



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



ТЕПЛОПРОМПРОЕКТ

от проекта – до результата



**ИНЖИНИРИНГОВАЯ КОМПАНИЯ,
РЕШАЮЩАЯ ЛЮБЫЕ ЗАДАЧИ ПО
ТЕХНИЧЕСКОМУ ПЕРЕВООРУЖЕНИЮ
ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ**

6

ИЮНЬ 2013



COMPANY

Один из лидеров в области торговли минералами в России и СНГ.

Индустриальные минералы всех видов от одного поставщика!
Поставки из Китая, ЮАР, Турции, Бразилии, Канады и т.д.

Огнеупорные минералы: хромитовый песок, магнезит, периклаз, графит, боксит, муллит, корунд, карбид кремния и др.

Литейные минералы: шпат, хромитовый песок, оливин и др.

Поставки в любую точку России и СНГ,
удобные условия работы.

РЕКЛАМА



Standort Deutschland:

EK-Company GmbH & Co. KG
Waltherstrasse 9
DE-97074 Wuerzburg, Germany
Phone: +49 931 666878-0
Fax: +49 931 666878-29

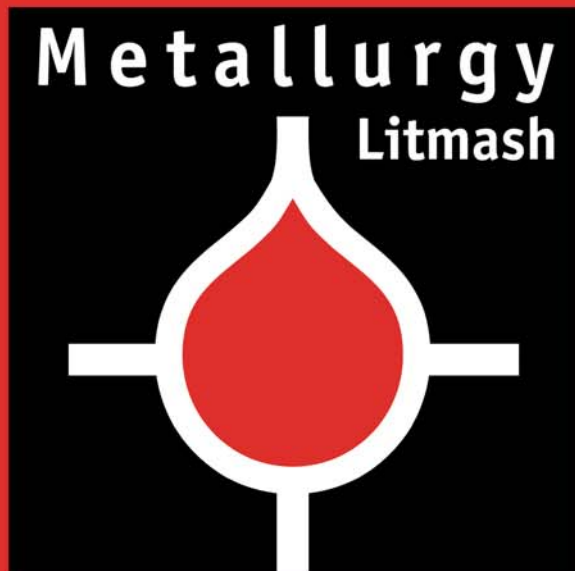
info@ek-company.com
www.ek-company.com



Офисы в России:

ООО „ЕК-РЕСУРСЕС“
ул. Воздвиженка д. 10
125009 г. Москва, Россия
Тел.: +7 495 7973732
Факс: +7 495 7973636

info@ek-company.com
www.ek-company.com



Международная выставка
машин, оборудования,
технологий и продукции
металлургической
промышленности
и литейного производства

25-28 июня 2013 г.

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»,
павильон 3

При содействии
ЦВК «Экспоцентр»



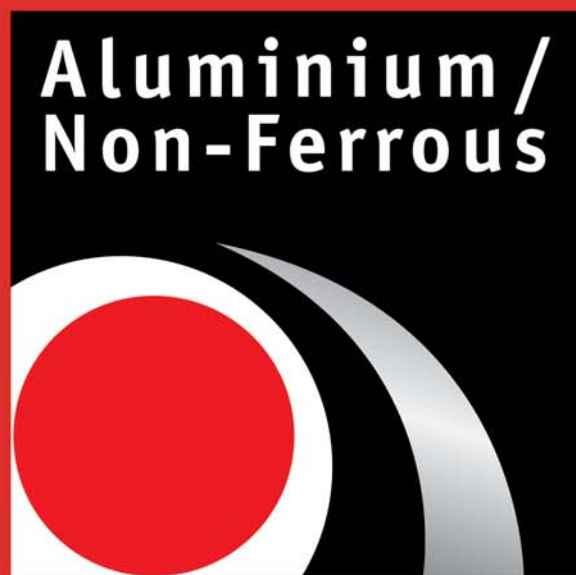
О Р Г А Н И З А Т О Р Ы :



129085, Россия, г. Москва, ул. Б. Марьинская, д. 9, стр. 1
Тел./факс: (495) 734-99-66
E-mail: info@metal-expo.ru
[Http://www.metal-expo.ru](http://www.metal-expo.ru)



Международная выставка
производителей
труб и трубопроводов



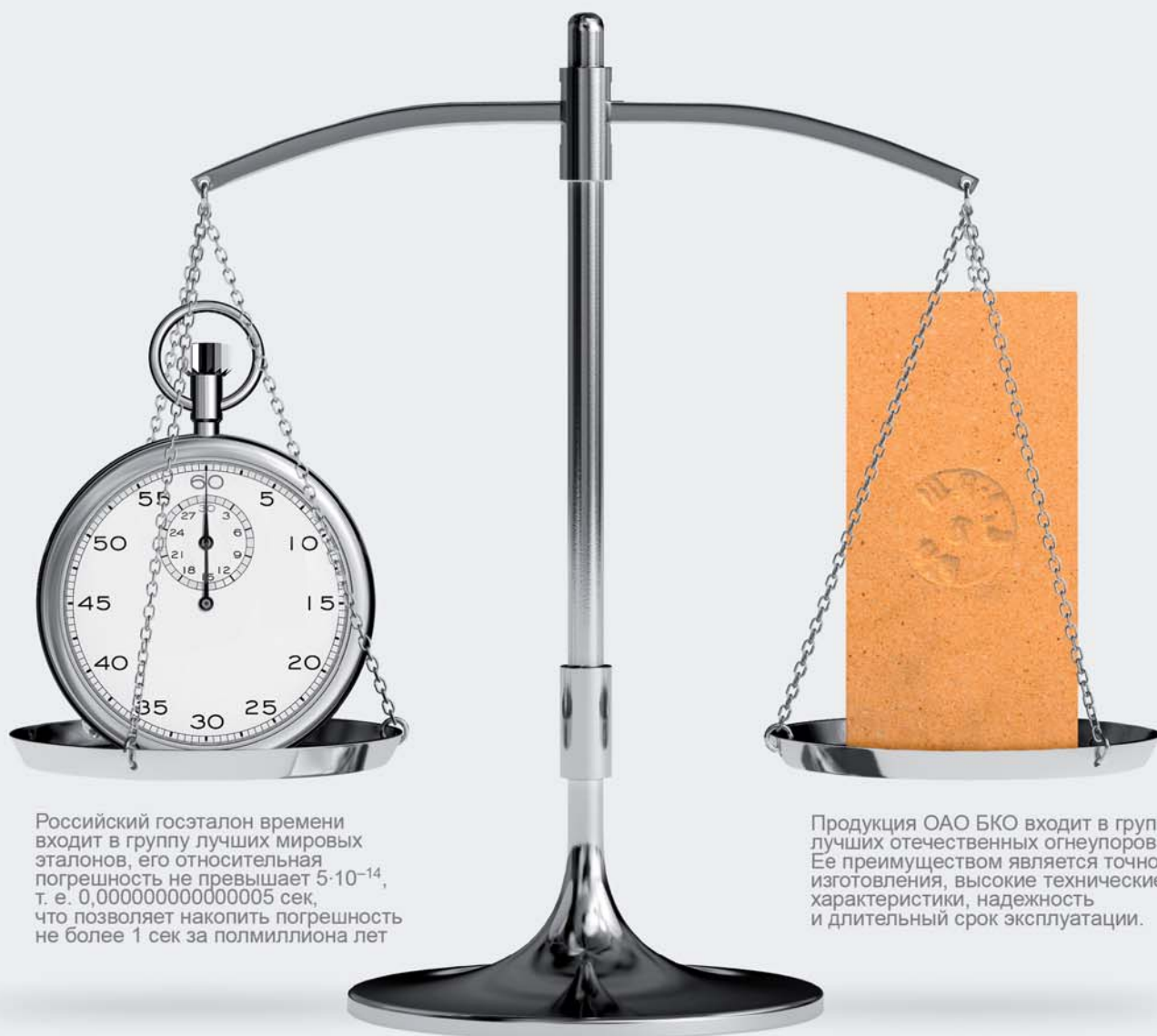
Международная выставка
оборудования, технологий
и продукции из алюминия,
цветных металлов и их сплавов



Messe Düsseldorf GmbH
P.O. Box 10 10 06
40001 Düsseldorf, Germany
Tel.: +49 (0) 2 11/45 60-77 93
Fax +49 (0) 2 11/45 60-77 40
www.messe-duesseldorf.de
RyfischD@messe-duesseldorf.de



БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ



Российский госэталон времени входит в группу лучших мировых эталонов, его относительная погрешность не превышает $5 \cdot 10^{-14}$, т. е. 0,000000000000005 сек, что позволяет накопить погрешность не более 1 сек за полмиллиона лет

Продукция ОАО БКО входит в группу лучших отечественных огнеупоров. Ее преимуществом является точность изготовления, высокие технические характеристики, надежность и длительный срок эксплуатации.

ВРЕМЯ ОПРЕДЕЛЯЕТ КАЧЕСТВО

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ" - СТАРЕЙШЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ ОТРАСЛИ, ВЫПУСКАЮЩЕЕ БОЛЕЕ 300 ТЫС. ТОНН ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ И 200 ТЫС. ТОНН ПРОПАНТОВ В ГОД. ПРЕДПРИЯТИЕ РАСПОЛАГАЕТ ЗАПАСАМИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ, ИМЕЕТ СОВРЕМЕННУЮ ПРОИЗВОДСТВЕННУЮ И НАУЧНУЮ БАЗУ, АККРЕДИТОВАННЫЕ В СИСТЕМЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ ИСПЫТАТЕЛЬНУЮ И МЕТРОЛОГИЧЕСКУЮ ЛАБОРАТОРИИ, КВАЛИФИЦИРОВАННЫЕ КАДРЫ

РОССИЯ, 174411, НОВГОРОДСКАЯ ОБЛАСТЬ, Г. БОРОВИЧИ, УЛ. МЕЖДУНАРОДНАЯ Д.1 Тел.: +7 (81664) 92500, 92413 Факс: +7 (81664) 92525

WWW.BOROVICHI-NOV.RU

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АБРАМОВ Е. П.
ГРИШПУН Е. М.
ДИБРОВ И. А.
ЗАЙЦЕВ В. А.
ЗАКАРЯН О. К.
ИВАНУШКИН А. Г.
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.
ЛУКЬЯНОВ В. Б.
МОЖЖЕРИН В. А.
ОДЕГОВ С. Ю.
САРЫЧЕВ В. Ф.
СКОРОХОДОВ В. Н.
ЭНТИН В. И.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КРАСНЫЙ Б. Л.**
Зам. главного редактора **КАЩЕЕВ И. Д.**

АКСЕЛЬРОД Л. М.	МИГАЛЬ В. П.
АНТОНОВИЧ В.	МОСИНА Т. В.
АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОВСЯННИКОВ В. Г.
БАРИНОВ С. М.	ОЙСТРАХ А. В.
БЕЙЛИНА И. Ю.	ОРДАНЬЯН С. С.
БЕЛОУСОВА В. Ю.	ОЧАГОВА И. Г.
БЕЛЯКОВ А. В.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
БУРАВОВ А. Д.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПОМОРЦЕВ С. А.
ВИКУЛИН В. В.	ПРИМАЧЕНКО В. В.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ПЫРИКОВ А. Н.
ВЯТКИН А. А.	СЕМЧЕНКО Г. Д.
ГУРИН В. Н.	СИЗОВ В. И.
ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОВ В. Н.
ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОЛОВ В. А.
ДРУЖИНИН Г. М.	СУВОРОВ С. А.
ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
КОНАКОВ В. Г.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТРАВИЦКОВА А. Н.
ЛУКИН Е. С.	

Научные редакторы **Г. Г. Гаврик, А. Н. Синицына**
Художник-дизайнер **Е. С. Благовидов**
Компьютерная верстка **Е. С. Благовидова**
Корректор **Ю. И. Королёва**

Журнал зарегистрирован в Министерстве РФ
по делам печати, телерадиовещания
и средств массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-46130 от 10.08.2011 г.

Адрес редакции:
127006, Москва, Старопименовский пер., 8, стр. 1-1А
Тел.: (495) 755-90-91, 699-97-85. Тел./факс: (495) 755-90-40
E-mail: ogneupor@imet.ru, info@imet.ru
Internet: www.imu.ru; www.imet.ru



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



Отпечатано в типографии ФГУП Издательство «Известия»
127994, Москва, Пушкинская пл., 5
Тел.: (495) 694-36-36, 694-30-20

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, а также в каталог российских электронных периодических изданий

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 18.06.13. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Офсетная печать. Усл. печ. л. 9,50
Уч.-изд. л. 9,31. Заказ 1615

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Тогобицкая Д. Н., Хамхот'ко А. Ф., Циватая Н. А., Степаненко Д. А. Коррозионная активность щелочесодержащих шлаков по отношению к огнеупорной футеровке доменной печи. 5

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Урванцев А. И., Кашчев И. Д. Сухое обогащение кианитовых руд. 10

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Косырев Н. П., Валиев Н. Г., Симисин Д. И., Курочкин В. А., Замураев А. Е. Теоретические исследования процесса разгрузки контейнеров контейнерного пневмотранспорта сегодня и пневмотранспорт завтрашнего дня. 13

ТЕПЛОТЕХНИКА

Лисиенко В. Г., Шлеймович Е. М. Улучшение тепловых характеристик печей и условий работы футеровки при развитии методов струйно-факельной интенсификации нагрева металла. 23

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Онищенко Д. В., Рева В. П. Формирование многослойных углеродных нанотрубок из растительного сырья для модифицирования углеродсодержащих огнеупоров. 31

Бутырин Г. М., Проценко А. К., Мостовой Г. Е. Изучение пористой структуры, проницаемости и прочности материала марок УПА-3 и УПА-4. 35

Стонис Р., Пундиене И., Антонович В., Клигис М., Спудулис Е. Исследование эффекта замены микрокремнезема в составе жаростойкого бетона добавкой на основе метаксолина. 43

Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Ермолаев А. С. Исследование возможности снижения температуры предварительной кристаллизации литийалюмосиликатного стекла и его использования для изготовления изделий радиотехнического назначения. 49

Дал Бо М., Хотза Д. Использование утилизированных керамических материалов в производстве трехкомпонентных огнеупоров. 54

Инновационные технологии получения керамики

Шляпин А. Д., Омаров А. Ю., Тарасовский В. П., Трифонов Ю. Г. Изучение порошков оксида алюминия, полученных методом химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава. 63

ЭКОЛОГИЯ

Логачёв И. Н., Логачёв К. И., Аверкова О. А. Способы и средства снижения энергоёмкости аспирационных систем при перегрузке сыпучих материалов. 66

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 71

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Захаренко В. А. Учебно-методический семинар-совещание «Эталонные и рабочие средства измерения в области теплофизики» 73

Abstracts. 74

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Togobitskaya D. N., Khamhot'ko A. F., Tsivataya N. A., Stepanenko D. A. Alkali-containing slag's corrosive activity against the blast furnace's refractory lining. 5

