке, что отрицательно сказывается на ее стойкости. Применение патрубков вакууматоров — цельных поликерамических изделий (рис. 4), изготавливаемых на огнеупорном предприятии под соответствующим контролем специалистов надлежащей квалификации способствует росту стойкости патрубков. Кроме того, устраняется необходимость футеровки патрубков на металлургическом предприятии



Рис. 4. Патрубок RH-вакууматора в сборе

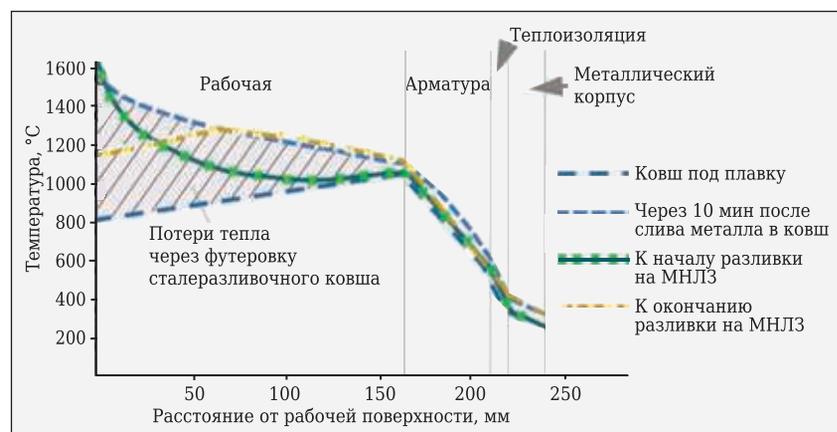


Рис. 5. Кривые распределения температуры в футеровке стен сталеразливочного ковша в разные периоды его эксплуатации

с организацией фактически огнеупорного производства.

Длительные межплавочные простои сталеразливочных ковшей, даже при их размещении на стенде для поддержания температуры футеровки, приводят к охлаждению не только рабочего слоя, но и последующих слоев футеровки. На рис. 5 показана схема изменения температуры в футеровке ковша при наполнении его металлом и после завершения разливки на МНЛЗ (в изложницы). При сливе следующей горячей плавки в охлажденный ковш неизменно возникают термические напряжения в футеровке, что способствует возникновению трещин, скалыванию пропитанного слоя с рабочей поверхности огнеупора, формированию износа футеровки типа «брусчатка». Поэтому чем выше оборачиваемость ковша, тем выше стойкость футеровки.

#### Использование инструментального контроля за состоянием футеровки в период эксплуатации металлургических агрегатов

Технология с использованием лазерного сканера [38] успешно используется на ряде металлургических предприятий в России с целью оценки состояния футеровки конвертеров, чугуновозных ковшей торпедо и сталеразливочных ковшей. Своевременное выявление участков повышенного износа позволяет выполнять операции по горячему ремонту на конкретных участках футеровки, избегая перерасхода ремонтного материала. Следует отметить, что, помимо обычно используемой системы LaCam фирмы Ferrotron (Германия), существует и иная технология. Технология фирмы Industrial Measuring Systems, Inc. (Канада) — система сканирования IMS 1800TX — позволяет осуществлять

съемку состояния футеровки агрегата: чугуновозный ковш торпедо, конвертер, ДСП, сталеразливочный ковш. Для сталеразливочного ковша в 3D-формате, например, помимо сканирования футеровки, можно оценить состояние дна в деталях, в том числе продувочной фурмы, гнездового блока и сталеразливочного стакана, геометрию засыпки стартовой смеси в канал стакана сталеразливочного ковша за короткое время (20–30 с) (рис. 6).

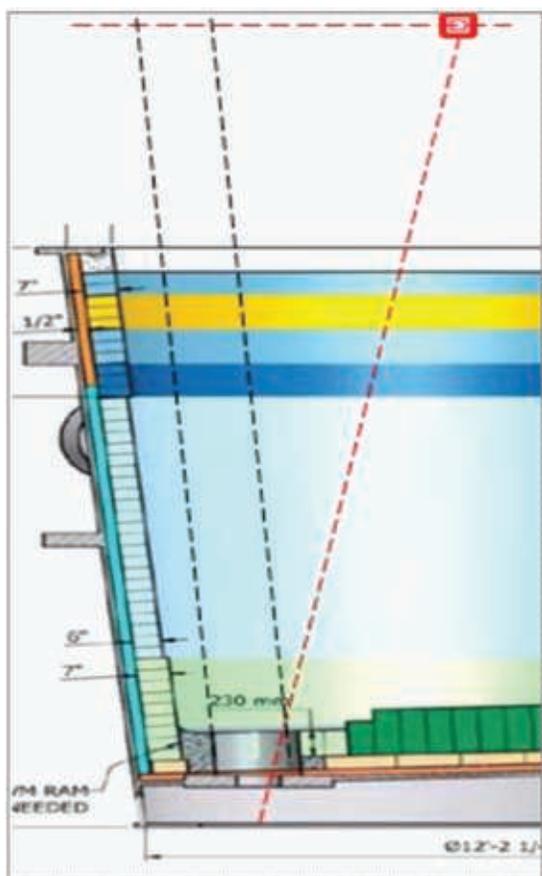


Рис. 6. Мобильная система IMS 1800TX Mobile. Схема сканирование состояния гнездового блока

### Оптимизация стойкости агрегатов для снижения удельных затрат

На рис. 7 показана простейшая схема, позволяющая реально сделать корректную оценку существенно сложнее. С этой целью осуществляется комплексная оценка всей футеровки, различных приемов ремонта и горячего ухода за рабочей футеровкой [20, 39–41]. Одновременно с увеличением стойкости увеличивается время на ремонтные операции, то есть имеют место не-

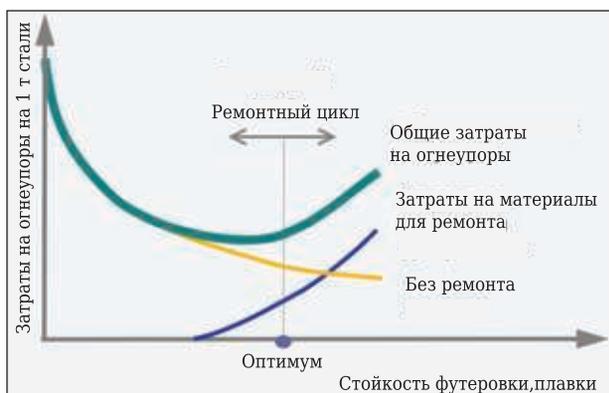


Рис. 7. Оптимизация затрат на огнеупоры в период эксплуатации металлургического агрегата

избежные потери производства металла; затраты на футеровку и ремонтные материалы также растут. Универсальных решений нет, требуется конкретная оценка с учетом всех значимых факторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тщательный подбор схем футеровки с усилением интенсивно изнашиваемых зон для создания равномерности разных участков футеровки, использование многостороннего подхода к решению задачи: взвешенный выбор огнеупорных материалов, контроль состояния футеровки в процессе ее эксплуатации в сочетании с технологиями ухода за футеровкой в этот период — комплексная инженеринговая задача, решение которой в сотрудничестве огнеупорщиков и металлургов позволяет оптимизировать затраты на огнеупорные материалы.

### Библиографический список

1. **Satterthwaite, K.** Refractory raw materials — current trends and prospects to 2024 / K. Satterthwaite // Unitecr 2019, Kyoto. — P. 700–703.
2. <https://www.metallinfo.ru/ru/news/110177>, просмотрен в сентябре 2020 г.
3. **Краснянский, М. В.** Разработка металлоприемников для промежуточного ковша, обеспечивающих непрерывную разливку сверхдлинными сериями / М. В. Краснянский, И. В. Егоров, А. Е. Орленко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 17–21.
4. **Аксельрод, Л. М.** Альтернативная футеровка сталеразливочных ковшей, технический и экономический аспект / Л. М. Аксельрод, В. Гартен // Сб. трудов XV Международного конгресса сталеплавателей и производителей металла. Тула, 2018. — С. 9–17.
5. **Клачков, А. А.** Передовые технологии эксплуатации футеровки электросталеплавильной печи на примере ДСП-135 ОАО «Северский трубный завод» / А. А. Клачков, А. В. Красильников, М. В. Зуев [и др.] // Бюл. «Черная металлургия». — 2013. — № 10. — С. 66–70.
6. Металл Эксперт. Рынок огнеупоров. — 2020. — № 11. — С. 12.
7. **Гартен, В.** Концепция модернизации участка подготовки сталеразливочных ковшей: внедрение и развитие эксплуатации монолитной футеровки, комплекс технологического оборудования / В. Гартен, А. Хохлов, В. Уссельманн, И. Фомина // Новые огнеупоры. — 2013. — № 4. — С. 34–39.
8. **Schnabel, M.** Spinel: in-situ versus preformed-clearing the myth / M. Schnabel, A. Buhr, C. Exenberder, K. Rampitsch // Refractories Worldforum. — 2010. — № 2. — P. 87–93.
9. **Аксельрод, Л. М.** Альтернативная футеровка сталеразливочных ковшей, технический и экономический аспекты / Л. М. Аксельрод, В. Гартен // Бюл. «Черная металлургия». — 2018. — № 12. — С. 72–80.
10. **Клаус, С.** Глобальные перспективы применения глиноземошпинельной футеровки в сталеразливочном ковше / С. Клаус, А. Бур, Дж. Даттон // Новые огнеупоры. — 2019. — № 5. — С. 69–73.