RAW MATERIALS

Urvantsev A. I., Kashcheev I. D. Dry enrichment of kyanitic ore 10

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Kosyrev N. P., Valiev N. G., Simisinov D. I., Kurochkin V. A. Theoretical investigation of container discharging for today's container pneumatic transport and the pneumatic transportation of tomorrow 13

HEAT ENGINEERING

Lisienko V. G., Shleimovich E. M. The influence of jet-flare enhancement for the metal heating on the improving of both thermal performances and lining working conditions. 23

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Onishchenko D. V., Reva V. P. The multilayer carbon nanotubes forming out of vegetal resources in order to modify the carbon-containing refractories 31

Butyrin G. M., Protsenko A. K., Mostovoi G. E. The investigation of porous structure, permeability and strength for UPA-3 and UPA-4 materials 35

Stonis R., Pundiene I., Antonovich V., Kligis M., Spudulis E. The investigation of replacement effect of microsilica for the metakaolin-based addition in the heat-resistant concrete 43

Suzdal'tsev E. I., Kharitonov D. V., Ermolaev A. S. The investigation of the possibility to low the pre-crystallization temperature of the lithium-aluminum-silicate glass and its using for the radio-technical parts production 49

Dal Bó M., Hotza D. Use of recycled ceramic materials in the manufacturing of a triaxial refractory 54

Innovative technologies for ceramics production

Shlyapin A. D., Omarov A. Yu., Tarasovskii V. P., Trifonov Yu. G. Investigation of aluminum oxide powders formed by means of chemical dispersion of alumina-magnesium alloys 63

ECOLOGY

Logachev I. N., Logachev K. I., Averkova O. A. Way and means of energy consumption decreasing for dust-exhaust systems when loose materials transferring. 66

INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories 71

INFORMATION

Zakharenko V. A. Educational and methodical workshop «Standard and ordinary measuring instruments in the thermal physics field» 73

Abstracts. 74

Д. Т. Н. Д. Н. Тогобицкая, К. Т. Н. А. Ф. Хамхотко, Н. А. Циватая,
К. Т. Н. Д. А. Степаненко

Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова НАНУ, г. Днепропетровск, Украина

УДК 669.162.275.2:669.162.212

КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ЩЕЛОЧЕСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКЕ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

Рассмотрены механизм и характер разрушения огнеупорных материалов футеровки доменной печи под воздействием щелочесодержащих шлаков. Представлен анализ коррозионной активности щелочесодержащих шлаков по отношению к огнеупорной футеровке доменной печи и предложены физико-химические критерии и модели оценки агрессивного воздействия щелочесодержащих шлаков.

Ключевые слова: огнеупорная футеровка, щелочи, шлак, доменная печь, вязкость, поверхностное натяжение.

Продолжительность эксплуатации доменной печи между ремонтами зависит в основном от срока службы ее огнеупорной кладки, которая подвергается воздействию ряда физических и химических факторов (давление столба шихтовых материалов, химическое воздействие чугуна, шлака, газовой фазы и др.), в том числе воздействию соединений щелочных металлов [1].

Каждый час из шихты доменной печи в восходящие газы выделяются сотни килограммов щелочей [2]. Часть из них насыщает футеровку, влияет на поведение цинка, цинковых соединений, углерода и в значительной степени изменяет физико-механические свойства и фазовый состав огнеупоров. Щелочные соединения (оксиды, карбонаты, хлориды, сульфаты, сульфиты и др.) с 810 °С начинают реагировать в газообразном состоянии в нейтральной или окислительной среде с шамотными огнеупорами с образованием щелочных алюмосиликатов. При этом происходит увеличение объема до 45 %, что приводит к возникновению напряжений и скалыванию новообразований. Открытая пористость насыщенной щелочами части алюмосиликатного огнеупора уменьшается до 2,5 % [3].

Взаимодействие щелочей с огнеупорной футеровкой происходит в несколько стадий: образование паров щелочесодержащих соединений, их проникновение внутрь огнеупоров, конденсация, насыщение пор, реакция расплава с газовой средой печи. При наличии в огнеупоре SiO_2 (в муллитовом зерне или в связке) образуются щелочные соединения.

Как показано в работе [2], в рабочей зоне огнеупора после службы в шахте доменной печи присутствуют лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, калиофи-

лит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, нефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, участки геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, β -глинозем трех видов ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), виллемит $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$, сфалерит ZnS , акмит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, сандин $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, а также карбонаты калия и натрия, сульфиды кальция, железа и др. При этом количество щелочных алюмосиликатов по высоте шахты и глубине кладки колеблется в широких пределах. Пробы огнеупора, отобранные из средней части шахты, в меньшей мере насыщены легкоплавкими компонентами расплава по сравнению с огнеупорами из нижней части шахты.

При высоких температурах щелочные соединения могут восстанавливаться до чистых металлов, которые при взаимодействии с газами образуют карбонаты, бикарбонаты, цианиды. Часть из них уходит с газами, оставшаяся часть реагирует с огнеупорами. В результате химической коррозии углеродистой футеровки металлоприемника в ней формируется хрупкий слой (рыхлая зона), насыщенный щелочами в комбинации с соединениями цинка. Этот слой под горячей поверхностью (изотерма 800 °С) повышает напряжения в углеродистой футеровке, приводящие к ее разрушению [4].

Износ огнеупорного материала в нижней части доменной печи происходит вследствие химического взаимодействия его со шлаком (шлакоразъедания), из-за образования легкоплавких соединений растворения огнеупоров. Стойкость огнеупора против шлакоразъедания называется шлакоустойчивостью. Шлакоразъедание является наиболее распространенным видом разрушения футеровки доменной печи (около 70 % случаев) [5].

Механизм и характер разрушения огнеупорных материалов кладки доменной печи в значительной мере зависят от глубины проникновения щелочей в массу огнеупора, а эта задача к настоящему времени изучена далеко не достаточно. Результаты исследований механизма разрушения огнеупоров из-за воздействия на них щелочей, проведенных с целью определения возможности увеличения срока службы футеровки, показали, что в огнеупорной кладке из алюмосиликатных изделий средней и нижней частей шахты, а также в зоне фурм калий конденсируется не только на поверхности пор и трещин, но и проникает внутрь изделия, где содержание K_2O достигает 15 % [6].

Коррозионному воздействию шлака на огнеупор предшествует смачивание, прилипание и пропитка огнеупора этим шлаком. Глубина проникновения шлака в пористый огнеупор определяется из уравнения [7]

$$x = \sqrt{k\tau} \quad (1)$$

или после расшифровки константы скорости k

$$x = \sqrt{\frac{0,0981\sigma\cos\theta}{2\eta r\tau}}, \quad (2)$$

где x — глубина пропитки, мм; k — константа скорости пропитки; τ — время воздействия расплава, с; r — радиус пор, м; σ — поверхностное натяжение шлака, Н/м; θ — угол смачивания огнеупора шлаком, град; η — вязкость расплава, Па·с.

При изменении температуры наиболее существенно изменяются вязкость и краевой угол смачивания. Изменение поверхностного натяжения пропитывающего расплава и размера пор огнеупора невелики и не могут существенно изменить скорость пропитки. С изменением основности шлаков вязкость также изменяется более существенно, чем поверхностное натяжение. Так, по данным С. И. Попова с соавторами [8, с. 550–557] с увеличением доли SiO_2 в шлаке с 20 до 35 % поверхностное натяжение уменьшилось всего на 15 %, а вязкость увеличилась в несколько раз.

Наиболее часто наблюдаемое шлакоразъедание огнеупоров — результат воздействия двух процессов: коррозии — чисто химического взаимодействия огнеупора и шлака — и эрозии — механического истирания футеровки движущимся шлаком или твердыми частицами. Эти процессы интенсифицируют один другого. Эрозия увеличивает поверхность взаимодействия огнеупора и шлака. Но самое главное заключается в том, что эрозия способствует смыванию с поверхности огнеупора верхней пленки шлака. Пленка насыщена огнеупором, поэтому относительно слабо реагирует с ним и играет роль защитного слоя. Если бы не было эрозии, то процесс шлакоразъедания остановился бы сравнительно быстро. С другой

стороны, наличие коррозии сильно разрыхляет огнеупор, вследствие чего ускоряется эрозия [9]. Шлакоразъедание зависит от ряда факторов: состава огнеупора и его структуры (плотности, пористости, газопроницаемости); состава и свойств (прежде всего вязкости) шлака; условий воздействия шлака (статическое, динамическое). При воздействии вязких шлаковых расплавов процесс растворения огнеупора лимитируется скоростью диффузии и в неподвижном шлаке соответствует закону Нернста [9]:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{D}{\delta} S(C_n - C_\tau). \quad (3)$$

После подстановки коэффициента диффузии по формуле Эйнштейна [9]

$$D = \frac{RT}{6\pi r N \eta} \quad (4)$$

получаем выражение для скорости изменения концентрации огнеупора в шлаке

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{R}{6\pi N} \frac{ST}{r\eta} \frac{C_n - C_\tau}{\delta}, \quad (5)$$

где $\frac{dC}{d\tau}$ — скорость растворения огнеупора, кг/с;

R — газовая постоянная, Н·м/(кмоль·К); N — число Авогадро, 1/кмоль; S — поверхность огнеупора (включая поры и другие неровности), смоченная расплавленным шлаком, м²; T — абсолютная температура, К; r — радиус диффундирующих частиц огнеупора и шлака, м; η — вязкость шлака, Па·с; C_n — концентрация насыщения шлака растворившимся огнеупором при данной температуре, кг/м³; C_τ — концентрация огнеупора в шлаке в момент времени τ , кг/м³; δ — толщина диффузионного слоя, т. е. пленки шлака на огнеупоре, в которой концентрация падает от C_n до $C = 0$ м.

Этой формулой не представляется возможным пользоваться для непосредственного вычисления скорости растворения огнеупора в шлаке, так как не поддаются прямому определению величины S , r и δ , но она позволяет анализировать все факторы, влияющие на процесс разъедания огнеупора.

Основным фактором, существенно влияющим на процесс шлакоразъедания, является температура. Кроме того, что температура входит в числитель, она резко (в логарифмической зависимости) влияет на изменение вязкости, а также существенно изменяет величину C_n . Практически повышение температуры на 10–20 °С может усилить процесс шлакоразъедания на 20 % и более.

Важнейшими факторами, определяющими интенсивность шлакоразъедания, являются составы огнеупора и шлака, которые определяют величину C_n . Для близких по составу огнеупора и шлака значение C_n мало, насыщение наступает

быстро, и шлакоразъедание невелико. Чем больше расходятся по своей химической природе огнеупор и шлак, тем меньше шлакоустойчивость огнеупора по отношению к данному шлаку. Отсюда возникло известное правило подбора огнеупоров в металлургии, согласно которому для кислого шлака подбирают кислый огнеупор, а для основного — основной. Увеличение в шлаке количества того или иного оксида вызывает повышение или понижение агрессивности шлака по отношению к огнеупору конкретного состава.

Для сравнительной оценки влияния состава шлаков на их агрессивность по отношению к огнеупорам предложены формулы в виде различных соотношений оксидов аналогично основности шлаков [9]. Так, глубину шлакоразъедания K_{1500} , мм, шамотного огнеупора состава: 60–70 % SiO_2 ; 30–40 % Al_2O_3 при 1500 °C в работе [9] предложено оценивать по формуле

$$K_{1500} = 1,8 \frac{7\text{CaO} + 4\text{MgO} + 4\text{FeO} + 3\text{MnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,5\text{P}_2\text{O}_5}, \quad (6)$$

где CaO, MgO, Al_2O_3 и др. — содержание оксидов в шлаке, мас. %.

Непосредственное определение глубины разъедания по формуле (6) весьма условно, так как в ней не учитывается структура огнеупора. Коэффициенты в формуле позволяют лишь сравнить влияние отдельных оксидов на износ шамотных огнеупоров.

Влияние содержания в шлаке щелочей (Na_2O и K_2O) на активность взаимодействия с шамотными огнеупорами в значительной мере зависит от степени связанности их в силикаты. В работе [9] предложена формула для относительной оценки $K_{\text{отн}}$ активности щелочных шлаков при взаимодействии с алюмосиликатными огнеупорами:

$$K_{\text{отн}} = \frac{R_2\text{O} + \text{RO}}{R_2\text{O}_3 + \text{RO}_2 + R_2\text{O}_5 + \text{щелочные силикаты}}, \quad (7)$$

где $R_2\text{O}$ — свободные щелочи.

Большой интерес представляет оценка А. Н. Шешминцевым [9] активности взаимодействия огнеупора со шлаком, дающая ионную трактовку процесса. На основании его работы дана формула для определения влияния поверхностного натяжения шлака и его вязкости на глубину проникновения x в пористый огнеупор:

$$x = \sqrt{\frac{9,81 \cdot 10^{-2} \sigma \cos \alpha}{2\eta}} r_n \tau, \quad (8)$$

где σ — поверхностное натяжение шлака, Н/м; α — угол смачивания, град; η — вязкость расплава, Н·с/м²; r_n — радиус пор, м; τ — время воздействия расплава, с.

Описанные уравнениями (6) и (7) критерии трактуют расплавы шлаков как механическую

смесь исходных компонентов шихты без учета характеристик межатомного взаимодействия и роли структуры расплавов в формировании их свойств. Кроме того, использование этих критериев ограничено применением для отдельных огнеупоров в узком диапазоне составов.

Подход к описанию структуры оксидных систем с позиций теории направленной химической связи [10] позволяет оценить взаимодействие шлаков с огнеупорами на качественно новой основе. Структура шлака рассматривается как химически единая система, основными интегральными параметрами, характеризующими межатомное взаимодействие в оксидном расплаве, являются: Z^Y — химический эквивалент, d — структурный фактор, $\text{tg}\alpha$ — катионная характеристика.

Интегральные параметры позволяют «свернуть» информацию о любом составе шлака и огнеупора независимо от сочетания компонентов в составе и их соотношения в виде, удобном для решения задач прогнозирования. Взаимодействие шлаков с огнеупорами может быть охарактеризовано сочетанием соответствующих параметров, например в виде разностных параметров ΔZ^Y , Δd , $\Delta \text{tg}\alpha$ [11]:

$$\Delta Z^Y = \Delta Z^Y_{\text{огнеупора}} - \Delta Z^Y_{\text{шлака}}, \quad (9)$$

$$\Delta d = \Delta d_{\text{огнеупора}} - \Delta d_{\text{шлака}}, \quad (10)$$

$$\Delta \text{tg}\alpha = \Delta \text{tg}\alpha_{\text{огнеупора}} - \Delta \text{tg}\alpha_{\text{шлака}}. \quad (11)$$

Для оценки агрессивности доменных шлаков по отношению к различным огнеупорам с учетом их химического состава, пористости и температуры эксплуатации, а также состава шлака получено уравнение ($R = 0,8$ %, $\mu = 7,5$, $S = 32$ %) [5]:

$$\lg K = -5,126 + 2,234 \Delta d + 4,059 \Delta Z^Y + 73,443 \Delta \text{tg}\alpha + 0,0356 P + 0,0042 T, \quad (12)$$

где K — константа скорости пропитки за 30 мин выдержки, 10^{-7} см²/с; ΔZ^Y , Δd , $\Delta \text{tg}\alpha$ — разностные параметры огнеупора и шлака; P — открытая пористость огнеупора, %; T — температура эксплуатации огнеупора, °C; R — коэффициент корреляции; μ — критерий надежности; S — остаточное среднеквадратичное отклонение, %.