11. **Garten, V.** Introduction of a monolithic working lining of steel ladle / *V. Garten, I. Galenko, O. Ziganshina* [et al.] // *Interceram: Refractories Manual*. — 2019. — P. 26–29.
12. **Экштайн, В.** ANKERHART — 50 лет существования подовой массы для подин электропечей / *В. Экштайн, К.-М. Цеттль, Д. Ванпель* // *MetalRussia*. — 2013. — Ноябрь–декабрь. — С. 42–47.
13. **Головин, М. А.** Результаты применения неформованных огнеупорных материалов / *М. А. Головин, Л. М. Аксельрод, А. П. Лаптев* [и др.] // *Сталь*. — 2008. — № 9. — С. 29, 30.
14. **Ханна, А.** Современный процесс выплавки стали в электродуговых печах и усовершенствование концепций их футеровки / *А. Ханна, К.-М. Цеттль* // *Новые огнеупоры*. — 2018. — № 11. — С. 3–14.
15. **Firsbach, F.** Dolome based EAF repair material an alternative to magnesia based materials / *F. Firsbach, M. Nispel, G. Bruel* [et al.] // *63rd International Colloquium on Refractories proceedings, Aachen, 2020*. — P. 155–160.
16. **Wolf, C.** Gunning robots for the hot repair / *C. Wolf*. — *Proceedings of the United International Technical Conference on Refractories (UNITECR'07), 2007, Dresden, Germany*. — P. 329–332.
17. **Смирнов, А. Н.** Повышение стойкости сталеразливочных ковшей / *А. Н. Смирнов, Г. Г. Немсадзе, С. В. Куберский*. — Киев : Альфа-реклама, 2018. — 208 с.
18. **Pagliosa, C.** Self-leveling MgO–C refractory torcrete for hot repairs of oxygen converters and metallurgical ladles / *C. Pagliosa, A. Tofanelli, M. Auad* // *Unitecr-2007*. — С. 325–328.
19. **Кочергина, Л. Р.** Применение метода шоткретирования для восстановления рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей кислородно-конвертерного цеха ПАО ММК / *Л. Р. Кочергина, С. В. Шевченко, Б. А. Сарычев* // *Новые огнеупоры*. — 2020. — № 10. — С. 3–5.
20. **Coefti, G.** Steel ladle management: an integrated view of the chalallenges in resistance, everomental impact and economic issues / *G. Coefti, L. Folco* // *63rd International Colloquium on Refractories, 2020*. — P. 161–166.
21. **Lio, Y.** Improvement of the refractory lining life steel ladle / *Y. Lio, H. Tsukigase, S. Ito, M. Satoh* // *UNITECR 2019, Kioto*. — P. 759–762.
22. **Аксельрод, Л. М.** Повышение стойкости футеровки ДСП путем использования MgO–CaO флюса / *Л. М. Аксельрод, М. Б. Оржих, И. В. Кушнерев* // *Электрометаллургия*. — 2009. — № 11. — С. 9–13.
23. **Демидов, К. Н.** Высокомагнезиальные флюсы для сталеплавильного производства / *К. Н. Демидов, Т. В. Борисова, А. П. Возчиков* [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2013. — 280 с.
24. **Устинов, В. А.** Модель оценки эффективности использования высокомагнезиальных флюсов на примере корректировки состава шлака в сталеплавильном цехе / *В. А. Устинов, Л. М. Аксельрод, М. Б. Оржих* // *Сталь*. — 2011. — № 7. — С. 30–36.
25. **Шешуков, О. Ю.** Влияние фазового состава рафинировочного шлака на стойкость футеровки агрегата ковш-печь / *О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, М. А. Михеенков* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 3. — С. 95–102.
26. **Вермайер, К.** Влияние синтетических шлаков на срок службы огнеупора сталеразливочного ковша / *К. Вермайер, Э. Элорза-Рикар, Р. Жолли* [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2009. — № 1/2. — С. 30–35.
27. **Шешуков, О. Ю.** Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства / *О. Ю. Шешуков, М. А. Михеенков, И. В. Некрасов* [и др.]. — Нижний Тагил : НТИ УРФУ, 2017. — 207 с.
28. **Иваница, С. И.** Стабилизация шлаков внепечной обработки стали в условиях ООО «НЛМК-Калуга» / *С. И. Иваница, Л. М. Аксельрод, И. В. Кушнерев* [и др.] // *Сталь*. — 2018. — № 1. — С. 20–23.
29. **Аксельрод, Л. М.** Способы увеличения продолжительности срока службы периклазоуглеродистых изделий в футеровке сталеразливочных ковшей ОМЗ-Спецсталь / *Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, А. В. Заболотский* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 3. — С. 90–95.
30. **Кащеев, И. Д.** Оксидоуглеродистые огнеупоры / *И. Д. Кащеев*. — М. : Интернет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
31. **Вислогузова, Э. А.** Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров / *Э. А. Вислогузова, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной* // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 3. — С. 129–133.
32. **Аксельрод, Л. М.** Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / *Л. М. Аксельрод* // *Новые огнеупоры*. — 2011. — № 3. — С. 106–119.
33. **Ярушина, Т. В.** Влияние однослойных УНТ на свойства огнеупоров состава MgO–C с ультранизким содержанием углерода: огнеупоры нового поколения / *Т. В. Ярушина, М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин, В. Е. Мурадян* // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 5. — С. 61, 62.
34. **Yawei, L.** Carbon nanotubes application in carbon contining refractories / *L. Yawei, L. Ming* // *Refractories Worldforum*. — 2012. — № 4. — P. 38–43.
35. **Roy, I.** Development of improved quality magnesia carbon brick by incorporation of industrial grade functionalised multi-walled carbon nanotube / *I. Roy, D. Hander, B. Mishra* // *Interceram: Refractories Manual*. — 2017. — № 66. — P. 58–62.
36. **Luz, A. P.** Slag foaming: fundamentals, experimental evaluation and application in the steelmaking industry / *A. P. Luz, T. A. Avila, P. Bonadia* [et al.] // *Refractories Worldforum*. — 2011. — № 2. — P. 91–98.
37. **Калиш, Д.** Исследование физико-химических свойств шлака при его разбрызгивании на футеровку кислородного конвертера / *Д. Калиш, В. О. Синельников, К. Куглин* // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 3. — С. 78–83.
38. **Lamm, R.** Optimization of ladle refractory lining, gap and crack detection, lining surface temperature and sand-filling of the ladle-taphole by means of a 3D-laserprofile-measurement system that is immersed into hot ladle to evaluate the entere condition / *R. Lamm, S. Kirchhoff* // *UNITECR 2017, Proceedings 2017*. — P. 604–607. ■

Получено 05.10.2021

© Л. М. Аксельрод, В. Гартен, 2021 г.

# СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В ЖУРНАЛЕ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ» В 2021 г.