Уравнение (12) позволяет с удовлетворительной для практики точностью получить сравнительную оценку стойкости огнеупоров различного состава и пористости к корродирующему воздействию доменных шлаков при высоких температурах в реально существующем диапазоне изменения состава шлаков.

Таким образом коррозионная активность шлака по отношению к огнеупорам обусловлена его свойствами, которые, в свою очередь, зависят от химического состава шлака. При этом немало-

важное значение имеют также состав огнеупоров и их свойства (пористость, плотность, газопроницаемость, огнеупорность, смачиваемость шлаками и др.). Так, углеродосодержащие огнеупоры или оксидные огнеупоры, пропитанные углеродосодержащим веществом [5], практически не смачиваются шлаками и слабо взаимодействуют с ними. Поэтому их используют наряду с высокоглиноземистыми огнеупорами при футеровке металлоприемника в нижней части шахты доменной печи.

В реальных условиях доменного производства материалы для футеровки и динамические условия взаимодействия футеровки со шлаками остаются неизменными. В этой связи с точки зрения увеличения длительности кампании и безопасности эксплуатации доменной печи актуальной является проблема оценки коррозионной активности щелочесодержащих доменных шлаков.

Выше было показано (формулы (2), (5), (8), (12)), что коррозионная активность шлаков по отношению к огнеупорам определяется их свойствами: прежде всего вязкостью η , а также поверхностным натяжением σ и краевым углом θ смачивания по отношению к огнеупорам. В то же время кинетические условия взаимодействия доменного шлака с чугуном (десульфурация) также определяются свойствами шлакового расплава, такими как вязкость и поверхностное натяжение. При уменьшении вязкости шлака возрастает диффузионная подвижность и, следовательно, растет скорость взаимодействия с контактирующими фазами, в том числе усиливается десульфурация чугуна, однако возрастает и коррозионный износ огнеупоров.

Исследованиями разных авторов выявлено существенное разжижающее действие щелочных оксидов на конечные и особенно первичные железосодержащие доменные шлаки. Наиболее эффективно снижают вязкость и температуру плавления первые порции щелочных оксидов в доменных шлаках. Особенно сильно это происходит при добавке до 0,5 %, немного медленнее при добавке от 0,5 до 3 %, затем разжижающее действие несколько снижается. Оксид натрия оказывает более сильное разжижающее воздействие на шлаки различной основности, чем оксид калия, что может быть объяснено различием размеров ионных радиусов натрия (0,098 нм) и калия (0,133 нм) [12].

В доменной практике стремятся поддерживать вязкость конечного шлака в интервале 0,2–0,5 Па·с. При этом оптимальная величина вязкости 0,3 Па·с [5]. Превышение вязкости более 0,5 Па·с существенно замедляет диффузионную подвижность шлакового расплава и взаимодейст-

вие в нем. Серопоглощительная способность шлака снижается и, следовательно, возрастает содержание серы в чугуне. С другой стороны, снижение вязкости до 0,2 Па·с и ниже значительно увеличивает диффузионную подвижность и коррозионную активность шлака, что приводит к усиленному износу футеровки, особенно при накоплении в печи щелочей, как следует из данных [1, 2].

В работах В. Н. Андропова, С. В. Нестеренко [13], Н. И. Чернова, Л. А. Сафиной [14] показано влияние поверхностного натяжения доменных шлаков на условия контакта взаимодействующих фаз и скорость их взаимодействия. В частности, щелочи снижают поверхностное натяжение шлаков, а серопоглощительная способность шлаков увеличивается при уменьшении их поверхностного натяжения, что подчеркивает диффузионный характер взаимодействия в шлаковом расплаве. Для повышения серопоглощительного потенциала доменных шлаков необходимо увеличить их основность, что способствует увеличению поверхностного натяжения, а это, в свою очередь, не только ухудшает условия десульфурации, но и повышает адгезию шлака к огнеупору и глубину пропитки шлаком огнеупора, т.е. усиливает коррозионную активность шлака и износ футеровки.

Увеличение основности шлака ухудшает также условие перехода щелочей в шлак, так как для увеличения выхода щелочей с печи необходима наводка кислых шлаков. Происходит накопление щелочных соединений в рабочем пространстве печи и усиление их воздействия на шихтовые материалы и огнеупорную футеровку. Изложенное свидетельствует о важности прогноза свойств щелочесодержащих доменных шлаков как для оптимизации качества чугуна, так и для повышения стойкости огнеупорной футеровки.

Используя подход к описанию структуры шлаков на основе параметров межатомного взаимодействия, представленный в работе [10], и исходные данные о вязкости щелочесодержащих синтетических и натуральных доменных шлаков предприятий Украины, нами получена более точная модель для прогнозирования вязкости конечных доменных шлаков, включающая физико-химические критерии, отображающие влияние щелочей ($R^2 = 0,76$):

$$\log \eta = 33,76612 - 109,385\rho + 77,89968\rho^2 - 0,0296K + 8,09583(1000/T), \quad (13)$$

где ρ — показатель стехиометрии расплава, равный отношению количества катионов к количеству анионов; $K = \% K_2O \cdot \log(d\Delta Zm)$; d — среднестатистическое межъядерное расстояние; ΔZm — параметр, учитывающий неравновесность катионной подрешетки.

Аналогично разработана модель для прогнозирования поверхностного натяжения доменных шлаков ($T = 1550^\circ\text{C}$), включающая параметры межатомного взаимодействия и содержание щелочей в шлаке ($R^2 = 0,956$):

$$\sigma = (-375,93\Delta e^2 - 1882\Delta e - 1861,6)(2,3 \cdot \% \text{K}_2\text{O}), \quad (14)$$

где Δe — количество электронов, локализуемых в направлении связи катион — анион.

За основу приняты экспериментальные данные [13], охватывающие диапазон составов реальных шлаков предприятий Украины в температурном диапазоне, который соответствует реальным условиям доменной плавки.

Одним из путей повышения стойкости футеровки горна и лещади, кроме уменьшения агрессивного воздействия металлургических расплавы на огнеупорную футеровку доменной печи и принятия соответствующих конструктивных решений, является применение для этих зон углеродистых огнеупорных материалов.

В последние годы для футеровки доменных печей успешно применяют углеродистые и особенно карбидкремниевые огнеупоры. Карбидкремниевые огнеупоры в сравнении с другими доменными огнеупорами имеют преимущества: повышенную устойчивость к щелочам, высокие термостойкость и теплопроводность, наименьший размер пор. Это не значит, что карбидкремниевые изделия вытесняют все другие огнеупоры из нижнего строения доменной печи. Перспективным считается сочетание карбидкремниевых огнеупоров с графитовыми [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продолжительность кампании доменных печей зависит в значительной мере от срока службы огнеупорной кладки, которая подвергается в печи воздействию ряда физических и химических факторов (давление столба шихтовых материалов, химическое воздействие чугуна, шлака, газовой фазы и др.), в том числе и воздействию соединенных щелочных металлов.

Коррозионная активность шлакового расплава по отношению к огнеупорам определяется его свойствами: вязкостью, смачивающей способностью, поверхностным натяжением. При этом роль вязкости является решающей.

Точность прогнозирования физико-химических свойств шлакового расплава в значительной степени определяется соответствием модельного представления их структуры. «Свертка» информации о составе шлака и огнеупора с использованием интегральных модельных физико-химических параметров, характеризующих межатомное взаимодействие, позволяет с удовлетворительной для практических целей точностью прогнозировать

результаты этого взаимодействия в системе огнеупор — шлак.

Библиографический список

1. **Корякова, О. Ф.** Совершенствование технологии доменной плавки с целью уменьшения отрицательного влияния щелочей и цинка / О. Ф. Корякова, В. В. Щепанский, А. А. Парцевский // *Черная металлургия*. — 1980. — Вып. 15. — С. 13–33.
2. **Питак, Н. В.** Основные причины износа огнеупоров в шахте доменной печи и пути повышения их стойкости / Н. В. Питак // *Огнеупоры*. — 1980. — № 4. — С. 41–45.
3. **Воронов, Г. В.** Огнеупорные материалы и изделия в промышленных печах и объектах вспомогательного назначения : учеб. пособие / Г. В. Воронов, В. А. Старцев. — Екатеринбург : УГТУ — УПИ, 2006. — 286 с.
4. **Терентьев, В. Л.** Выбор футеровки лещади и горна ДП № 4 ММК / В. Л. Терентьев, В. Г. Овсянников, А. Н. Никифоров [и др.] // *Черная металлургия*. — 2004. — № 10. — С. 42–45.
5. **Приходько, Э. В.** Коррозионная активность шлаков по отношению к огнеупорам и свойства доменных шлаков / Э. В. Приходько, А. Ф. Хамхотко, Д. Н. Тогобицкая [и др.] // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. — 2006. — № 1. — С. 16–21.
6. **Можаренко, Н. М.** Уменьшение вредного влияния щелочных металлов в доменной плавке / Н. М. Можаренко, А. С. Нестеров, А. Д. Джигота [и др.] // *Фундаментальные и прикладные проблемы в черной металлургии* : сб. науч. тр. — Днепропетровск : ИЧМ НАН Украины. — 2005. — Вып. 11. — С. 14–20.
7. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.
8. **Попель, С. И.** Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах / С. И. Попель, М. А. Шерстобитов, Б. В. Царевский. — Нальчик : Кабардино-Балкарское книжное издательство, 1965.
9. **Залкинд, Я. И.** Огнеупоры и шлаки в металлургии / Я. И. Залкинд, Ю. В. Троянkin. — М. : Металлургиздат, 1964. — 288 с.
10. **Приходько, Э. В.** Металлохимия многокомпонентных систем / Э. В. Приходько. — М. : Металлургия, 1995. — 320 с.
11. **Приходько, Э. В.** Методика физико-химического моделирования результатов процессов на границе раздела твердых и жидких фаз / Э. В. Приходько, В. Ф. Мороз // *Неорганические материалы*. — 2002. — Т. 38, № 5. — С. 616–621.
12. **Хамхотко, А. Ф.** Роль щелочей в формировании свойств доменных шлаков / А. Ф. Хамхотко, Д. Н. Тогобицкая, П. И. Оторвин [и др.] // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии* : сб. науч. тр. ИЧМ. — 2006. — Вып. 13. — С. 225–230.
13. **Нестеренко, С. В.** Физические свойства металлургических шлаков : справочное издание / С. В. Нестеренко, Н. А. Овчинников, В. М. Хоменко. — Донецк : Донецчина, 2001. — 224 с.
14. **Сафина, Л. А.** Влияние состава, вязкости, поверхностного натяжения доменного шлака на его обескисляющую способность / Л. А. Сафина, Н. И. Чернов // *Изв. АН СССР. Металлы*. — 1979. — № 1. — С. 44–48. ■

Получено 13.02.13

© Д. Н. Тогобицкая, А. Ф. Хамхотко,
Н. А. Циватая, Д. А. Степаненко, 2013 г.

¹ ООО «Русская корона», г. Екатеринбург, Россия

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

УДК 666.762.1:622.778.017.2

СУХОЕ ОБОГАЩЕНИЕ КИАНИТОВЫХ РУД

Изучен процесс обогащения кианитовых руд по сухой технологии. Способ позволяет снизить энергопотребление с 300–400 до 15–25 кВт·ч/т по сравнению с методом флотации. Сухая электрическая сепарация позволила получить концентраты с содержанием 59–60 % Al_2O_3 с одновременным выпуском чистого кварца («хвосты»).

Ключевые слова: кианит, обогащение, энергоэффективность, электрическая сепарация.

Метастабильные минералы группы силлиманита (андалузит, силлиманит и кианит) с общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и теоретическим содержанием Al_2O_3 и SiO_2 , равным 62,9 и 37,1 мас. % соответственно, широко используются в качестве алюмосиликатного сырья в огнеупорной промышленности. Андалузит, силлиманит и кианит при обжиге увеличиваются в объеме на 4, 8 и 16–18 %, в силу чего первые два минерала непосредственно применяют в производстве огнеупоров, в то время как кианит необходимо предварительно обжигать.

Большая часть эксплуатируемых в мире месторождений метастабильных минералов разрабатывается открытым способом. Добыча ведется при среднем содержании в рудах полезного компонента 10–15 % и запасах сырья в 1 млн т. Методы обогащения включают дробление, классификацию, разделение по плотности и флотацию (как наиболее эффективный способ получения высококачественных концентратов). Коммерческий продукт содержит 56–59 % Al_2O_3 , 38–40 % SiO_2 и менее 3 % примесей.

Основными производителями концентратов минералов силлиманитовой группы являются ЮАР, США, Индия, Франция, Бразилия. В России большие запасы кианита имеются на Урале и в Карелии. Прогнозируемые ресурсы кианита Карабашского месторождения оцениваются в 10 млн т при содержании по минералу ~25 %, объем руды соответствует примерно 40 млн т.

Мокрое обогащение по своей природе неизбежно связано с большим расходом воды, а последующая сушка концентрата требует использования тепла для удаления влаги. Использование воды и топлива неизбежно отрицательно сказывается на экономике производства. Поэтому исключение мокрого обогащения и замена его сухим способом является актуальной проблемой в переработке кианитового концентрата.

В России основной способ обогащения кианитовых руд базируется на флотационном методе с использованием флотореагентов для удаления сульфидов в голову процесса с последующей флотацией кианита из хвоста сульфидной флотации. Реагенты сульфидной флотации — ксантогенат и аэрофол, кианитовой флотации — сульфонат в кислой среде (в присутствии серной кислоты). Число операций сульфидной флотации достигает шести [1, с. 203–207]. Отмечено, что усложняет флотацию присутствие сульфидов и графита.

Флотационная технология требует измельчения до ~50 % класса —0,071 мм, а также последующей сушки кианитовых концентратов от влажности 15–20 %. Хвосты в качестве перспективных кварцевых продуктов не рассматриваются.