| Фамилии авторов и названия статей  | Номер<br>журнала | Стр. |
|--|------------------|------|
| МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (20–21 МАЯ 2021 г.). ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ.....  | 5                | 3    |
| <i>Общие вопросы</i>   |                  |      |
| <b>Беляков А. В., Церман С. И.</b> Влияние обрабатываемости хрупкого неметаллического материала на выбор оптимальной структуры алмазного инструмента.....  | 5                | 6    |
| <b>Беляков А. В., Церман С. И.</b> Металломатричные композиционные материалы в сегментах алмазных инструментов для интенсивной механической обработки хрупких неметаллов.....  | 5                | 7    |
| <b>Берсенева И. С., Вохмякова И. С., Брагин В. В.</b> Технологические возможности повышения стойкости футеровки при производстве железорудного сырья.....  | 5                | 7    |
| <b>Борзов А. Н.</b> Моделирование высоты слоя материала при переходе с ленточного на кольцевой конвейер.....   | 5                | 8    |
| <b>Глязлова И. Р., Солдатов А. И., Боровик С. И.</b> Связующее для углеродных композиционных материалов на основе терморасширенного графита.....   | 5                | 8    |
| <b>Гладких И. В.</b> Промышленные отходы как источник минерального техногенного сырья для производства алюмосиликатных материалов.....   | 5                | 9    |
| <b>Дацко И. А., Данилова Ю. В., Мухамадеев Н. Е.</b> Ресурсосберегающие технологии производства неформованных огнеупоров.....  | 5                | 10   |
| <b>Дзюзер В. Я.</b> Расчет структуры футеровки канала питателя стеклоформирующей машины.....   | 5                | 10   |
| <b>Дмитриев А. И., Григорьев А. С., Шилько Е. В., Андреев К.</b> Развитие формализма метода дискретных элементов для динамического анализа разрушения и прогнозирования состояния огнеупорных материалов при термомеханическом воздействии.....    | 5                | 11   |
| <b>Заболотский А. В., Хадыев В. Т., Мигашкин А. О., Турчин М. Ю.</b> О характере разрушения огнеупоров рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей.....  | 5                | 12   |
| <b>Зубашенко Р. В.</b> Исследование кинетики помола кальцинированного глинозема.....   | 5                | 12   |
| <b>Кийк А. А., Кормина И. В.</b> Брикетирование углеродсодержащих материалов.....  | 5                | 13   |
| <b>Колесников С. А.</b> Дискретно-гетерогенный механизм прогрева анизотропных огнеупорных материалов и повышение их термостойкости.....  | 5                | 13   |
| <b>Котенко А. А., Чугунова И. А.</b> Экзотермические вставки — влияние на производственный процесс.....  | 5                | 15   |
| <b>Кушнерев И. В., Кочу А. В., Платонов А. А.</b> Термодинамическое моделирование химического износа огнеупорных изделий рабочей футеровки вельц-печи.....   | 5                | 15   |
| <b>Марочкин О. А.</b> Контролируемые потоки стали в промежуточных ковшах МНЛЗ.....   | 5                | 16   |
| <b>Словиковский В. В., Гуляева А. В.</b> Огнеупорные изделия с регулируемой теплопроводностью, не подверженные температурному сколу.....   | 5                | 17   |
| <b>Чистякова Т. Б., Новожилова И. В., Козлов В. В.</b> Электронная информационно-образовательная среда для подготовки специалистов в области ресурсосберегающего и экологически безопасного управления сталеплавленным конвертерным процессом..... | 5                | 17   |
| <b>Шилько Е. В., Дмитриев А. И., Коноваленко И. С., Григорьев А. С.</b> Моделирование деформации и разрушения водонасыщенных хрупких пористых материалов композиционного состава при динамических механических и термических воздействиях.....     | 5                | 18   |
| <b>Шьяртано С.</b> Умный дизайн желобов доменной печи от TRB.....  | 5                | 19   |
| <b>Юрков А. Л., Малахо А. П., Авдеев В. В.</b> Материалы на основе терморасширенного графита.....  | 5                | 19   |
| <b>Эшлок С., Лебедев И. В.</b> Мировой опыт применения кианита и муллита из Вирджинии (США) в огнеупорных материалах.....  | 5                | 19   |
| <i>Производство огнеупоров</i>   |                  |      |
| <b>Данилов Д. В., Данилова О. Ю., Кулёмина Г. И., Попов О. А., Ушакова Н. В.</b> Служба карбид-кремниевых изделий производства ОАО «Волжский абразивный завод».....  | 5                | 20   |
| <b>Дацко И. А., Мигашкин А. О., Данилова Ю. В.</b> Огнеупорные бетоны для патрубков циркуляционных RH-вакууматоров.....  | 5                | 21   |
| <b>Денисов Д. Е., Некрасова О. К.</b> Бетоны с регулируемой плотностью и бетоны на кремнезольных связующих — особенности применения.....   | 5                | 22   |
| <b>Ерошин М. А., Марченко Д. А., Фахрутдинова М. Р.</b> Магнезиальный тиксотропный бетон марки MAGCAST P88 и изделия на его основе MAGSTONE P88.....   | 5                | 23   |
| <b>Зубашенко Р. В.</b> Теория и практика получения конструкционно-теплоизоляционных термостойких изделий системы $Al_2O_3-SiO_2$ с низкой теплопроводностью.....   | 5                | 23   |
| <b>Зубашенко Р. В., Кузин В. И.</b> Пенокерамический алюмосиликатный наполнитель.....  | 5                | 24   |
| <b>Красный Б. Л., Иконников К. И., Лемешев Д. О., Галганова А. Л., Сизова А. С.</b> Огнеупорные теплоизоляционные материалы, полученные с использованием техногенного сырья — легких алюмосиликатных компонентов летучей золы.....                 | 5                | 24   |
| <b>Лейтзел Т., Махоски Дж., Штойер К., Тейлор Р., Дьячек Т. А., Шуклинов А. В.</b> Циркониевые огнеупоры компаний Zircoa, Inc. и Dyson Technical Ceramics для МНЛЗ, производства металлических порошков и для других областей применения.....      | 5                | 25   |
| <b>Манашев И. Р., Манашева Э. М.</b> Опыт производства и применения композиционных антиоксидантов на основе нитридов по СВС-методу в углеродсодержащих огнеупорах.....   | 5                | 26   |

| Фамилии авторов и названия статей  | Номер<br>журнала | Стр. |
|--|------------------|------|
| <b>Мигашкин А. О., Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А.</b> Огнеупоры Группы «Магнезит» для агрегатов внепечной обработки стали.....  | 5                | 27   |
| <b>Сакулин А. В., Гершкович С. И., Иксанов Ф. Р., Михайлов Д. А., Витовский А. В., Мусевич В. А., Никитин А. А.</b> Тонкостенная керамика АО БКО.....  | 5                | 28   |
| <b>Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Поспелова Е. И.</b> Масса Группы «Магнезит» для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей.....   | 5                | 28   |
| <i>Оборудование для современных процессов производства огнеупоров</i>  |                  |      |
| <b>Давыдов С. Я.</b> Решение проблем перемещения горячих грузов в контейнерах.....   | 5                | 29   |
| <b>Давыдов С. Я., Макаров В. Н., Апакашев Р. А., Макаров Н. В., Кожушко Г. Г.</b> Бустерное устройство для перемещения и подъема сыпучих материалов.....   | 5                | 30   |
| <b>Катаев А. В., Пономарев В. Б., Постовой И. В.</b> Разработка промышленного воздушного сепаратора для замкнутого цикла измельчения ванадиевого шлака.....  | 5                | 30   |
| <i>Научные исследования и разработки</i>   |                  |      |
| <b>Абызов В. А., Посаднова Н. Е.</b> Применение отходов шамотного производства в технологии жаростойкого фосфатного газобетона.....  | 5                | 31   |
| <b>Абызов В. А., Черногорлов С. Н.</b> Жаростойкий вермикулитобетон на глиноземистом вяжущем, модифицированном шлаком ферротитана.....   | 5                | 32   |
| <b>Антипов М. С., Прокопец А. Д., Столин П. А., Бажин П. М.</b> Разработка металлокерамического материала на основе карбида титана для повышения стойкости шибберных затворов.....   | 5                | 32   |
| <b>Антонович В., Зданявичюс П., Стонис Р., Спудулис Э., Корякин А., Шахменко Г., Татарин А.</b> Исследование деструкции жаростойкого шамотного бетона при его резком нагреве и охлаждении.....   | 5                | 33   |
| <b>Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Хазин М. Л., Красиков С. Н.</b> Исследование взаимодействия кварцевого огнеупора с алюминием и его сплавами.....   | 5                | 33   |
| <b>Бейлина Н. Ю., Петров А. В., Стариченко Н. С.</b> Взаимодействие сырьевых компонентов в коксопековых композициях.....   | 5                | 34   |
| <b>Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В.</b> Форстеритовый бетон из техногенных отходов Ковдорского ГОКа.....  | 5                | 35   |
| <b>Беляев И. В., Киреев А. В., Шалаев Н. И., Люхтер А. Б., Жокин А. В., Рыков В. В.</b> Лазерная резка плазменно-напыленных огнеупорных изделий из оксида алюминия.....  | 5                | 35   |
| <b>Беляев И. М., Истомин П. В., Истомина Е. И., Лысенков А. С.</b> Получение керамики из химически модифицированного карбида тантала.....  | 5                | 36   |
| <b>Беляев И. М., Истомин П. В., Истомина Е. И., Лысенков А. С., Надуткин А. В., Грасс В. Э.</b> Получение керамики на основе кремнийсодержащих МАХ-фаз из лейкоксенового концентрата.....  | 5                | 36   |
| <b>Бражник Д. А., Гурина Г. И., Смирнова М. В.</b> Термодинамические основы разработки технологии изготовления периклазоуглеродистых материалов на фенолоформальдегидной смоле и активизирующих добавках.....  | 5                | 37   |
| <b>Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Волков В. В., Вербец Д. Б., Чеблакова Е. Г., Саложников В. И., Синецын Д. Ю.</b> Новый силицированный графит класса СГМ для применения в металлургии.....  | 5                | 37   |
| <b>Гилев В. Г., Оглезнева С. А., Каченюк М. Н., Сметкин А. А.</b> Синтез МАХ-фазы $Ti_2AlN$ искровым плазменным спеканием из смеси $Ti/AlN$ .....  | 5                | 38   |
| <b>Голобурда Е. В., Козлов В. В.</b> Огнеупорный материал высокоглиноземистого состава для футеровки сталеразливочных ковшей.....  | 5                | 39   |
| <b>Гусаров С. В., Подболотов К. Б., Хорт Н. А.</b> Разработка алюмосиликатных и глиноземистых бетонных изделий для тепловых агрегатов.....   | 5                | 39   |
| <b>Дякин П. В., Пивинский Ю. Е.</b> ВКВС композиционного состава в системе спеченный глинозем BSA 96–ВДЖС.....   | 5                | 40   |
| <b>Земляной К. Г., Коньков Д. Д., Муфтеева Л. Ф., Гиренко Г. С., Павлова И. А.</b> Высокопористые ячеистые катализаторы для очистки выхлопных газов.....   | 5                | 41   |
| <b>Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Грасс В. Э., Беляев И. М.</b> Карбосиликотермическое восстановление оксидов переходных металлов IV–V групп.....  | 5                | 41   |
| <b>Кардашова Г. Д., Пашук Е. Г., Халилов Ш. А.</b> Получение керамического композита на основе карбида кремния методом искрового плазменного спекания и его упругие свойства.....  | 5                | 42   |
| <b>Кашеев И. Д., Гетман А. А., Обрубова А. П., Фарафонтва Е. П., Павлова И. А.</b> Высокоглиноземистый шамот на основе отходов производства плавящего корунда.....   | 5                | 43   |
| <b>Кашеев И. Д., Глызина А. Э., Ивачева Н. Д.</b> Неформованные теплоизоляционные материалы для металлургической промышленности.....   | 5                | 43   |
| <b>Козлов В. В.</b> Высокопористые и ультрапористые огнеупорные материалы, полученные методом химического вспучивания.....   | 5                | 44   |
| <b>Козлов В. В., Иванов А. В.</b> Программный комплекс для оптимизации химического и фазового составов сталеплавильных шлаков.....   | 5                | 44   |
| <b>Кривобородов Ю. Р., Потапова Е. Н., Дмитриева Е. А., Бурлов И. Ю.</b> Высокоалюминатные низкоцементные огнеупорные бетоны на основе техногенных отходов.....  | 5                | 45   |
| <b>Кривобородов Ю. Р., Потапова Е. Н., Дмитриева Е. А., Бурлов И. Ю.</b> Получение высокоалюминатных низкоцементных огнеупорных бетонов с использованием техногенных отходов ООО «Тулачермет-Сталь».....   | 5                | 45   |
| <b>Ломанова Н. А.</b> Синтез и термическое поведение сложных перовскитоподобных оксидов $Bi_{1-x}Ca_xFeTi_3O_{15-6}$ .....   | 5                | 46   |
| <b>Мартыненко В. В., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Мишнева Ю. Е.</b> Высокоогнеупорная особоплотная корундовая керамика, полученная различными методами формования.....   | 5                | 46   |
| <b>Мартыненко В. В., Кущенко П. А., Примаченко В. В., Шулик И. Г., Мишнева Ю. Е., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А.</b> Корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры, содержащие 60 % $Cr_2O_3$ , с повышенной коррозионной стойкостью к расплавам стекла Е и базальта для печей производства стекловолна..... | 5                | 47   |

| Фамилии авторов и названия статей  | Номер<br>журнала | Стр. |
|--|------------------|------|
| <b>Мартыненко В. В., Куценко П. А., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Процак Е. Б.</b> Высокоогнеупорные изделия из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для установок выращивания монокристаллов.....  | 5                | 47   |
| <b>Мартыненко В. В., Куценко П. А., Шулик И. Г., Золотухина Л. Н.</b> Корундошпинельные пробки для донной продувки стали в сталеразливочных ковшах.....  | 5                | 48   |
| <b>Мигашкин А. О., Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Заболотский А. В.</b> Вертикальные трещины в сталеразливочных ковшах как фактор преждевременного вывода из эксплуатации. Успешно реализованные решения.....  | 5                | 49   |
| <b>Павлова И. А., Глызина А. Э., Ивачева Н. Д., Савенков Н. И.</b> Производство керамических изделий из диатомита Ильинского месторождения.....  | 5                | 49   |
| <b>Перепелицын В. А., Остряков Л. В., Острякова И. В., Пивинский Ю. Е.</b> Шлакоустойчивость керамобетонных желобных масс системы $Al_2O_3-SiC-SiO_2-C$ в восстановительной среде.....   | 5                | 50   |
| <b>Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Куценко К. И., Крахмаль Ю. А., Ткаченко Л. П.</b> Применение новых сырьевых материалов в технологии муллитокорундовых огнеупоров.....  | 5                | 51   |
| <b>Прокопец А. Д., Чижиков А. П., Константинов А. С., Бажин П. М., Столин А. М.</b> Микроструктура и свойства слоистого композиционного материала TiB/TiAl/Ti-6Al-4V, полученного методом свободного СВС-сжатия.....   | 5                | 51   |
| <b>Рева В. П., Ягофаров В. Ю., Назаренко А. А., Титова В. А.</b> Влияние углеводородной атмосферы на синтез карбида гафния.....  | 5                | 52   |
| <b>Руденко Л. П., Суворов С. А., Румянцев В. И.</b> Взаимодействие нитрида бора с титаном в системе B-N-Ti.....  | 5                | 53   |
| <b>Руми М. Х., Ирматова Ш. К., Файзиев Ш. А., Уразаева Э. М., Мансурова Э. П., Зуфаров М. А.</b> Получение легковесных материалов с использованием отходов ТЭС.....  | 5                | 53   |
| <b>Севергина Е. А., Козлов В. В.</b> Оксидциркониевая пористая керамика, полученная методом химического вспучивания.....   | 5                | 54   |
| <b>Соков В. Н.</b> Теплоизоляционный вибропрессованный корунд.....   | 5                | 55   |
| <b>Солдатов А. И., Боровик С. И., Гилязова И. Р.</b> Оценка факторов, влияющих на степень извлечения фенола при регенерации углеродного сорбента.....  | 5                | 56   |
| <b>Суворов Д. С., Хайдаров Б. Б., Лысов Д. В., Казаков В. И., Горчаков В. В., Кузнецов Д. В.</b> Влияние добавок нанодисперсного диоксида кремния на структурные и физико-механические характеристики огнеупорной керамики.....  | 5                | 57   |
| <b>Суворов С. А., Козлов В. В.</b> Влияние технологических параметров конвертерной плавки на процессы износа футеровки.....  | 5                | 58   |
| <b>Суворов С. А., Козлов В. В.</b> Моделирование процесса обезуглероживания оксидно-углеродистых материалов.....   | 5                | 58   |
| <b>Суворов С. А., Козлов В. В.</b> Промышленные испытания карбонированных шпинельнокорундовых изделий в сталеразливочных ковшах.....   | 5                | 59   |
| <b>Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В.</b> Обезуглероживание карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров.....   | 5                | 60   |
| <b>Уголков В. Л., Ломанова Н. А., Осипов А. В.</b> Синтез поликристаллического материала на основе титаната висмута $Bi_2Ti_4O_{11}$ .....   | 5                | 60   |
| <b>Уразаева Э. М., Руми М. Х., Мансурова Э. П., Ирматова Ш. К., Файзиев Ш. А., Зуфаров М. А., Арушанов Г. М.</b> Отработка технологии легковесных огнеупоров на основе традиционных сухарных каолиновых глин и отходов их обогащения.....                                      | 5                | 61   |
| <b>Чижиков А. П., Константинов А. С., Антипов М. С., Бажин П. М., Столин А. М.</b> Получение полых стержней на основе алюмомагнезиальной шпинели и диборида титана методом СВС-экструзии.....  | 5                | 62   |
| <b>Шабанов Ш. Ш., Кардашова Г. Д.</b> Исследование структуры и теплофизические свойства керамики SiC-AlN.....  | 5                | 62   |
| <b>Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Мокрицкая В. К., Школьников Т. В.</b> Цирконийсодержащие бетоны высшей огнеупорности.....  | 5                | 63   |
| <b>Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Бородавко В. И., Реут О. П., Бендик Т. И., Кизимов А. Н., Клавкина В. В.</b> Принципиальный подход разработки – исследования – создания электроизоляторов разного технического назначения.....   | 5                | 64   |
| <b>Шуклинов А. В., Дмитриевский А. А., Жигачева Д. Г., Васюков В. М., Жигачев А. О., Дьячек Т. А., Ефремова Н. Ю., Овчинников П. Н.</b> Композиционная керамика на основе диоксида циркония, обладающая запасом пластичности и стойкостью к низкотемпературной деградации..... | 5                | 65   |
| <b>Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А.</b> Огнеупоры для футеровки свода ферросплавной печи  | 5                | 65   |
| <b>Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А.</b> Способ повышения высокотемпературной эластичности коксовой структуры огнеупоров состава MgO-C.....  | 5                | 66   |
| <b>Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мигашкин А. О.</b> Зависимость стойкости MgO-C-огнеупоров шлакового пояса сталеразливочных ковшей от количества раскисляющей добавки ферромарганца.....  | 5                | 67   |
| <i>Огнеупоры в тепловых агрегатах</i>  |                  |      |
| <b>Гончаров Э. В.</b> Монолитная футеровка горна доменных печей из бесцементных огнеупорных бетонов марки Metrapump® компании Magnesco/Metrel.....   | 5                | 68   |
| <b>Зуев М. В., Мурзин А. В., Зубаков Л. В., Жилин А. М., Булатов Р. Н.</b> Передовые технологии эксплуатации дуговой сталеплавильной печи на Северском трубном заводе.....   | 5                | 69   |
| <b>Немсадзе Г. Г., Джоджуа Р. А., Смирнов А. Н., Рябый Д. В., Шарандин К. Н.</b> Разработка магнезиальной саморастекающейся массы GIR-RB-X для горячего ремонта футеровки конвертера.....  | 5                | 70   |
| <b>Словиковский В. В., Гуляева А. В.</b> Эффективное применение глиссажных труб.....   | 5                | 71   |