По сухой технологии с использованием электросепарации измельчение осуществляют до крупности ~50 % —0,2 мм (100 % —0,315–0,4 мм). Сульфидные и графитовые минералы легко удаляются коронно-электростатической сепарацией, а сухие кварцевые хвосты становятся товаром для соответствующих отраслей промышленности. В ООО «Русская корона» разработана технология обогащения полезных ископаемых, в том числе кианитовых руд, с холодной сушкой и электросепарацией [2]. Способ позволяет снизить энергопотребление на обогатительный предел с 300–400 кВт·ч/т исходной руды при флотации до 15–25 кВт·ч/т [3]. При этом не используется вода, флотореагенты и органическое топливо, что обеспечивает полное отсутствие тепловых и реагентных выбросов.

Для проведения исследований на обогатимость по сухой технологии использовали представительную пробу следующего минерального состава, мас. %: кианит 27,0, кварц 70,0, мусковит, серицит 1,0, гранат 0,5, ильменит 1,0, гидрооксиды железа 0,5.

Для проведения испытаний исходную пробу измельчали до крупности $-0,315$ мм. В предварительных испытаниях [4] перед электросепарацией исходную пробу высушивали и нагревали до $100\text{--}150$ °С, как традиционно рекомендуется [5]. Схема испытаний включала сухую магнитную сепарацию в 2–3 приема. Результаты обогащения приведены в табл. 1, из которой следует, что при выходе ~ 27 % содержание Al_2O_3 в кианитовом концентрате составляет ~ 57 % (~ 90 % по киани-

ту). Хвосты при выходе 73 % содержат 1,5–1,8 % Al_2O_3 , 0,15 % Fe_2O_3 и 0,3 % TiO_2 . Извлечение кианита в концентрат составило $\sim 91,7$ %.

В табл. 2 приведены сравнительные результаты электросепарации черновых кианитовых концентратов при различных тепловых режимах сепарации. В опыте 1 исходный черновой концентрат кианита крупностью $-0,315 + 0,0$ мм подвергался пневмоэлектрической сепарации без нагрева при температуре воздуха ~ 18 °С и относитель-

Таблица 1. Результаты пневмоэлектрической сепарации кианитовой руды Карабашского месторождения, %

Продукты обогащения	Выход	Содержание				Извлечение кианита
		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	
Концентрат кианита	27,0	57,0	38,2	0,60	0,4	91,7
Хвосты	73,0	1,5–1,8	96,2	0,15	0,3	8,3
Исходная руда	100,0	16,8	80,6	0,40	0,3	100,0

Таблица 2. Результаты пневмоэлектрической сепарации черновых кианитовых концентратов в зависимости от температуры и влажности

Опыт	Условия опыта*	Продукты сепарации	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		$E_{\text{кв.хв}}$
				Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	
1	$W_{\text{в}} = 8\text{--}10$ % $U_{\text{откл}} = 35$ кВ $\text{Ш}_{\text{к}} = 50$ мм $\text{Ш}_{\text{п.п}} = 80$ мм $\text{Ш}_{\text{хв}} = 30$ мм фракция $-0,315+0,0$ мм $t_{\text{м}} = 18$ °С $t_{\text{л}} = 18$ °С	Концентрат	26,20	58,43	38,20	27,40	25,20	22,80
		Промпродукт	58,50	57,24	38,20	59,80	56,10	
		Хвосты	15,30	46,80	48,50	12,80	18,70	
		Черновой концентрат кианита	100,00	56,00	39,78	100,00	100,00	
2	$W_{\text{в}} = 8\text{--}10$ % $U_{\text{откл}} = 35$ кВ $\text{Ш}_{\text{к}} = 50$ мм $\text{Ш}_{\text{п.п}} = 80$ мм $\text{Ш}_{\text{хв}} = 30$ мм фракция $-0,315+0,0$ мм $t_{\text{м}} = 140$ °С $t_{\text{л}} = 18$ °С	Концентрат	45,50	59,33	37,60	47,30	43,50	26,50
		Промпродукт	27,80	58,46	37,80	28,40	26,70	
		Хвосты	26,70	51,85	43,80	24,30	29,80	
		Черновой концентрат кианита	100,00	57,09	39,31	100,00	100,00	
3	Холодная вакуумная сушка $W_{\text{в}} = 8\text{--}10$ % $U_{\text{откл}} = 35$ кВ $\text{Ш}_{\text{к}} = 50$ мм $\text{Ш}_{\text{п.п}} = 80$ мм $\text{Ш}_{\text{хв}} = 30$ мм фракция $-0,315+0,0$ мм $t_{\text{м}} = 18$ °С $t_{\text{л}} = 18$ °С	Концентрат	43,00	59,62	37,70	44,80	40,70	34,20
		Промпродукт	32,80	59,41	37,60	34,10	31,00	
		Хвосты	24,20	49,80	46,70	21,10	28,30	
		Черновой концентрат кианита	100,00	57,17	39,78	100,00	100,00	

* $W_{\text{в}}$ — относительная влажность воздуха; $U_{\text{откл}}$ — величина напряжения (разность потенциалов) на отклоняющих электродах, создающих электростатическое поле; $\text{Ш}_{\text{к}}$, $\text{Ш}_{\text{п.п.}}$, $\text{Ш}_{\text{хв}}$ — размер (ширина) выпускных отверстий для концентрата, промпродукта и хвостов — продуктов сепарации; $t_{\text{м}}$ — температура исходной руды, подаваемой в сепаратор; $t_{\text{л}}$ — температура воздуха в лаборатории; $E_{\text{кв.хв}}$ — эффективность извлечения свободного кварца в хвосты; холодная вакуумная сушка — параметры реализации нового способа энергосберегающей сушки.

ной влажности воздуха 8–10 %. Трибоэлектризация частиц исходной смеси осуществлялась на сите по методике, описанной в статье [6].

Как видно, без нагрева веер сепарируемого продукта раскрывается недостаточно эффективно. Выход промпродуктовой фракции составляет 58,5 %. В опыте 2 при нагревании исходного материала (по методике [5]) выход концентрата возрастает от 26,2 до 45,5 % с одновременным увеличением в нем содержания Al_2O_3 до 59,3 %. Выход хвостов также возрастает от 15,3 (в опыте 1) до 26,7 % в опыте 2. Поэтому эффективность извлечения свободного кварца в хвосты при нагретом материале увеличивается до 26,5 %. В опыте 3 с «холодной» сушкой по новому способу [2] качество концентрата и промпродукта электросепарации по содержанию Al_2O_3 даже выше, чем при нагретом до 140 °С исходном питании во втором опыте. В результате эффективность извлечения свободного кварца в хвосты становится самой высокой в серии и достигает 34,2 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования сухой технологии электрической сепарации кианитовых руд, позволившие получить концентраты с содержанием 59–60 % Al_2O_3 (до 95 % по минералу) и ~37–38 % SiO_2 с одновременным выпуском чистых кварцевых хвостов. Установлено, что удельные энергозатраты по сухой технологии снижаются до 15–25 кВт·ч/т при одновременном резком снижении отходов производства за счет исключения по-

требления в технологии воды, флотореагентов и органического топлива.

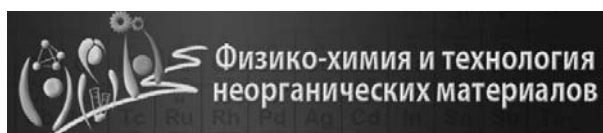
Библиографический список

1. **Каменева, Е. Е.** Обогащение минерального сырья Карелии / Е. Е. Каменева, Л. С. Скальницкая. — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2003. — 230 с.
2. **Заявка 2012113683 РФ.** Способ обогащения полезных ископаемых / Урванцев А. И., Урванцев И. А., Урванцев Д. А.; заявл. 11.04.12.
3. **Урванцев, А. И.** Физические основы и современная техническая реализация энергосберегающих технологий ОПИ / А. И. Урванцев // Плаксинские чтения — 2011: материалы междунар. совещ. (Верхняя Пышма, 19–24 сент. 2011 г.). — Екатеринбург: Форт-Диалог-Исеть, 2011. — С. 295–297.
4. **Урванцев, А. И.** Результаты исследований и практика обогащения минерального сырья электрической сепарацией / А. И. Урванцев, Н. В. Шихов, Г. В. Зайцев // Изв. вузов. Горный журнал. — 2005. — № 5. — С. 37–51.
5. Твердые негорючие полезные ископаемые. Технологические методы исследования минерального сырья. Электрические методы обогащения / СТО ГосГЕО 08-004–98. — М.: РосГео. — 30 с.
6. **Урванцев, А. И.** Об особенностях трибоэлектрической зарядки частиц в пневмоэлектрических сепараторах / А. И. Урванцев // Совершенствование процессов электросепарации и конструкций электросепараторов: междувед. сб. — Л.: Механобр, 1987. — С. 36–46. ■

Получено 04.02.13

© А. И. Урванцев, И. Д. Кашеев, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



V международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»

На конференции планируется обсудить и обобщить весь спектр результатов исследований в области прочности, деформации и разрушения материалов и наноматериалов. В рамках проведения конференции будут проведены семинары и выставка, знакомящие участников и гостей конференции с новейшими образцами оборудования для исследования структуры, процессов деформации и разрушения материалов и наноматериалов. К открытию конференции будет выпущен сборник трудов.

Контакты:

Сайт конференции: <http://www.dfmn.imetran.ru>

E-mail: dfmn@imetran.ru

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49

26–29 ноября 2013 г.

Москва, ФГБУН «Институт металлургии
и материаловедения им. А. А. Байкова РАН»

Д. Т. Н. С. Я. Давыдов¹, Д. Т. Н. Н. П. Косырев¹, Д. Т. Н. Н. Г. Валиев¹,
К. Т. Н. Д. И. Симисинов¹, К. ИСК. В. А. Курочкин², А. Е. Замураев³

¹ ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

² Уральская государственная архитектурно-художественная академия,
г. Екатеринбург, Россия

³ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 621.867.87

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА РАЗГРУЗКИ КОНТЕЙНЕРОВ КОНТЕЙНЕРНОГО ПНЕВМОТРАНСПОРТА СЕГОДНЯ И ПНЕВМОТРАНСПОРТ ЗАВТРАШНЕГО ДНЯ

На участках загрузки и разгрузки контейнеры принудительно и безостановочно передвигаются приводным устройством, состоящим из непрерывно вращающихся шин трения. Представлена схема для определения числа контейнеров в системе контейнерного пневмотранспорта. Даны схемы движения частиц материала для определения угловой скорости контейнера. Дана формула определения конечной скорости состава контейнеров в трубопроводе при их безостановочном движении в системе контейнерного пневмотранспорта. Предложен трубопроводный вид транспорта для перевозки рабочих от карьера до завода — пневмотранспорт завтрашнего дня.

Ключевые слова: контейнерный пневмотранспорт, длина участка разгрузки, угловая скорость, процесс высыпания, сыпучий материал, трубопровод, пассажирский пневмотранспорт.

В работах [1–5] были приведены отличительные особенности новых разработок систем контейнерного пневмотранспорта (КПТ) сыпучих материалов, используемых в стройиндустрии (рис. 1).

Обводной трубопровод 6 для перепуска сжатого воздуха из тормозного участка контейнеров, загруженных транспортируемым материалом, в участок разгона порожних контейнеров транспортно-трубопровода позволяет использовать отработанный воздух грузовой ветви трубопровода для перемещения порожних контейнеров.

Анализ технической и научной литературы показал, что производительность систем КПТ зависит главным образом от участков загрузки и

разгрузки. Увеличение производительности может быть обеспечено непрерывностью движения контейнеров на этих участках. Безостановочная загрузка контейнеров решена конструктивно, подобно загрузке пластинчатых конвейеров или конвейерных поездов с перегородками. Вместе с тем разгрузка горной массы без остановки контейнеров путем их поворота вокруг осевой линии зависит от процесса высыпания насыпного груза. На участках загрузки и разгрузки контейнеры принудительно и безостановочно передвигаются приводным устройством (рис. 2), состоящим из непрерывно вращающихся шин трения. Размещение шин предусмотрено таким образом, чтобы они всегда контактировали с контейнерами.

Помимо массивных шин по ГОСТ 5883 возможно использование шин автомобильных и горных машин. После предварительных исследовательских работ в качестве приводных шин для пе-

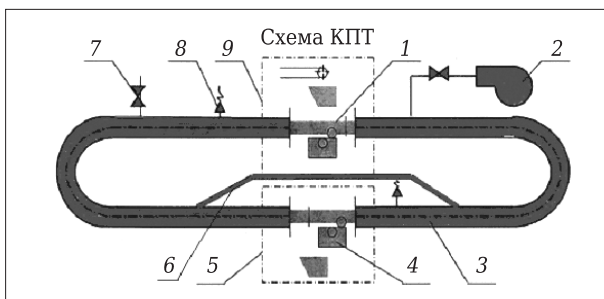


Рис. 1. Система контейнерного пневмотранспорта: 1 — контейнеры; 2 — нагнетательная станция; 3 — трубопровод; 4 — приводное устройство; 5 — участок разгрузки; 6 — обводной трубопровод; 7 — задвижка сброса воздуха; 8 — предохранительный клапан; 9 — участок загрузки

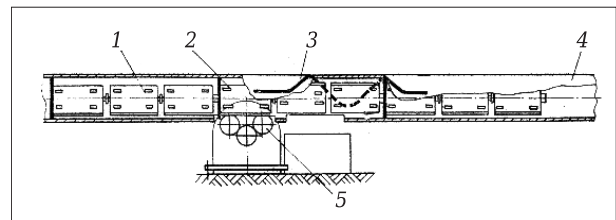


Рис. 2. Схема участка разгрузки контейнеров кольцевой системы КПТ: 1 — контейнеры; 2 — колесные опоры; 3 — винтообразная разгрузочная направляющая; 4 — трубопровод; 5 — приводное устройство

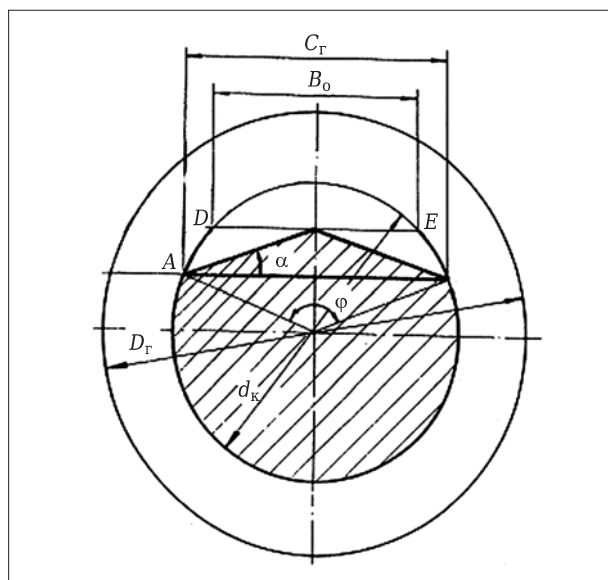


Рис. 3. Поперечное сечение груза в контейнере: d_k — диаметр контейнера; D_t — внутренний диаметр трубопровода; C_t — ширина, занимаемая грузом; B_o — ширина загрузочного отверстия; α — угол естественного откоса груза

редачи тягового усилия для контейнеров были использованы авиационные шины. Максимальные эксплуатационные параметры авиационных шин по ТУ 3800440–71 (паспорт на шины) приведены в табл. 1.