| Фамилии авторов и названия статей  | Номер<br>журнала | Стр. |
|--|------------------|------|
| <b>Кононов В. А.</b> Состояние металлургии и огнеупорной отрасли в период коронавируса...<br>ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ  | 1                | 3    |
| <b>Джермейко А. Дж.</b> Закат эры рабочей углеродистой футеровки металлоприемника доменной печи?....   | 5                | 72   |
| <b>Дзюзер В. Я.</b> Анализ параметров качества плавнелитых AZS-огнеупоров для стекловаренных печей....   | 4                | 3    |
| <b>Земляной К. Г., Комоликов Ю. И., Миронов К. В., Форшев А. А., Николаев Ф. П., Сушников Д. В.</b> Термомеханические и теплофизические свойства гарнисажа и отработанной футеровки доменной печи.....   | 1                | 9    |
| <b>Исагулов А. З., Кашеев И. Д., Сидорина Е. А., Земляной К. Г.</b> Поведение шамотной футеровки коксого-<br>завой вагранки при плавке чугуна с использованием лома анодов электролизного производства. Часть 1.....   | 9                | 3    |
| <b>Исагулов А. З., Кашеев И. Д., Сидорина Е. А., Земляной К. Г.</b> Механизм разрушения футеровки коксого-<br>завой вагранки под действием щелочей и фтора. Часть 2.....   | 11               | 3    |
| СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ   |                  |      |
| <b>Валиев Н. Г., Багазеев В. К., Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Бойков И. С.</b> Мелкозернистые<br>рудные минералы — сырье для производства огнеупоров.....  | 10               | 3    |
| <b>Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Валиев Н. Г., Старцев В. А.</b> Обеспечение безопасности при раз-<br>работке бокситовых рудников.....  | 12               | 3    |
| <b>Ильина В. П., Бубнова Т. П.</b> Использование тонкоизмельченных отходов горнодобывающих пред-<br>приятий и местной глины Карелии для теплоизоляционных материалов.....  | 6                | 3    |
| <b>Обзорная статья</b>   |                  |      |
| <b>Колесников А. С., Серикбаев Б. Е., Золкин А. Л., Кенжибаева Г. С., Исаев Г. И., Ботабаев Н. Е., Ша-<br/>палов Ш. К., Колесникова О. Г., Изтлеуов Г. М., Суйгенбаева А. Ж., Кутжанова А. Н., Асылбекова<br/>Д. Д., Аширбаев Х. А., Альчинбаева О. З., Колесникова В. А.</b> Переработка отвалного шлака цвет-<br>ной металлургии с целью его комплексной утилизации в качестве вторичного минерального сырья.... | 8                | 3    |
| <b>Кононов В. А.</b> Графит: рынок, добыча, свойства, применение.....  | 3                | 3    |
| <b>Обзорная статья</b>   |                  |      |
| <b>Худякова Т. М., Колесникова О. Г., Жаникулов Н. Н., Ботабаев Н. Е., Кенжибаева Г. С.,<br/>Изтлеуов Г. М., Суйгенбаева А. Ж., Кутжанова А. Н., Аширбаев Х. А., Колесникова В. А.</b><br>Низкоосновный цемент, проблемы и преимущества его использования.....   | 7                | 3    |
| ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ  |                  |      |
| <b>Барский Е. М.</b> Режимы движения среды и универсальные кривые для процессов гравитационной сепарации.  | 2                | 3    |
| <b>Босякова Н. А., Поморцев С. А., Гизатуллин Р. Г., Клёсов Ю. Л., Лаптов С. В., Кашеев И. Д.,<br/>Земляной К. Г.</b> Алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры производства ООО «Огнеупор».....  | 7                | 10   |
| <b>Давыдов С. Я., Амдур А. М., Валиев Н. Г., Апакашев Р. А., Шестаков В. С.</b> Результаты обследо-<br>вания и решение проблемы пылеобразования при грохочении горячего кускового материала.....   | 1                | 15   |
| <b>Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Валиев Н. Г., Кутенёв А. А., Евсеев Н. А.</b> Активный контроль<br>состояния защиты теплоизоляции трубопроводов.....   | 9                | 9    |
| <b>Давыдов С. Я., Макаров В. Н., Макаров Н. В.</b> Модификация технологии и аэродинамика пере-<br>мещения горячих сыпучих материалов.....  | 4                | 10   |
| <b>Давыдов С. Я., Макаров В. Н., Кожушко Г. Г., Макаров Н. В., Угольников А. В.</b> Инновацион-<br>ный способ активной теплозащиты трубопроводов для перемещения горячих сыпучих материалов и<br>цилиндрических аппаратов.....   | 11               | 7    |
| <b>Кузин В. И., Зубащенко Р. В., Тимошенко Д. А., Трубицын М. А.</b> Получение тонкодисперсных глино-<br>земов NK-Alumina 11 и NK-Alumina 14 для низкоцементных огнеупорных бетонов.....   | 5                | 94   |
| <b>Соколов В. А., Гаспарян М. Д.</b> Плавнелитые хромсодержащие огнеупоры и перспективы их про-<br>мышленного производства.....  | 5                | 88   |
| <b>Суслов Н. М., Давыдов С. Я., Суслов Д. Н., Чернухин С. А.</b> Использование энергии пневмоги-<br>дроаккумуляторов в процессе передвижения экскаватора-драглайна.....  | 3                | 11   |
| ТЕПЛОТЕХНИКА   |                  |      |
| <b>Дзюзер В. Я.</b> Анализ энергоэффективности варочного бассейна стекловаренной печи.....   | 9                | 13   |
| <b>Матюхин В. И., Матюхина А. В.</b> Повышение равномерности тепловой обработки слоя волокни-<br>стой теплоизоляции на горизонтальном конвейере при боковой подаче теплоносителя.....  | 10               | 8    |
| <b>Матюхин В. И., Матюхина А. В., Кох Э. Г.</b> Особенности тепловой работы ван-<br>ных регенеративных печей для получения минерального расплава.....  | 5                | 98   |
| <b>Матюхин В. И., Матюхина А. В., Пуненков С. Е.</b> Совершенствование тепловой работы шахт-<br>ной печи для сушки асбестового сырья.....  | 12               | 7    |
| <b>Матюхин В. И., Фокин С. Н., Матюхина А. В., Ямшанова Н. В., Киселев Е. В.</b> Особенности перевода<br>электрических проходных печей для термообработки камнелитых изделий на газовое отопление.....   | 11               | 12   |
| <b>Матюхина А. В., Матюхин В. И., Яшманова Н. В.</b> Основы рационального проектирова-<br>ния печи полимеризации минераловатных изделий на конвейерном горизонтальном сушиле....   | 4                | 15   |
| <b>Нижегородов А. И.</b> Нелинейная нагревательная система модульно-спусковых и платформенных<br>печей для обжига сыпучих материалов.....  | 8                | 10   |
| <b>Нижегородов А. И., Гаврилин А. Н., Мойзес Б. Б., Исмаилов Г. М.</b> Исследование работы эксперимен-<br>тальной платформенной электропечи с нагревающими элементами размещенными под подовой плитой  | 12               | 14   |
| НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ  |                  |      |
| <b>Абдель-Азим А., Эвайс Э., Эль-Гамаль С., Мевад А.</b> Возможность использования ма-<br>териалов, активированных щелочами, в качестве связующего для огнеупорных бетонов...  | 7                | 26   |
| <b>Долговечность керамических материалов возрастом более 100 лет</b>   |                  |      |
| <b>Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.</b> Взаимосвязь фазового и химического составов с долговечно-<br>стью керамического материала возрастом более 170 лет (Рождественская церковь, Самарская обл.)..  | 3                | 59   |