Особенности транспортных систем КПТ: высокая пропускная способность и производительность труда, простота и надежность технологического оборудования, независимость от погодноклиматических условий, экономичность, экологическая нейтральность, малые отчуждаемые площади.

Таблица 1. Максимальные эксплуатационные параметры авиационных шин

Модель*	Нагрузка, кН	Скорость, м/с	Рабочее давление в шине, кПа	Разрушающее давление, кПа
6А (700 × 250)	20,0	66,67	600	3000
	22,4	69,4	650	3000
	15,7	45,8	300	3000
	15,5	55,5	400	3000
7А (1050 × 300)	64	66,67	650	3000
	72,5	66,67	750	3300
8А (900 × 300)	32,5	65,27	500	2800
	27	61,1	500	2800
	50	52,8	600	2800
	54	56,9	600	2800

* В скобках указаны размеры шин, мм.

Как известно, для КПТ наивыгоднейшим сечением контейнера является круг. Величина максимального диаметра d_k контейнера в зависимости от внутреннего диаметра D_t трубопровода определяется из соотношения $d_k \approx 0,7D_t$.

Из рис. 3 находим площадь сечения груза $F = 0,63 d_k^2$. С учетом соотношения $d_k \approx 0,7D_t$ имеем $F = 0,31D_t^2$.

(1)

Основные параметры контейнеров и сечений груза для принятого ряда диаметров труб (0,299–1,620 м) приведены в табл. 2.

Длина цилиндрической части контейнера принимается равной

$$l_k = (2,5-3,5)d_k. \quad (2)$$

В зависимости от диаметра трубопровода длина контейнера

$$l_k \approx 2,15D_t. \quad (3)$$

Средняя длина контейнера по сцепкам определяется из соотношения

$$l_c = 2,35D_t. \quad (4)$$

Длина поезда

$$l_{п} = 2,35D_t n_k, \quad (5)$$

где n_k — число контейнеров в поезде, $n_k = 4-15$.

С учетом свободного перемещения по криволинейному трубопроводу минимальный радиус кривизны его будет равен

$$R_t = 0,5l_6^2/(D_b - d_k), \quad (6)$$

где l_6 — база контейнера; D_b — внутренний диаметр трубопровода.

Линейные размеры контейнеров для выбранного ряда диаметров трубопровода определяются по зависимости

Таблица 2. Параметры сечений груза

Наружный диаметр трубопровода D , м	Диаметр контейнера d_k , м	Ширина поверхности груза C_t , м	Ширина загрузочного отверстия B_o , м	Площадь поперечного сечения материала F , м ²
0,299	0,196	0,182	0,139	0,028
0,426	0,291	0,271	0,207	0,056
0,630	0,470	0,437	0,334	0,123
0,820	0,618	0,482	0,368	0,208
1,020	0,706	0,657	0,501	0,222
1,220	0,806	0,750	0,572	0,461
1,420	1,004	0,934	0,713	0,625
1,620	1,104	1,027	0,784	0,814

$$a_M = \lambda_K a_6, \quad (7)$$

где a_M — величина параметра варианта; λ_K — масштабный коэффициент; a_6 — величина параметра базы.

В зависимости от диаметра трубопровода погонная масса контейнерного состава определяется по следующей зависимости:

$$q_{\Pi} = 259D^{1,608}. \quad (8)$$

Погонная масса груза в контейнерном составе с учетом коэффициента заполнения $K_3 = 0,8$ составляет

$$q_{\Gamma} = 0,22 D^2 \rho_{\Gamma}, \quad (9)$$

где ρ_{Γ} — плотность транспортируемого груза, кг/м³.

Параметры контейнеров в зависимости от диаметра трубопровода приведены в табл. 3.

Для КПП с непрерывным движением контейнеров на участках загрузки и разгрузки должно соблюдаться условие равенства времени загрузки t_3 или разгрузки t_p и времени t_{Π} прохождения составами контейнеров среднего интервала L^1 (рис. 4):

$$t_{\Pi} = 0,5(t_3 + t_p) \text{ при } t_3 = t_p, t_3 = t_{\Pi}. \quad (10)$$

$$t_3 = l_K / v_3, \quad (11)$$

$$t_{\Pi} = L^1 / v_{\Pi}, \quad (12)$$

где v_3 и v_{Π} — скорость движения контейнеров на участках загрузки и в трубопроводе соответственно.

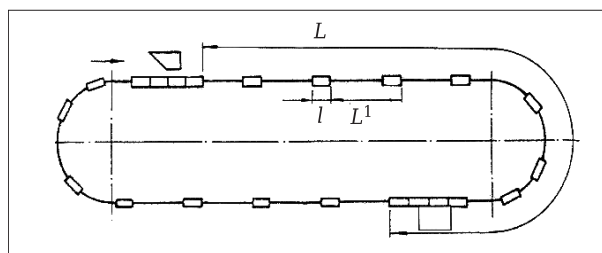


Рис. 4. Схема для определения числа контейнеров в системе КПП

При наличии n_{Π} поездов на линии произведение среднего интервала L^1 между одноименными точками поездов на n_{Π} дает расстояние транспортирования L без учета длины участков загрузки и разгрузки:

$$L^1 n_{\Pi} = L - n_3 l_K, \quad (13)$$

где n_3 — число поездов на участке загрузки или разгрузки.

Из равенства (13) находим

$$L^1 = (L - n_3 l_K) / n_{\Pi}. \quad (14)$$

С учетом непрерывности загрузки

$$v_3 = Q / (3,6q) \quad (15)$$

и равенств (10)–(12) запишем:

$$\frac{3,6 l_K q}{Q} = \frac{L - n_3 l_K}{n_{\Pi} v_{\Pi}}, \quad (16)$$

где Q — производительность загрузочного агрегата; q — погонная масса транспортируемого груза.

Таблица 3. Параметры емкостей контейнерного пневмотранспорта в зависимости от диаметра трубопровода

Параметр	Диаметр трубопровода D_T , м							
	0,299	0,426	0,63	0,82	1,02	1,22	1,42	1,62
Диаметр колеса d_K , м	0,05	0,06	0,12	0,16	0,19	0,22	0,27	0,30
Колесная база l_6 , м	0,45	0,70	1,00	1,45	1,65	1,90	2,25	2,55
Диаметр уплотнения d_K , м	0,29	0,41	0,61	0,80	0,99	1,19	1,31	1,59
Длина контейнера l_K , м	0,60	0,90	1,30	1,90	2,20	2,50	3,00	3,40
Средняя длина контейнера l_c , м	0,70	1,13	1,48	1,93	2,40	2,87	3,34	3,80
Длина поезда, м:								
минимальная $l_{\Pi, \min}$	2,81	4,52	5,92	7,72	9,60	11,48	13,36	15,20
максимальная $l_{\Pi, \max}$	10,54	16,96	22,20	28,95	36,00	43,05	50,10	57,00
Масса, кг:								
контейнера G_{Π}	170	50	154	321	372	803	1424	1864
пневмовоза G_B	20	59	186	406	720	1055	1775	2400
Погонная масса контейнерного состава q_{Π} , кг/м	26	47	112	182	239	307	461	545
Минимальный радиус кривизны трубопровода R_T , м	1,2	2,1	2,8	4,5	4,7	5,2	6,2	7,0

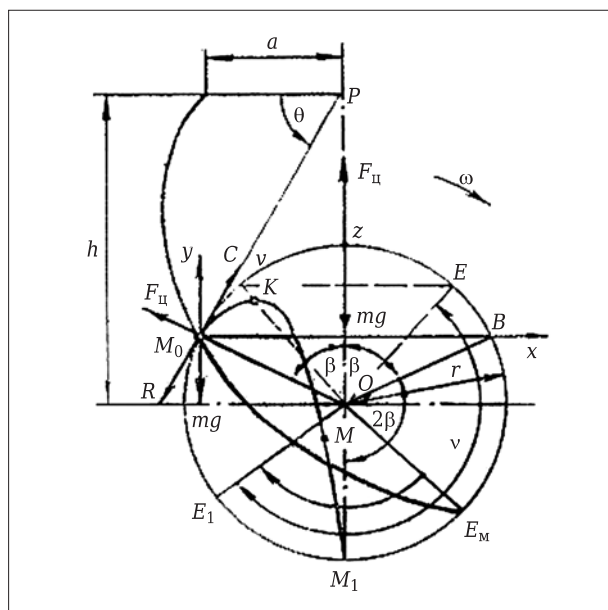


Рис. 5. Движение частиц материала в контейнере

В результате число поездов на линейной части трубопровода в грузовом или порожнем направлении составит

$$n_{\text{л}} = \frac{Q(L - n_3 l_{\text{к}})}{3,6ql_{\text{к}} v_{\text{л}}} \quad (17)$$

Число поездов, необходимых для обеспечения перевозки заданного грузопотока,

$$n_0 = 2n_{\text{л}} + 2n_3 + n_{\text{рез}}, \quad (18)$$

где $n_{\text{рез}}$ — резервное число поездов, учитывающее их замену в период ремонта, $n_{\text{рез}}$ принимается в размере 10 % от расчетного количества поездов.

Для контейнера, разгружаемого путем поворота вокруг оси трубопровода, рассмотрим основные теоретические положения по разгрузке ковшей элеваторов. Особенность состоит в том, что геометрическая ось вращения контейнеров совпадает с их осью и находится в плоскости сечения транспортируемого груза.

Равнодействующая R (рис. 5) силы тяжести mg и центробежной силы $F_{\text{ц}}$ для любой из частиц, находящихся в контейнере, пересекает его вертикальный диаметр в одной и той же определенной для данного момента точке P , называемой полюсом, которая находится на расстоянии от оси контейнера

$$h = g\omega^{-2}, \quad (19)$$

где ω — угловая скорость контейнера.

При повороте контейнера часть материала в каждый определенный момент остается неподвижной. Для анализа этого процесса особое значение имеет определение границы между подвижной и относительно неподвижной частями

материала, т. е. поверхности скольжения или поверхности естественного откоса.

По теории разгрузки сыпучих материалов граница неподвижного слоя относительно вращающейся емкости располагается по криволинейной поверхности, очерченной логарифмической спиралью, проходящей через разгрузочную кромку. Уравнение спирали в полярных координатах

$$C = ae^{\theta \tan \alpha}, \quad (20)$$

где C — расстояние от полюса P до точки спирали (см. рис. 5); a — база спирали; α — угол естественного откоса материала; θ — угол между лучом M_0P и базой a .

Логарифмическую спираль для данного случая называют кривой естественного откоса, а поверхность, образованную такой кривой, — поверхностью естественного откоса. Частицы материала, расположенные выше поверхности естественного откоса, проведенной через кромку высыпания груза, будут находиться в состоянии движения, а расположенные ниже этой поверхности — в состоянии покоя.

В процессе разгрузки большая масса частиц отрывается от нижележащих слоев материала, не достигнув разгрузочной кромки. Движение частиц материала показано на рис. 5. Частицы, пришедшие в движение относительно контейнера, скользят по поверхности естественного откоса $M_0E_{\text{м}}$ вниз или отрываются от этой поверхности и двигаются далее по параболической траектории M_0KM_1 . Это зависит от угловой скорости ω контейнера, положения частиц в контейнере, его радиуса и свойств материала.

Для полной разгрузки угловая скорость контейнера должна быть такой, чтобы полюс P находился вне диаметра контейнера. Иначе частицы материала, прижатые к внутренней стенке в верхнем положении Z , не смогут оторваться от нее (так как $F_{\text{ц}} > mg$) и не покинут пределов контейнера. Угловая скорость вращения контейнера, при которой $F_{\text{ц}} = mg$, называется критической:

$$\omega_{\text{кр}} = g^{0,5} r^{-0,5}, \quad (21)$$

где r — радиус контейнера.

Сравнив $r > g\omega^{-2}$ с формулой (19), имеем $h > r$.

Угловая скорость контейнера, при которой происходит переход частиц груза с круговой траектории на параболическую при угле отрыва β , определяется по формуле

$$\omega = g^{0,5} r^{-0,5} \cos^{0,5} \beta. \quad (22)$$

С учетом выражения (21)

$$\omega = \omega_{\text{кр}} \cos^{0,5} \beta. \quad (23)$$

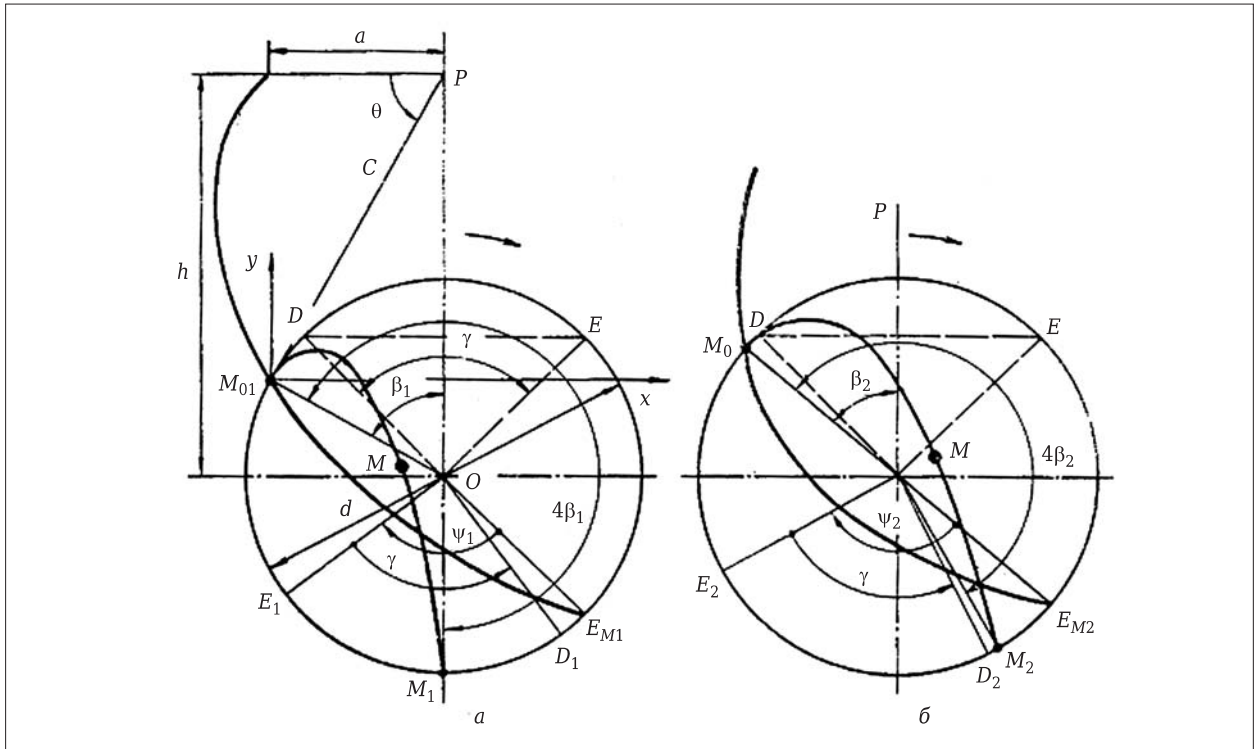


Рис. 6. Схема движения частицы M для определения угловой скорости контейнера: 6,9 (а) и 7,817 рад/с (б)

Координаты вершины параболы (см. рис. 5, точка K) и точки ее пересечения с окружностью контейнера (точка M_1) определяются по уравнениям:

$$x_K = r \sin \beta \cos^2 \beta, y_K = 0,5 \sin^2 \beta \cos \beta,$$

$$x_{M_1} = 4r \sin \beta \cos^2 \beta, y_{M_1} = -4r \sin^2 \beta \cos \beta.$$

Из этих уравнений имеем

$$x_K = 0,25x_{M_1}, y_K = 0,125y_{M_1}.$$

Из рис. 5

$$\operatorname{tg} \angle BM_0M_1 = y_{M_1}x_{M_1}^{-1} = -\operatorname{tg} \beta,$$

т. е. вписанный угол, опирающийся на дугу BM_1 , по абсолютной величине равен β , а сама дуга равна 2β , дуга M_0BM_1 равна 4β .