| Фамилии авторов и названия статей  | Номер<br>журнала | Стр. |
|--|------------------|------|
| <b>Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.</b> Влияние нанотехногенного высокоглиноземистого сырья на физико-механические показатели и фазовый состав кислотоупоров.....   | 8                | 53   |
| <b>Использование отходов производства</b>  |                  |      |
| <b>Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С.</b> Сейсмостойкий кирпич на основе межсланцевой глины и алюмосодержащего шлака производства металлического хрома.....   | 4                | 53   |
| <b>Антипов М. С., Чижиков А. П., Константинов А. С., Бажин П. М.</b> Металлокерамический материал на основе карбида титана для повышения стойкости шиберных затворов.....  | 4                | 34   |
| <b>Антонович В., Зданявичус П., Мачюлайтис Р., Стонис Р., Борис Р., Малайшкене Ю.</b> Исследования щелочной стойкости шамотных заполнителей.....   | 10               | 48   |
| <b>Барский Е.</b> Некоторые проблемы параметра теплоемкость.....   | 7                | 14   |
| <b>Барский Е.</b> Преодоление проблем параметра энтропия.....  | 12               | 21   |
| <b>Беляков А. В., Федотов А. В., Ванчури В. И.</b> Наночастицы бёмита с разными функциональными свойствами для получения изделий с заданными параметрами.....  | 3                | 16   |
| <b>Болоцкая А. В., Михеев М. В., Бажин П. М., Столин А. М., Титова Ю. В.</b> Получение методом СВС-экструзии компактных керамических материалов на основе системы Ti–V, модифицированных наноразмерными частицами Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ..... | 5                | 132  |
| <b>Быкова А. Д., Семенова В. В., Перевислов С. Н., Марков М. А.</b> Влияние параметров синтеза на плотность и фазовый состав материалов на основе Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> .....   | 2                | 30   |
| <b>Иванов Д. А.</b> Применение статистической теории Вейбулла для оценки термостойкости керамических материалов.....   | 12               | 42   |
| <b>Иванов Д. А., Вальяно Г. Е., Бородина Т. И.</b> Структура и фазовый состав керметной шихты в системе Al–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , полученной механической обработкой алюминиевого порошка в планетарной мельнице....                         | 6                | 31   |
| <b>Иванов К. С.</b> Экструзионный способ получения микрогранулированной пеностеклокерамики из цеолитовых пород.....  | 3                | 29   |
| <b>Иванова Т. И., Маслов В. Н., Гершкович С. И., Иксанов Ф. Р., Коваленко А. А., Цунаева А. В., Маркелов С. А.</b> Применение методов рентгеновской дифракции для контроля качества огнеупорных материалов и сырья.....                                | 2                | 51   |
| <b>Игнатова А. М., Юдин М. В.</b> Выбор и разработка кладочного состава для монтажа и ремонта футеровки магниевого диафрагменного электролизера из калиевого фторфлогопита.....  | 2                | 40   |
| <b>Кравченко И. Н., Карцев С. В., Величко С. А., Кузнецов Ю. А., Пастухов А. Г.</b> Влияние подготовки поверхности детали на прочность сцепления покрытия при плазменном напылении.....  | 3                | 40   |
| <b>Кравченко И. Н., Карцев С. В., Кузнецов Ю. А., Величко С. А.</b> Оптимизация параметров и режимов плазменного напыления и плазменного оплавления покрытий.....  | 1                | 51   |
| <b>Кравченко И. Н., Кузнецов Ю. А., Галиновский А. Л., Величко С. А., Ионов П. А., Карцев С. В.</b> Оценка термостойкости композиционных порошковых материалов в плазменной струе.....   | 6                | 39   |
| <b>Красный Б. Л., Иконников К. И., Галганова А. Л.</b> Влияние диспергаторов на свойства низкоцементного бетона для печи плавки отходов ювелирного производства.....   | 8                | 49   |
| <b>Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В., Кузнецова Т. В.</b> Огнеупорный бетон на основе высокоглиноземистого цемента и клинкерного заполнителя.....   | 3                | 25   |
| <b>Кузин В. В., Волосова М. А., Федоров М. Ю.</b> Комбинированный анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN.....  | 8                | 66   |
| <b>Кузин В. В., Волосова М. А., Федоров М. Ю.</b> Силовой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN.....  | 6                | 64   |
| <b>Кузин В. В., Волосова М. А., Федоров М. Ю.</b> Тепловой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN.....   | 7                | 57   |
| <b>Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А.</b> Изменение профиля рабочей поверхности алмазного круга при шлифовании высокоплотной Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –TiC-керамики.....   | 4                | 58   |
| <b>Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А.</b> Комбинированный анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> –TiC-керамики.....   | 2                | 60   |
| <b>Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А.</b> Системный анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> –TiC-керамики.....   | 3                | 64   |
| <b>Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А.</b> Тепловой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> –TiC-керамики.....  | 1                | 61   |
| <b>Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Федоров М. Ю.</b> Анализ влияния схемы нагружения на напряженное состояние поверхностного слоя Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN.....                               | 10               | 63   |
| <b>Кузин В. В., Григорьев С. Н., Козочкин М. П., Федоров С. Ю., Волосова М. А.</b> Взаимосвязь виброакустического сигнала с износом керамической детали при фрикционном взаимодействии со стальным диском...   | 9                | 62   |
| <b>Кузин В. В., Козочкин М. П., Григорьев С. Н., Федоров С. Ю.</b> Чувствительность виброакустического сигнала к изменению состояния поверхностного слоя керамики при трении.....  | 5                | 141  |
| <b>Кузин В. И., Зубашенко Р. В., Трубицын М. А.</b> Низкоцементные огнеупорные бетоны алюмосиликатного состава на основе субмикронного оксида алюминия марки NK-Alumina 14.....  | 7                | 33   |
| <b>Кузнецов Ю. А., Марков М. А., Кравченко И. Н., Красиков А. В., Быкова А. Д.</b> Технологические аспекты синтеза керамических покрытий проточным способом микродугового оксидирования.....   | 7                | 45   |
| <b>Кукарцев В. А., Абкарян А. К., Темных В. И., Кукарцев В. В., Тынченко В. С., Кукарцев А. В.</b> Изменения кристаллической решетки первоуральского кварцита при нагреве от 25 до 600 °С.....   | 3                | 34   |
| <b>Кулик В. И., Нилов А. С., Богачев Е. А., Ларионов Н. В.</b> Методы пайки для получения неразъемных соединений керамических композиционных материалов с металлами (обзорная статья).....   | 4                | 42   |
| <b>Козаев А. А., Хабибулин Э. Э., Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Хайдаров Т. Б., Лысов Д. В., Кузнецов Д. В.</b> Исследование влияния состава связующего на механические характеристики брикетов пылей электросталеплавильного производства.....       | 10               | 42   |

| Фамилии авторов и названия статей   | Номер<br>журнала | Стр. |
|---|------------------|------|
| <b>Комоликов Ю. И., Черных С. Е., Кащеев И. Д., Костин В. Н.</b> Дефектоскопия трубчатых огнеупорных изделий методом теплового контроля.....  | 9                | 55   |
| <b>Ломанова Н. А.</b> Синтез и термическое поведение нанокерамического материала на основе $Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$ ....   | 6                | 25   |
| <b>Манашева Э. М., Манашев И. Р., Зиятдинов М. Х., Макарова И. В.</b> Опыт разработки и применения СВС нитрида ферросилиция для повышения стойкости леточных масс доменных печей.....   | 12               | 34   |
| <b>Несмелов Д. Д., Орданьян С. С., Удалов Ю. П.</b> Структура и механические свойства горячепрессованной композиционной керамики $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$ .....  | 4                | 27   |
| <b>Николаев А. Н., Баньковская И. Б., Рожкова Н. Н.</b> Композиты и покрытия на основе стеклообразующей системы $Si-B_4C-ZrB_2$ , модифицированной углеродсодержащими материалами.....  | 7                | 50   |
| <b>Опарина И. Б., Колмаков А. Г.</b> Методы получения прозрачной поликристаллической керамики из оксида алюминия (обзорная статья).....   | 4                | 20   |
| <b>Пашук Е. Г., Кардашова Г. Д., Халилов Ш. А.</b> Резонансная ультразвуковая спектроскопия карбидкремневой керамики $SiC-AlN$ .....  | 5                | 136  |
| <b>Обзорная статья</b>  |                  |      |
| <b>Пивинский Ю. Е.</b> Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зернового распределение.....   | 1                | 30   |
| <b>Пивинский Ю. Е., Дякин П. В.</b> Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 8. Особенности структуры, спекание и муллитизация высокоглиноземистых матричных систем.....  | 5                | 113  |
| <b>Пивинский Ю. Е., Дякин П. В.</b> Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 9. ВКВС и керамобетоны в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ .....   | 6                | 10   |
| <b>Пивинский Ю. Е.</b> Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 10. Реологический аспект технологии.....  | 8                | 18   |
| <b>Пивинский Ю. Е., Дякин П. В.</b> Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 11. Коллоидно-химический аспект технологии.....  | 9                | 11   |
| <b>К 50-летию промышленного производства и применения отечественных кварцевых огнеупоров</b>  |                  |      |
| <b>Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Гороховский А. М.</b> Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 12-1. ВКВС и керамобетоны кремнеземистых составов.....  | 10               | 12   |
| <b>Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Гороховский А. М., Дякин П. В.</b> Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 12-2. ВКВС и керамобетоны кремнеземистых составов.....   | 11               | 17   |
| <b>Пицик О. Н., Платонов А. А.</b> Исследование влияния импрегнирования на клинкероустойчивость высококачественных периклазошпинельных огнеупоров.....  | 10               | 53   |
| <b>Приходько Е. В.</b> Анализ способов разогрева футеровки высокотемпературных агрегатов.....   | 8                | 40   |
| <b>Руденок Л. П., Суворов С. А., Румянцев В. И.</b> Плакирование порошков кубического нитрида бора соединениями титана.....   | 7                | 21   |
| <b>Руденок Л. П., Суворов С. А., Румянцев В. И., Булатов О. Н.</b> Сверхтвердый композиционный материал на основе кубического нитрида бора, плакированного соединениями титана.....   | 11               | 42   |
| <b>Савельев А. П., Чугунов М. Н., Еналеева С. А., Кравченко И. Н.</b> Состав и технология нанесения огнеупорного покрытия для древесины с использованием наноразмерного наполнителя.....  | 11               | 57   |
| <b>Сазонова М. В., Баньковская И. Б., Коловертнов Д. В.</b> Термическая стабильность композитов и покрытий на основе $MoSi_2-B-Al_2O_3$ при нагревании на воздухе до 1600 °С.....   | 11               | 48   |
| <b>Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Аймбетова Э. О., Бердикулова Ф. А., Шалабаев Н. Т., Сатбаев А. Б.</b> Использование алюминотермических шлаков для получения химически стойких огнеупорных композиционных материалов.....  | 1                | 57   |
| <b>Соков В. Н.</b> Ячеистый вибропневмоуплотненный корунд. Часть 1. Особенности применения вибропрессования при получении высокопористых огнеупоров на основе сферической выгорающей добавки.....   | 8                | 45   |
| <b>Соков В. Н.</b> Ячеистый вибропневмоуплотненный корунд. Часть 2. Особенности физико-механических процессов вибрационной обработки глиноземо-пенополистирольных масс.....   | 9                | 58   |
| <b>Соков В. Н., Сокова С. Д.</b> Ячеистый вибропневмоуплотненный корунд. Часть 3. Выбор прессующего усилия и порядка его приложения при виброуплотнении глиноземо-пенополистирольных масс.....  | 10               | 59   |
| <b>Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Киров С. С.</b> О взаимодействии плавнелитых огнеупоров с расплавами оптических стекол.....   | 11               | 31   |
| <b>Соловьева А. Е.</b> Изменения кристаллической структуры и электрофизических свойств поликристаллического оксида индия при нагреве на воздухе.....  | 12               | 55   |
| <b>Соловьева А. Е.</b> Образование оксидов кубической модификации с ОЦК-решеткой типа С в поликристаллических диоксидах гафния, циркония и церия при нагреве.....   | 3                | 48   |
| <b>Суворов Д. С., Юдин А. Г., Хайдаров Б. Б., Лысов Д. В., Кузнецов Д. В.</b> Синтез и исследование добавки оксида алюминия для огнеупорных композиционных материалов.....  | 9                | 35   |
| <b>Суворов С. А., Шевчик А. П., Козлов В. В., Арбузова Н. В.</b> Подавление обезуглероживания и ресурсные характеристики карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в футеровке сталеразливочных ковшей.....  | 5                | 104  |
| <b>Сулейманов С. Х., Бабашов В. Г., Джанклич М. У., Дыскин В. Г., Дасковский М. И., Скрипачев С. Ю., Кулагина Н. А., Арушанов Г. М.</b> Поведение керамического композиционного материала на основе волокон $ZrO_2$ в поле концентрированного солнечного излучения..... | 1                | 41   |
| <b>Сулковский Б., Бочкал Г., Палка П., Мровка-Новотник Г.</b> Влияние микроструктуры графитов на их физические свойства и смачиваемость.....  | 8                | 34   |
| <b>Титов Н. В., Коломейченко А. В., Басинюк В. Л.</b> Исследование металлокерамических покрытий с наноразмерным $Al_2O_3$ , формируемых при карбовибродуговом упрочнении.....   | 11               | 52   |
| <b>Титов Н. В., Коломейченко А. В., Соловьев Р. Ю., Чумаков П. В.</b> Определение теплофизических характеристик упрочняющих металлокерамических покрытий.....   | 4                | 38   |
| <b>Ткач Е. В., Нурбатуров К. А.</b> Исследование химико-технологических основ получения алюмосиликатных огнеупоров на основе золы-уноса.....  | 1                | 45   |

| Фамилии авторов и названия статей   | Номер<br>журнала | Стр. |
|---|------------------|------|
| <b>Толкачева А. С., Поротникова Н. М., Фарленков А. С., Ильина Е. А., Конопленко М. А.</b> LiAlO <sub>2</sub> для карбонатного топливного элемента, синтезированный безнитратным способом.....  | 7                | 37   |
| <b>Уваров В. И., Капустин Р. Д., Федотов А. С., Кириллов А. О.</b> Получение пористых керамических конвертеров на основе карбида кремния для дегидрирования этилбензола в стирол.....   | 12               | 28   |
| <b>Уразаева Э. М., Руми М. Х., Нурматов Ш. Р., Ирматова Ш. К., Файзиев Ш. А., Мансурова Э. П., Зуфаров М. А.</b> Влияние технологических факторов на теплопроводность легковесных огнеупоров.....   | 5                | 126  |
| <b>Федотов А. В., Беляков А. В.</b> Особенности гидротермального синтеза наноразмерного порошка бёмита.....   | 11               | 36   |
| <b>Хайдаров Т. Б., Козаев А. А., Хабибулин Э. Э., Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Лысов Д. В., Кузнецов Д. В., Бурмистров И. Н.</b> Разработка метода обесцинкования железосодержащих отходов путем термообработки в восстановительной атмосфере.....  | 12               | 50   |
| <b>Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Лысов Д. В., Абрамов А. К., Лучникова Г. Г., Хайдаров Т. Б., Кузнецов Д. В., Бычков А. В., Бурмистров И. Н., Мамулат С. Л.</b> Получение и исследование тонкодисперсной фракции доменных гранулированных шлаков для применения в качестве компонентов бесклинкерных вяжущих.... | 6                | 56   |
| <b>Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Лысов Д. В., Лучникова Г. Г., Дружинина М. Э., Кузнецов Д. В., Бычков А. В., Бурмистров И. Н., Мамулат С. Л.</b> Исследование минеральных гидравлических вяжущих на основе системы шлак – цемент, полученных с применением вихревой электромагнитной гомогенизации..            | 2                | 45   |
| <b>Хайдаров Б. Б., Юдин А. Г., Суворов Д. С., Кузнецов Д. В., Лысов Д. В., Муратов Д. С., Бурмистров И. Н.</b> Получение полых сферических частиц феррита стронция SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> методом спрей-пиролиза.....   | 8                | 62   |
| <b>Хмельев А. В.</b> Разработка плотных и твердых материалов на основе оксидно-безоксидных соединений с добавками интерметаллических компонентов в ходе плазменно-искрового спекания.....   | 10               | 26   |
| <b>Хмельев А. В.</b> Стимулирование плазменно-искрового спекания смеси оксидно-безоксидных компонентов добавкой твердого раствора TaV <sub>2</sub> -NbC и через расплав никеля в смесях порошков металлов.....  | 2                | 14   |
| <b>Худяков А. Ю., Ващенко С. В., Баюл К. В., Семенов Ю. С.</b> Опытная верификация новых уравнений прессования мелкофракционных материалов горно-металлургического комплекса. Часть 1. Основное уравнение   | 1                | 20   |
| <b>Худяков А. Ю., Ващенко С. В., Баюл К. В., Семенов Ю. С.</b> Опытная верификация новых уравнений прессования мелкофракционных материалов горно-металлургического комплекса. Часть 2. Стадийное уравнение.....   | 2                | 7    |
| <b>Чжэн Ли, Дянли Ку, Дзидзя Ли, Сюйдун Луо, Юйсян Гуо, Чуньсинь Ванг, Юань Ли.</b> Влияние технологических процессов плавки на микроструктуру плавяного оксида магния.....   | 9                | 41   |
| <b>Чижигов А. П., Константинов А. С.</b> Получение керамических пластин на основе Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiB <sub>2</sub> методом свободного СВС-сжатия.....   | 2                | 35   |
| <b>Чижигов А. П., Константинов А. С., Антипов М. С., Бажин П. М., Столин А. М.</b> Композиционные материалы на основе Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-TiB <sub>2</sub> , полученные методом СВС-экструзии, и их высокотемпературный отжиг....   | 6                | 41   |
| <b>Шарафеев Ш. М., Верещагин В. И.</b> Композиционная цирконовая керамика на основе активированного гидродифторидом аммония сырья.....  | 6                | 54   |
| <b>Шевченко В. Я., Перевислов С. Н.</b> Микроструктура и свойства композиционных материалов алмаз – карбид кремния.....   | 9                | 48   |
| <b>Эминов А. М., Кадырова З. Р., Эминов Азизжон А., Эминов Афзал А., Байжанов И. Р.</b> Исследование кинетики синтеза и особенности твердофазного образования муллита.....  | 2                | 16   |
| ЭКОЛОГИЯ  |                  |      |
| <b>Кочетов В. В., Гольцов А. Б., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Киреев В. М.</b> Численное моделирование динамики пыли в ротационном пылеуловителе с регулируемым расходом воздуха.....   | 6                | 70   |
| <b>Семенов А. С., Логачёв К. И., Гольцов А. Б., Аверкова О. А.</b> Снижение пылеобразования при загрузке бункеров порошкообразным материалом. Часть 1. Методы исследования.....   | 2                | 67   |
| <b>Семенов А. С., Логачёв К. И., Гольцов А. Б., Аверкова О. А.</b> Снижение пылеобразования при загрузке бункеров порошкообразным материалом. Часть 2. Результаты численно-экспериментальных исследований....   | 4                | 64   |
| ЭКОНОМИКА И РЫНОК   |                  |      |
| <b>Аксельрод Л. М., Гартен В.</b> Разработка мембраны с использованием технологического горения для процесса дегидрирования углеводородов.....  | 12               | 61   |
| <b>Кононов В. А., Алпатов А. А., Кононов Н. В., Раков Б. В.</b> Разливке стали с применением шибберных систем в России — 45 лет.....  | 11               | 62   |
| ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА  |                  |      |
| <b>Гаврик Г. Г.</b> XVIII Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (20–21 мая 2021 г.).....  | 7                | 63   |
| <b>Кононов В. А., Алпатов А. А., Кононов Н. В., Раков Б. В.</b> Разливке стали с применением шибберных систем в России — 45 лет.....  | 5                | 150  |
| <b>Тарасовский В. П.</b> 2-й научно-технический семинар «Перспективные керамические материалы и технологии изделий из них».....   | 8                | 72   |
| <b>Тарасовский В. П.</b> Научно-технический семинар «Перспективные материалы и технологии изделий из них»   | 5                | 147  |
| <b>Поздравляем юбиляра</b><br><b>Алексею Васильевичу Белякову — 75 лет</b> .....  | 10               | 10   |

## ABSTRACTS

UDC 553.492.1:662.281.174

### **Ensuring safety in the development of bauxite mines**

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Valiev N. G., Startsev V. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 12. — P. 3–6.

The characteristics of bauxite as a raw material for the production of refractories are given. A number of large bauxite deposits on the territory of Russia are considered. A variant of safe lining for supporting mountain arched workings and an anchor device with the location of the anchor in the bauxite layer are proposed. The definition of the load on the roof support is given. Ill. 4. Ref. 6.

**Key words:** bauxite mines, bauxite, arched form, anchor, flexible shell.

UDC 66.041.443:677.511

### **Improvement of thermal operation of mine furnace for asbestos raw material drying**

Matykhin V. I., Matykhina A. V., Punenkov S. E. // *New Refractories*. — 2021. — No 12. — P. 7–12.