Время полета частицы по параболе определяется из уравнения движения частицы M :

$$x = v t \cos \beta.$$

Отсюда время полета частицы по параболе

$$t = x / (v \cos \beta). \quad (24)$$

Угол поворота контейнера за это время

$$\psi = \omega t. \quad (25)$$

Из формулы (22) видна взаимосвязь угловой скорости и радиуса (диаметра) контейнера. В свою очередь, внутренний диаметр контейнера связан с диаметром трубопровода D_T соотношением

$$d_K = 0,7D_T. \quad (26)$$

Это дает возможность определить угловую скорость контейнера для любого диаметра трубопровода при известном значении угла β перехода частиц материала с круговой на параболическую траекторию их движения. Значения углов β определяются из соотношения

$$\cos \beta = \omega_{\max}^2 \omega_{\text{кр}}^{-2}, \quad (27)$$

где $\omega_{\max}$ — максимальная угловая скорость контейнера, при которой в контейнере начинают оставаться частицы груза.

Значения полюсного расстояния $C = M_0P$ при конкретном транспортируемом материале находим по известной формуле (рис. 6)

$$C = [r^2 \sin^2 \beta + (h - r \cos \beta)^2]^{0,5}. \quad (28)$$

В случае расположения точки M_1 ниже точки D_1 (точка M_1 успеет вылететь из контейнера) нужно несколько уменьшить значение угла отрыва β_2 (рис. 6, б). Если точка окажется выше, то значение β_2 необходимо увеличить и найти положение точек M_2 и D_2 в той же последовательности, что и

Таблица 4. Результаты определения параметров разгрузки контейнера

Угол отрыва, град	Определяемые параметры								
	$\omega_{кр}$, рад/с	ω , рад/с	h , м	C , м	θ , град	a , м	t_M , с	ψ , град	S , см
60	9,76	6,90	0,206	1,178	61	0,092	0,251	99,4	6,2
50	9,76	7,82	1,160	0,124	49	0,072	0,252	112,8	-0,6

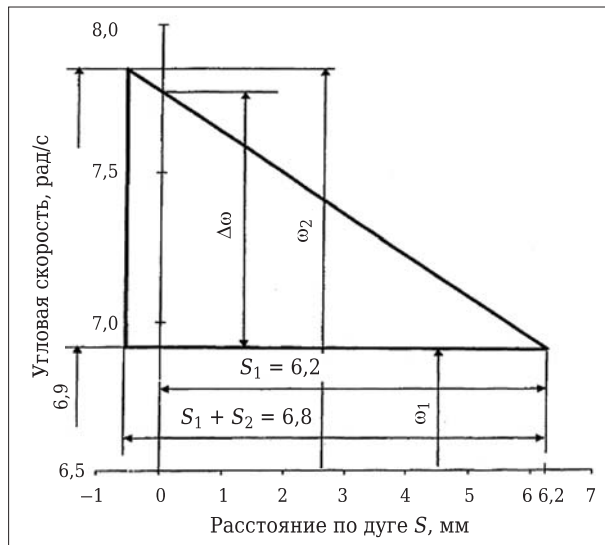


Рис. 7. Иллюстрация к определению приращения угловой скорости $\Delta\omega$ контейнера при его полной разгрузке

Таблица 5. Параметры отрезков логарифмических спиралей

Угол поворота, град	Расстояние C , м, при диаметре трубы, м				
	0,325	0,630	0,820	1,020	1,420
90	0,195	0,443	0,582	0,667	0,953
100	0,217	0,494	0,649	0,744	1,063
105	0,229	0,522	0,685	0,768	1,122
110	0,247	0,562	0,737	0,846	1,208

ранее для точек M_1 и D_1 . При этом необходимо добиться такого значения угла β_2 , при котором точка M_2 будет находиться на дуге окружности несколько выше D_2 (см. рис. 6, б).

Значение приращения угловой скорости $\Delta\omega$ находим интерполированием. Из соотношения (рис. 7)

$$\frac{\omega_2 - \omega_1}{S_1 + S_2} = \frac{\Delta\omega}{S_1}$$

находим

$$\Delta\omega = \frac{\omega_2 - \omega_1}{S_1 + S_2} S_1, \quad (29)$$

где S_1 — дуга M_1D_1 (см. рис. 6, а); S_2 — дуга M_2D_2 (см. рис. 6, б).

Максимальная угловая скорость контейнера при условии полной разгрузки груза составит

$$\omega_{\max} = 6,9 + \Delta\omega. \quad (30)$$

В качестве примера определяли угловую скорость контейнера с внутренним диаметром 200 мм и разгрузочным окном в поперечном сечении, образующим центральный угол $\gamma = 90^\circ$ (табл. 4). Угол естественного откоса груза $\alpha = 31^\circ 30'$.

После определения по зависимости (29) $\Delta\omega = 0,836$ рад/с находили $\omega_{\max} = 7,736$ рад/с.

Величины угла поворота $\nu_{тр}$ контейнера в момент вылета из него последней частицы для различных угловых скоростей приведены ниже:

ω , рад/с	7,736	6,900	3,950	2,090	1,045
$\nu_{тр}$, град	200,0	188,0	170,0	166,5	166,5

Значения полюсных расстояний C представлены в табл. 5.

По вышеприведенным формулам определяли параметры процесса высыпания груза из контейнеров (табл. 6) в зависимости от диаметра трубопровода.

Результаты построения на рис. 8 по данным табл. 5 и 6 указывают на то, что частицы разгружаемого насыпного груза у всех рассматриваемых диаметров контейнеров попадают на противоположную кромку их разгрузочных отверстий, общей линией которых является OM_1 .

Таким образом, при максимальном значении угловой скорости контейнеров всех диаметров угол β остается постоянным. Отсюда следует, что максимальный угол поворота контейнера $\nu_{\max}$ в момент вылета последней частицы для контейнеров всех диаметров при неизменной максимальной угловой скорости остается неизменным:

$$\nu_{\max} = 3\beta + 0,5\gamma = 198,3 \text{ град}, \quad (31)$$

где γ — центральный угол разгрузочного окна DOE (см. рис. 6).

Установлено, что частицы насыпного груза, пришедшие в движение относительно контейнера, скользят по поверхности естественного откоса вниз и двигаются по параболической траектории, как частицы, брошенные со скоростью под некоторым углом к горизонту. Следовательно, ограничивающим параметром пропускной способности

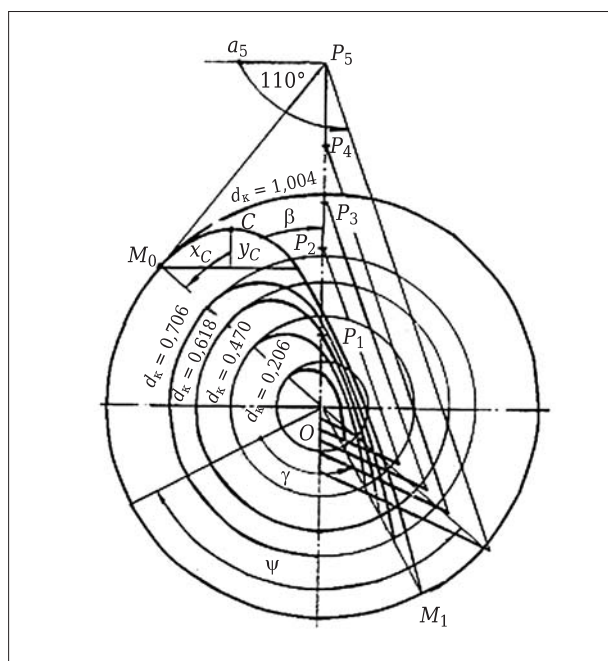


Рис. 8. Влияние изменения диаметра d_k контейнера на угол β перехода частиц материала с круговой на параболическую траекторию движения

системы КПТ является скорость движения контейнеров на участке разгрузки, зависящая от угловой скорости.

Результаты теоретических исследований были подтверждены экспериментальными исследованиями [5] с использованием осциллографа НО43. Типовые осциллограммы записи времени разгона привода показали, что время t_p пуска (разгона) установки почти в 2 раза меньше времени от начала ее вращения до начала высыпания груза (рис. 9). С учетом того, что разгон установки завершается до момента наступления процес-

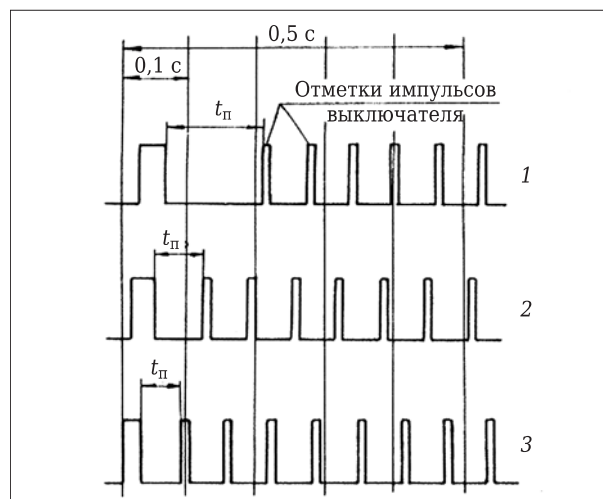


Рис. 9. Типовые осциллограммы записи времени разгона привода при $\omega_{тр}$, равной 3,98 (1), 1,99 (2) и 0,99 рад/с

са высыпания груза, угловая скорость контейнера в процессе разгрузки принималась постоянной.

Схема движения контейнеров на участке разгрузки показана на рис. 10.

После преобразования формулы определения длины разгрузочного участка [5, с. 13, (7)]

$$l_p = v_k(v/\omega_{тр} + 57,3t_p)/180, \quad (32)$$

где v_k — скорость движения контейнера на участке разгрузки по винтовой линии, м/с; v — угол поворота контейнера в момент вылета из него последней частицы материала, град; $\omega_{тр}$ — угловая скорость контейнера при разгрузке, рад/с; t_p — время разгрузки контейнера, получим скорость движения контейнеров при разгрузке по винтовой линии

$$v_k = 180l_p/[\pi(v/\omega_{тр} + 57,3t_p)]. \quad (33)$$

Таблица 6. Параметры процесса разгрузки контейнеров*

Параметр	Диаметр трубопровода, м				
	0,325	0,630	0,820	1,020	1,420
Диаметр контейнера, м	0,206	0,470	0,618	0,706	1,004
Угловая скорость, рад/с:					
критическая	9,760	6,460	5,630	5,270	4,420
максимальная	7,740	5,120	4,460	4,180	3,500
Полюсное расстояние OP , м	0,164	0,374	0,490	0,561	0,801
Расстояние PM_0 , м	0,128	0,290	0,381	0,436	0,623
Время полета частицы t_m , с	0,250	0,380	0,440	0,470	0,560
Скорость полета частицы, м/с	0,797	1,203	1,380	1,475	1,759
Координата точки, м:					
x_c	0,0316	0,072	0,095	0,108	0,154
y_c	0,020	0,045	0,059	0,067	0,095

* Угол поворота контейнера за время t_m 112 град, угол 4β падения частицы 204,4 град.

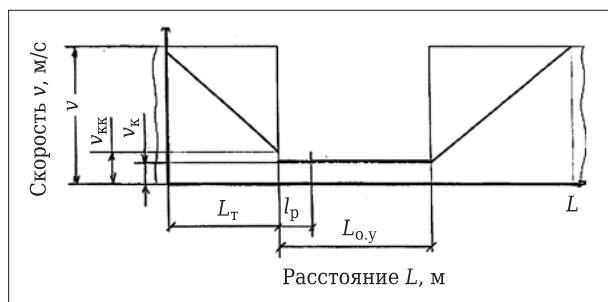


Рис. 10. Схема движения контейнеров на участке разгрузки: v — скорость движения контейнеров в транспортном трубопроводе, м/с; $v_{кк}$ — конечная скорость торможения, м/с; v_k — скорость движения при разгрузке по винтовой линии, м/с; l_p — длина участка разгрузки, м; L_t — путь торможения, м; $L_{o,y}$ — длина открытого участка, м

Из формулы [4, с. 18, (13)] определения пути торможения состава контейнеров в пневмобуфере при негерметичности уплотнений

$$L_t = \frac{0,5m(v^2 - v_{кк}^2)}{\Delta PS + F_{тр} + ma} \times \left[1 + \frac{(\Delta PS + F_{тр} + ma)\pi l R T \Delta V_{ут}}{4 Re v^5 D^5 \rho + (\Delta PS + F_{тр} + ma)\pi l R T \Delta V_{ут}} \right] - \frac{4 Re v^{10} D^6 \rho^3}{(\Delta PS + F_{тр} + ma) R \theta \pi^2 t^2 \lambda k \delta l} \quad (34)$$

имеем конечную скорость состава контейнеров в пневмобуфере при их безостановочном движении в системе контейнерного пневмотранспорта

$$v_{кк} = \sqrt{v^2 - \frac{(\Delta PS + F_{тр} + ma) \left[L_t + \frac{4 Re v^{10} D^6 \rho^3}{(\Delta PS + F_{тр} + ma) R \theta \pi^2 t^2 \lambda k \delta l} \right]}{0,5m \left(1 + \frac{(\Delta PS + F_{тр} + ma)\pi l R T \Delta V_{ут}}{4 Re v^5 D^5 \rho + (\Delta PS + F_{тр} + ma)\pi l R T \Delta V_{ут}} \right)}}, \quad (35)$$

где v — скорость движения контейнеров в транспортном трубопроводе, м/с; m — масса контейнеров, кг; ΔP — перепад давления на уплотнениях контейнеров, Па; S — площадь сечения трубопровода, м²; $F_{тр}$ — сила трения, Н; a — замедление контейнера, м/с²; l — длина контейнеров, м; R — газовая постоянная, $R = 287$ Дж/(кг·К); T — начальная абсолютная температура воздуха в трубопроводе, К; $\Delta V_{ут}$ — утечки воздуха, м³/с; Re — критерий Рейнольдса; D — диаметр манжеты, м; ρ — плотность воздуха, кг/м³; t — начальная температура воздуха в трубопроводе, К; λ — теплопровод-

ность трубы, Вт/(м·К); k — коэффициент теплопередачи (теплообмена) для трубы, Вт/(м²·К); δ — толщина стенки трубы, м.