For receiving dlinnovoloknisty asbestos fibers provide with effective ways rational conditions of drying of raw materials in mine units at residual humidity not less than 1,6–1,8 % at the counterflow and direct-flow and counterflow scheme of giving of the heat carrier and restriction of the maximum temperature of roasting not above 600–650 °C. With countercurrent flow of gases and materials, the thermal operation of the shaft furnace is characterized by a relatively high thermal efficiency (not lower than 67 %) with a significant share of thermal losses to the environment with an outdated furnace design, unsatisfactory organization of heat exchange processes and the presence of significant (up to 40–50 %) unevenness of gas distribution in the working space. The conversion of heat exchange conditions to a direct flow flow scheme of gases and materials significantly slows down the moisture removal process with an increase in the temperature of off-gases from 130 to 300 °C, unloaded materials from 115 to 224 °C and a decrease in thermal efficiency to 61,19 % and requires an increase in natural gas consumption from 420 to 580 m<sup>3</sup>/h, i.e. by 38,09 %. The solution to the problems of providing the shaft furnace with the necessary amount of heat should be solved by using separate furnaces installed directly in the lower part of the working space on its side walls. For intensification of mass exchange processes in shaft furnace by 12–15 %, reduction of dust discharge from working space by 40–50 % and increase of unit productivity by 5–10 % it is advisable to use energy of acoustic field. Ill. 4. Ref. 13. Tab. 4.

**Key words:** asbestos fibre, counter-current and direct-flow counter-current scheme, thermal efficiency, heat capacity, acoustic field energy.

UDC 666.7:66.041.3-65

### **Research of the experimental platform electric furnace with heating elements placed under the subsidence plate**

Nizhegorodov A. I., Gavrilin A. N., Moyzes B. B., Ismailov G. M. // *New Refractories*. — 2021. — No 21. — P. 13–20.

A comparative analysis of the energy efficiency of platform electric furnaces with a movable podium plate and various

heating systems is carried out: with the upper heating unit located above the subsidence and with the lower-plated under the subhold. In experimental studies on an experimental installation of an electric furnace with a heating system located under the subsidence of the platform, a vermiculitic concentrate (production of China) with a low degree of natural hydration was used. The resulting indicator of the specific energy intensity of the firing equal to 168 mJ/m<sup>3</sup> can be improved by approaching the heaters to the lower surface of the subsidence by 4–5 mm, a significant reduction in the working space under the side and cutting heat loss. In addition, the use of wire heaters instead of strip, due to the lower ratio of the surface area to the cross-sectional area, reduces the consumption of electricity and the energy intensity of the firing by 44 %, i.e. Bring specific energy intensity up to 95 mJ/m<sup>3</sup>. The placement of wire heaters under the subsidence slab eliminates the jams of large grains of the exhaust vermiculite in the firing space and completely eliminate the burning of heaters — the most important factor in improving the reliability of such furnace aggregates. Ill. 6. Ref. 10. Tab. 1.

**Key words:** platform electric furnace, movable patterned stove, heat treatment of bulk materials, upper heating system, heating system, placed under the subsidence, specific firing energy intensity.

UDC 536.75:165.412.3

### **Problems of the entropy parameter**

Barsky Eugene // *New Refractories*. — 2021. — No 21. — P. 21–27.

The present article deals with overcoming the main contradictions attributed to entropy, so that this parameter could take its undoubtedly deserved place in the arsenal of modern science. Ill. 4. Ref. 7.

**Key words:** entropy, dynamic and static components of entropy, Gibbs paradox, the paradox of heat capacity, disequilibrium stability, biology and entropy.

UDC 544.473:661.665.1

### **Obtaining porous ceramic silicon carbide-based converters for ethylbenzene dehydrogenation in styrene**

Uvarov V. I., Kapustin R. D., Fedotov A. S., Kirillov A. O. // *New Refractories*. — 2021. — No 12. — P. 28–33.

A porous, catalytically active converter based on large overseas SiC was synthesized. For the synthesis of the converter to the original SiC powder, ultrafine additives of the eutectic composition MgO and SiC were injected, the resulting mixture was pressed at a maximum pressure from 75 to 125 MPa, followed by sintering from 1200 to 1450 °C. The open porosity of the converters was ~ 40 %, the size of the pores from 4 to 6 μm. At 600 °C, ethylbenzene conversion was ~ 73 %, styrene yield ~ 9 %, selectivity by styrene ~ 12,3 %. The degree of catalyst catalyst for 2,5 h did not exceed ~ 0,003 wt. %, which is an ultra-low indicator that radically increases the life of a catalytic converter without the need for regeneration or replacement. Ill. 7. Ref. 10.

**Key words:** self-propagating high temperature synthesis (SHS), ceramic membrane, porosity, pressure, pressing, dehydrogenation, ethylbenzene, styrene.

UDC 669.15'782-198:666.322]:669.162.216

### **Development and application of SHS nitride ferrosilica to increase the resistance of the vomits of domain furnaces**

Manasheva E. M., Manashev I. R., Zathdinov M. Kh., Makarova I. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 12. — P. 34–41.

The experience of developing and obtaining composite nitride ferrosilica by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is presented. In the Conditions of NTPF «Etalon» Ltd., studies were conducted on nitrogenation in the combustion mode of powders Ferrosilization of standard brands in the laboratory and industrial SHS reactor. On the basis of the Metallurgical CCM process, the production of composite nitride ferrosilication was developed, which exceeds the properties of the furnace synthesis product. The results of industrial tests of domestic versatile masses with the addition of SHS nitride ferrosilication using PJSC MMK in the amount of 2000 m<sup>3</sup> on domain furnaces is presented. Ill. 6. Ref. 13. Tab. 4.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis (SHS), nitrogenated ferroalloys, metallurgical SHS, composite nitride ferrosilica, versatile mass.

UDC 666.3:546.62-31171]:017:536.495

### **Application of the statistical Weibull theory to estimate the thermal shock resistance of ceramic materials**

Ivanov D. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 12. — P. 42–49.

Within the framework of the concept used, it is assumed that the destruction of ceramics due to thermal shock is initiated from defects in its structure — stress concentrators. In this case, its thermal shock resistance can be determined using the Weibull theory. For this purpose, a statistically reliable sample of specimens was subjected to thermal shock. After that, its mechanical testing was carried out, calculating the Weibull parameters of the material (the threshold stress below which the probability of destruction is zero; the average strength value; the limit stress above which the probability of destruction is 100 %; Weibull modulus *m*). The degree of change of these parameters, in comparison with their values for sampling specimens before the thermal shock, served as an indicator of the thermal shock resistance. This indicator can be considered as a ceramic structure's resistance to the initiation of thermal cracks at existing stress concentrators. The results of determining the thermal shock resistance of alumina specimens using the statistical Weibull theory were confirmed by the results of determining their thermal shock resistance using the method of local thermal shock (LT). Ill. 7. Ref. 29. Tab. 2.

**Key words:** alumina ceramics, thermal shock resistance, local thermal shock (LT), thermal cycling, microdefects of the structure, stress concentrator, Weibull theory.

UDC 658.567.1:669.054.83

### **Development of the method of drug-containing waste by heat treatment in a reducing atmosphere**

Khaidarov T. B., Kozaev A. A., Khabibulin E. E., Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Lysov D. V., Kuznetsov D. V., Burmistrov I. N. // *New Refractories*. — 2021. — No 21. — P. 50–54.

The study of the phase, elemental and particle size distribution and the morphology of the sample of the

dust of electric steel-smelting production was studied. By thermogravimetric analysis, the temperature of heat treatment of the sample in the reducing atmosphere is determined, at which the greatest weight loss occurs. The element and phase composition of the reduced sample is determined, the effect of the temperature mode of processing to the degree of zinc removal from the sample is shown. Ill. 9. Ref. 26. Tab. 4.

**Key words:** dust, electrostalposyl production, metallization.

UDC 546.682-31.017:620.181.4

### **Changes in the crystal structure and electro physical properties of polycrystalline indium oxide when heated in air**

Solovyeva A. E. // *New Refractories*. — 2021. — No 12. — P. 55–60.

Under thermal and electrical influences in the range 25–1100 °C in the air, in the structure of indium oxide, a phase transition of the first order is detected at 550 °C, in which structural anionic vacancies are shifted into the lattice internodes and a disordered phase of type C<sup>1</sup> appears. In the temperature range of 550–800 °C in indium oxide, there is a gradual phase transition of the second order of ordered cubic type C to disordered type C<sup>1</sup>. The detected phase transformations are accompanied by a difference in the thermal expansion and the type of conductivity of the charge carriers. The ionic conductivity of charges in the structure of indium oxide exists up to 550 °C, with a energy of conductivity of charge 1.44 eV. In indium oxide in the temperature range of 550–800 °C there is a mixture of two types of ionic and electronic conductivity. Electronic conductivity is maintained in the temperature range of 800–1100 °C. The energy of electronic conductivity is 1.20 eV. Analytical and graphical methods determine the sizes of the radii of the cation indium, oxygen and anionic vacancy. The fragment of the change in the structure of the arrangement of atoms in indium oxide during heating and the application of an electric field in air, presented in the article, made it possible to understand the mechanism of the transition of anionic conductivity to electronic conductivity. The experimental data were used to calculate the mechanical properties of indium oxide. Ill. 5. Ref. 19.

**Key words:** oxide, indium, heating in air, crystal structure, X-ray examination, conductivity.

UDC 666.76.001.8

### **The refractory industry in 2020, the trends of its development. Part 1**

Axelrod L. M., Garten V. // *New Refractories*. — 2021. — No 12. — P. 61–69.

The state of the refractory market in Russia and the world by the end of 2020, the development of old and strengthening new trends in the technology of applying refractory materials in the lining of the aggregates in steel-smelting production is considered. The impact of the choice of technology and the quality of the applied fireproofs, the practice of using the lining and care for it to reduce the specific consumption of fireproof, expanding the role of unformed refractory materials and reducing the specific costs and costs for refractories. Ill. 7. Ref. 38. Tab. 2.

**Key words:** lining aggregates, specific costs, unformed refractory materials.