Результаты расчетов параметров тормозного участка контейнеров при конечной скорости в пневмобуфере, превышающей скорость движения впереди идущих контейнеров на участке разгрузки, сведены в табл. 7.

Так как должно выполняться условие (см. рис. 9)

$$v_{кк} > v_k,$$

то с учетом зависимостей (33) и (35) имеем

$$\sqrt{v^2 - \frac{P_{стр} \left[L_t + \frac{4 Re v^{10} D^6 \rho^3}{P_{стр} R T \pi^2 t^2 \lambda k \delta l} \right]}{0,5m \left(1 + \frac{P_{стр} \pi l R T \Delta V_{ут}}{4 Re v^5 D^5 \rho + P_{стр} \pi l R T \Delta V_{ут}} \right)}} > \frac{180 l_p}{\pi \left(\frac{v_{тр}}{\omega_{тр}} + 57,3 t_p \right)}, \quad (36)$$

где $P_{стр}$ — сопротивление движению контейнеров в трубопроводе, $P_{стр} = (\Delta PS + F_{тр} + am)$.

Установлено, что частицы насыпного груза, пришедшие в движение относительно контейнера, скользят по поверхности естественного откоса вниз и двигаются по параболической траектории, как частицы, брошенные со скоростью под некоторым углом к горизонту. Все вышеописанное относилось к КПТ промышленных грузов.

С учетом многочисленных проектов по использованию КПТ и небольшого опыта по кураторству ТЭО, изыскательских и проектных работ и освоения лимитов строительства Свердловского метрополитена 1975–1976 гг. предлагается следующее.

В случае использования в системе контейнерного пневмотранспорта (см. рис. 1) открытого участка меньше длины состава контейнеров этот вид транспорта предлагается использовать для перевозки рабочих от карьера до завода на территориях с суровым климатом, например в Норильске. В этом случае КПТ будет называться пассажирский пневмотранспорт (ППТ) — пневмотранспорт завтрашнего дня (рис. 11–13).

Таблица 7. Параметры тормозного и разгрузочного участков

Параметры	Диаметр трубопровода, м							
	0,299	0,426	0,630	0,830	1,020	1,220	1,420	1,620
Скорость на участке разгрузки, м/с	0,82	0,94	1,10	1,25	1,45	1,63	1,69	1,84
Конечная скорость в пневмобуфере, м/с	0,88	1,03	1,21	1,38	1,60	1,79	1,89	2,02

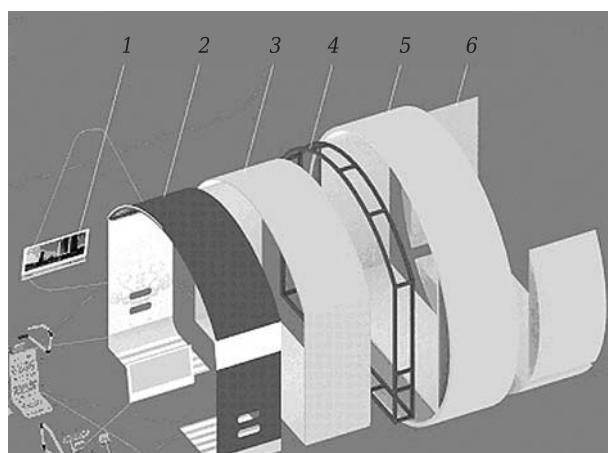


Рис. 11. Пассажирский пневмотранспорт: 1 — дисплей и строка прогресса пути; 2 — внутренняя отделка модуля; 3 — внутренний корпус модуля; 4 — каркас модуля; 5 — внешний корпус вагона; 6 — оборудование для технического обеспечения вагона

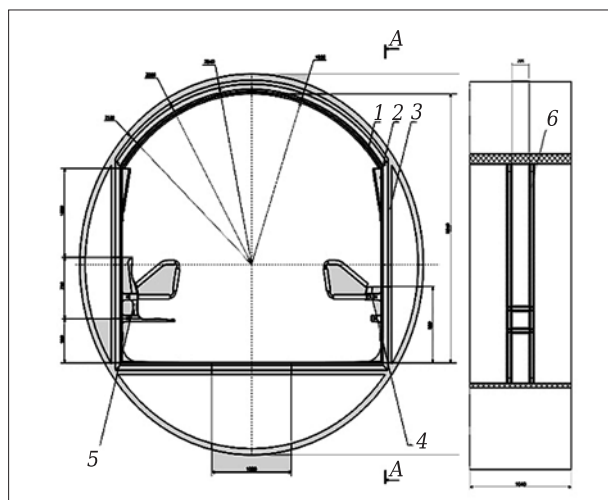


Рис. 12. Модуль вагона пневмопоезда ППТ: 1 — светодиодный экран; 2 — настенный дисплей; 3 — внешний корпус; 4 — вспомогательная плоскость; 5 — навесное сидение; 6 — каркас

В данном случае приемные станции подобны станциям метрополитена меньшего сечения. Новшеством станционных участков является непрерывное движение поезда с открытыми дверями со скоростью перемещения движущихся тротуаров. Закрытие этих дверей происходит при проходе в транспортный трубопровод.

Пневмопоезд обладает рядом отличительных особенностей. Одна из них — высокая скорость передвижения (150–200 км/ч). При этом поезд движется настолько плавно, что пассажир, стоящий посреди салона и не имеющий опоры, не рискует упасть ни во время движения, ни во время торможения или разгона состава. Трубая магистраль, по которой курсирует состав, может быть



Рис. 13. Салоны поездов ППТ

проложена под землей, под рекой, над рекой, на эстакаде. ППТ обладает независимостью от погодных условий. Транспорт экологически чистый и не загрязняет окружающую среду. Благодаря возможности прокладки трубопроводов в горных условиях, болотистой местности и в труднодоступных районах системы ППТ можно применять там, где использование транспорта других видов связано с большими техническими трудностями и материальными затратами. Число обслуживающего персонала минимально, что создает благоприятные условия для внедрения систем ППТ в отдаленных районах с ограниченными трудовыми ресурсами. Перемещение пассажиров осуществляется в комфортных условиях, в эргономически проработанных креслах. Интерьер с оборудованием решен в современном ключе с учетом дизайнерских тенденций.

Расчеты ППТ, выполненные применительно к трассе платформа Малино — г. Зеленоград протяженностью 6 км, показали, что этот вид транспорта по капитальным затратам и эксплуатационным расходам приблизительно в 2 раза дешевле метрополитена и лишь несколько уступает последнему по пропускной способности [6].

Автором диссертации [7] найдена компоновочная схема и определены число необходимых трасс, целесообразная скорость движения пневмопоездов в городском режиме (72 км/ч с ритмичностью 10–12 с) и за городом (120 км/ч с ритмичностью 3 мин). Новая транспортная трасса на 2/3 части прозрачна и имеет 2 м в диаметре, не мешает сложившемуся контуру города со строениями и проезжей частью улиц, перевозка осуществляется на высоте 10–12 м, не закрывает зону освещения, при острейшем дефиците строительных площадей опоры занимают всего 4 м². Все вышеперечисленные разработки и предложения выполнены в свете транспортной стратегии Российской Федерации на период до 2030 г. [8].

Библиографический список

1. **Давыдов, С. Я.** Контейнерный пневмотранспорт и его использование для перемещения насыпных грузов / С. Я. Давыдов, А. М. Мальцев. — М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1981. — 48 с.
2. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2007. — 317 с.
3. **Давыдов, С. Я.** Контейнерный пневмотранспорт с повышенной пропускной способностью / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, А. Е. Замураев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 17–21.
4. **Давыдов, С. Я.** Конструкторская доработка поточной системы контейнерного пневмотранспорта / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, С. Н. Сычев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 15–20.
5. **Давыдов, С. Я.** Экспериментальные исследования процесса разгрузки сыпучего материала из вращающегося контейнера контейнерного пневмотранспорта / С. Я. Давыдов, Г. Г. Кожушко, С. Н. Сычев // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 9–14.
6. **Александров, А. М.** Контейнерный трубопроводный пневмотранспорт / А. М. Александров, В. Е. Аглицкий, П. В. Кованов [и др.]. — М.: Машиностроение, 1979. — 263 с.
7. **Закураев А. Ф.** Теория проектирования надземной универсальной трубопроводной пассажирской транспортной артерии в мегаполисе: автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Нальчик, 2003.
8. http://mindortrans.tatarstan.ru/rus/file/pub/pub_19753.pdf. ■

Получено 21.01.13

© С. Я. Давыдов, Н. П. Косырев, Н. Г. Валиев,
Д. И. Симисинов, В. А. Курочкин,
А. Е. Замураев, 2013 г.

ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО PROMAT GMBH
ДЕПАРТАМЕНТ «ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ»
РОССИЯ, 115477, МОСКВА, УЛ. КАНТЕМИРОВА, 58
ТЕЛЕФОН: + 7 495 231 2798, ФАКС: + 7 495 231 7977
ИНТЕРНЕТ: WWW.PROMAT.RU, E-MAIL: HPI@PROMAT.RU

Promat
High Performance Insulation

ПROMALIGHT® НАНОПОРИСТЫЕ ПЛИТЫ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ СТАЛЕРАЗЛИВочНЫХ КОВШЕЙ



- Снижение температуры оболочки на 45 °С
- Снижение температуры поступающего расплава на 13 °С
- Снижение скорости остывания с 0,71 до 0,63 °С/мин
- Увеличение стойкости арматурного слоя
- Уменьшение времени на ремонты
- Увеличение объема сталковша на 5 %

РЕКЛАМА

УДК 669.046

УЛУЧШЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕЧЕЙ И УСЛОВИЙ РАБОТЫ ФУТЕРОВКИ ПРИ РАЗВИТИИ МЕТОДОВ СТРУЙНО-ФАКЕЛЬНОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИИ НАГРЕВА МЕТАЛЛА

Представлены отечественные разработки метода струйно-факельного нагрева и развитие его модификаций за рубежом в виде DFI и Oxy-fuel отопительных систем. Рассмотрены преимущества указанных методов нагрева, в частности резкое уменьшение требуемого количества огнеупорных материалов и существенное улучшение условий эксплуатации футеровки печей. Представлены различные конструкции печей струйно-факельного нагрева и особенности их тепловой работы. Показано, что тепловой КПД современных печей со струйно-факельным отоплением может достигать 65 %, а эмиссия оксидов азота в них даже при подогреве воздуха до 650 °С не превышает 30 ppm. Оценена эффективность применения кислорода в нагревательных печах, отапливаемых природным газом, при различной стоимости последнего. Приведена зависимость расходов природного газа и кислорода, а также суммы расходов природный газ + кислород от степени обогащения воздуха для горения кислородом. Рассмотрены возможности экономически эффективного использования газокислородных горелок в плавильных печах.

Ключевые слова: нагревательные печи, струйно-факельный нагрев, DFI-технологии нагрева, Oxy-fuel отопительные системы, снижение температуры футеровки, экономия огнеупорных материалов, экономия топлива, повышение производительности, эмиссия оксидов азота, природный газ, кислород.

Метод струйно-факельного нагрева (СФН) листа и трубных заготовок в секционных печах, разработанный во Всесоюзном научно-исследовательском институте металлургической теплотехники (ВНИИМТ), впервые был внедрен на Северском трубном заводе, а затем (при участии сотрудников Уральского политехнического института под руководством В. Г. Лисиенко) на Первоуральском новотрубном заводе. Стендовые и опытно-промышленные исследования СФН с применением разработанных математических моделей начались в 1970-х годах, а промышленное вне-

дрение на заводах Урала осуществлялось начиная с 80-х годов прошлого века [1–3]. Активное участие в этих работах, кроме авторов настоящей статьи, принимали Ф. Р. Шкляр, Г. К. Маликов, Д. Л. Лобанов, В. А. Коршунов, Ю. К. Маликов, Ю. В. Крюченков и другие. Большую поддержку при промышленном внедрении СФН оказывали руководство и сотрудники Северского трубного и Первоуральского новотрубного заводов.

Основные особенности СФН демонстрируют его преимущества перед традиционными методами нагрева, в частности с использованием туннельных горелок, а также перед методами нагрева и термообработки металла в печах:

- горение струй предварительно подготовленной смеси организуется без использования горелочных туннелей и выносится в рабочий объем печи, при этом факел направляется непосредственно на поверхность нагреваемой заготовки (рис. 1);

- быстрый и равномерный нагрев заготовки (листа, трубы) достигается при размещении в кладке печи многосопловых неохлаждаемых горелок с калиброванными соплами, изготовленными из жаропрочной стали;

- большая скорость истечения смеси (100–300 м/с) исключает проскок пламени в горелку, предохраняет сопла от перегрева и обеспечивает

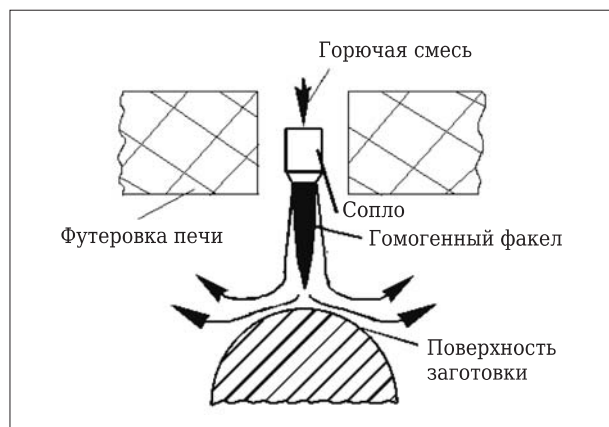


Рис. 1. Схема струйно-факельного нагрева (показано одно из сопел многосопловой горелки)

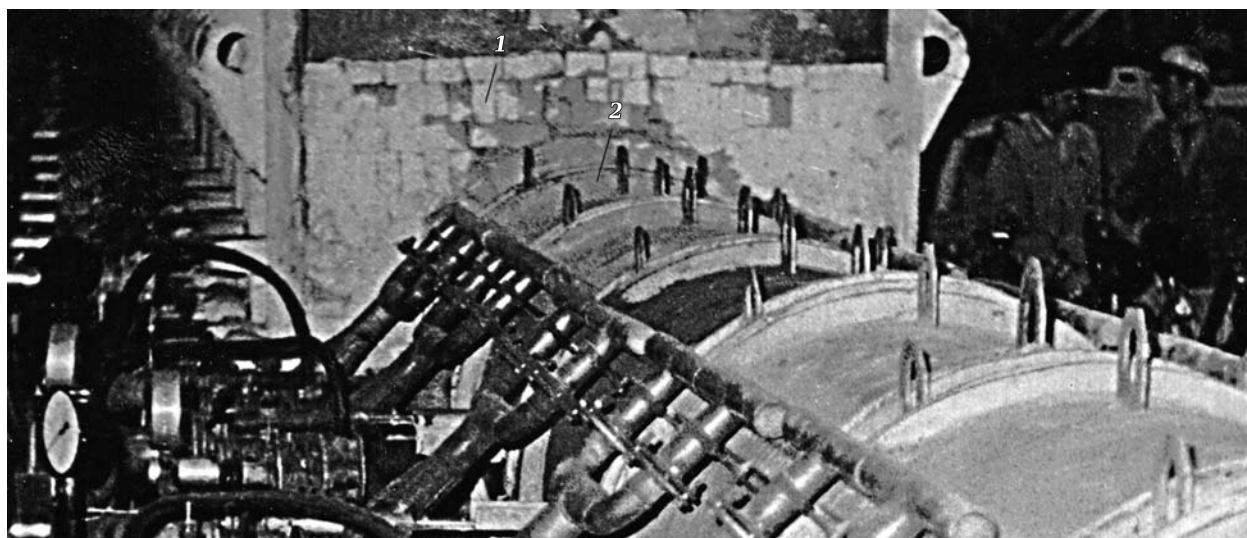


Рис. 2. Реконструкция одноручьевой секционной печи: 1 — секция до реконструкции; 2 — секция СФН

коэффициент конвективной теплоотдачи у поверхности заготовок 150–250 Вт/(м²·К);

— простота конструкции дает возможность размещать достаточное для самых разнообразных условий нагрева число сопел на единицу поверхности металла (от 10 до 200 на 1 м²) и тем самым оптимизировать как тепловую эффективность схемы отопления, так и уровень экологической чистоты продуктов горения.

При этом печь получается компактной и малоинерционной, объем футеровки значительно сокращается (рис. 2), а условия ее эксплуатации существенно улучшаются.

Печи СФН при развитии от одноручьевых секционных роликовых печей к трехручьевым печам [3–7] имели различные конструктивные модификации, представленные на рис. 3–6. В конструкции печи СФН, показанной на рис. 5, горелочные устройства одновременно выполняют рекупера-

цию теплоты (струйные рекуператоры непосредственно размещаются в корпусе горелки), обеспечивая при этом подогрев воздуха до 700 °С и дополнительное снижение расхода топлива.

Стендовые и промышленные испытания, а также результаты внедрения печей СФН позволили выявить их существенные преимущества по сравнению с ранее используемыми традиционными печами. Так, объем рабочего пространства одноручьевой секционной печи СФН для нагрева непрерывной трубы (см. рис. 3) сократился в 5 раз, объем футеровки — почти в 4 раза, тепловой КПД увеличился в 2 раза, температура кладки, составлявшая до реконструкции около 1350 °С, снизилась на 200–250 °С. Это привело к значительному повышению стойкости футеровки и увеличению межремонтного периода, а также позволило обеспечить защиту металла от перегрева излучением от кладки печи в случае аварийных ситуаций.

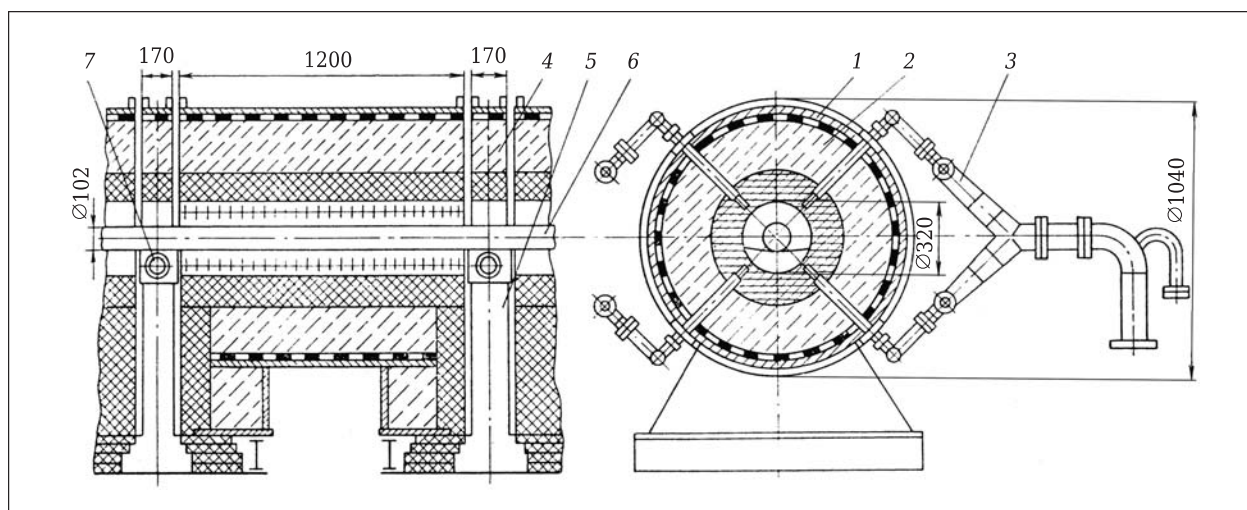


Рис. 3. Секция одноручьевой печи СФН: 1 — корпус; 2 — кладка; 3 — многосопловая струйно-факельная горелка; 4 — крышка тамбура; 5 — дымоход; 6 — нагреваемая труба; 7 — транспортирующий ролик

В печи до реконструкции футеровка работала на пределе температур службы рядовых шамотных огнеупоров и нуждалась в частой замене. При аварийных остановках трубы в печи вследствие высокого потока излучения от разогретой кладки успевали прогнуться на роликах и даже оплавиться. Извлечение труб без их дожигания часто становилось невозможным. Дожигание труб в печи приводило к сильному разрушению футеровки. При СФН появилась возможность в случае аварийной ситуации легко и надежно обеспечить защиту металла от перегрева излучением от раскаленной кладки путем охлаждения заготовок струями воздуха.

Потери тепла на охлаждение роликов после реконструкции печи уменьшились в 1,7 раза, что объясняется более низкой температурой газов, кладки и меньшим коэффициентом облучения роликов. Печь СФН быстро разжигается и выходит на рабочий режим из холодного состояния за 1,3–2 ч в зависимости от допустимой скорости нагрева кладки. До реконструкции для достижения готовности печи требовалось значительное время из-за большого объема прогреваемой футеровки (от розжига до пуска трубы затрачивалось 6–8 ч). При переходе на рабочий режим в печи СФН практически сразу обеспечивается требуемый нагрев трубы. В режиме холостого хода после перехода на СФН стало возможным и достаточным поддерживать температуру кладки на уровне всего 950–1000 °С. В результате после реконструкции расход условного топлива снизился в 1,9–2,2 раза, производительность печи возросла на 15 %, ее КПД увеличился с 22 до 40–42 %.

На высокопроизводительных трехручьевых секционных печах СФН (рис. 4) для нагрева воздуха, идущего на горение, были применены выносные струйные трубчатые рекуператоры. При этом также достигается резкое сокращение габаритов печи, значительная экономия огнеупорных материалов, увеличение производительности печей, снижение удельных расходов топлива на 25–30 %.

Очень важно, что переход на СФН позволил резко (в 2–3 раза) сократить эмиссию оксидов азота. Учитывая, что при струйно-факельном отоплении происходит как резкое сокращение пребывания газов в зонах наиболее высоких температур, так и снижение уровня температур в целом, следует ожидать сравнительно низкого образования прежде всего термических оксидов азота (по известному механизму Я. Б. Зельдовича).

Более поздние исследования [8] показали, что в печах СФН одновременно реализуются несколько известных способов подавления эмиссии оксидов азота: снижение температуры горения (в ре-

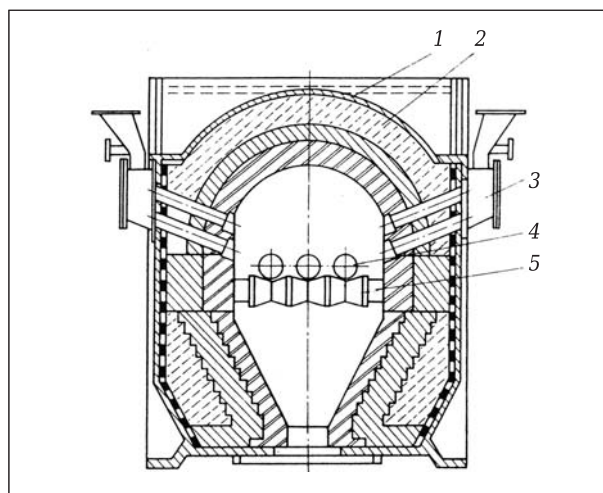


Рис. 4. Конструкция трехручьевой печи с боковым струйно-факельным отоплением многосопловой горелкой: 1 — каркас секции; 2 — кладка; 3 — многосопловая горелка; 4 — заготовка; 5 — транспортирующий ролик

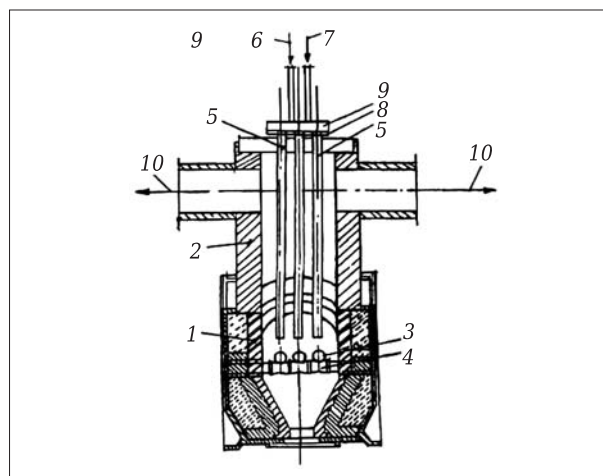


Рис. 5. Трехручьевая секционная печь СФН со струйно-рекуперативными горелками (СРГ): 1 — кладка; 2 — отводящий канал; 3 — трубные заготовки; 4 — ролик; 5 — корпус горелок СРГ; 6 — подача газа; 7 — подача воздуха; 8 — газовый коллектор; 9 — воздушный коллектор; 10 — отвод дымовых газов

зультате интенсивной теплоотдачи к нагреваемому металлу); увеличение кратности циркуляции (большое число струй и их высокая скорость); исключение локально перегретых зон газовой среды в рабочем объеме печи (вследствие предварительного перемешивания газа и воздуха и отсутствия горелочных камней). В системах СФН должен проявляться эффект от комбинированного воздействия этих способов. Выяснилось также, что в печах СФН оксиды азота образуются в основном по так называемому быстрому механизму, их эмиссия близка к минимально возможной и практически не зависит от температуры воздуха горения для исследованного диапазона подогрева воздуха 100–400 °С (рис. 7).

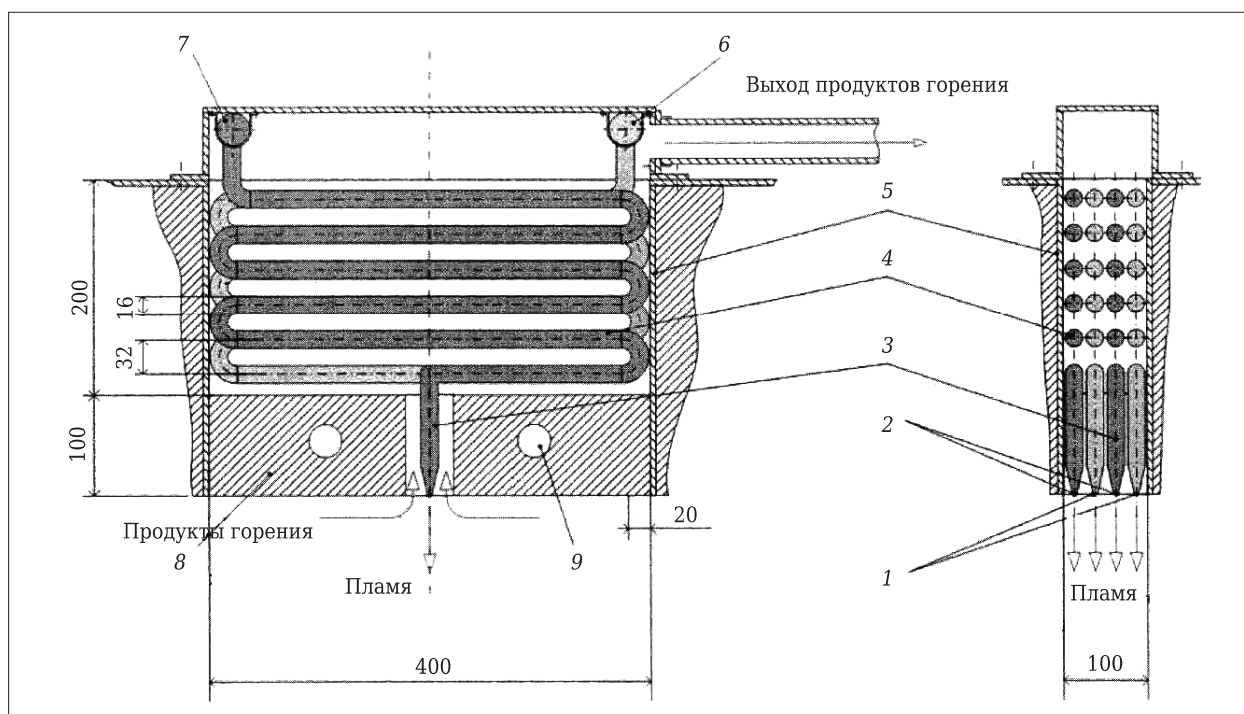


Рис. 6. Горелочно-рекуперативный блок: 1 — сопла для богатой газовой смеси; 2 — сопла для бедной газовой смеси; 3 — сопловая труба; 4 — петли рекуператора; 5 — камера рекуператоров; 6 — коллектор богатой газовой смеси; 7 — коллектор бедной газовой смеси; 8 — горелочный камень; 9 — стальные поддерживающие стержни

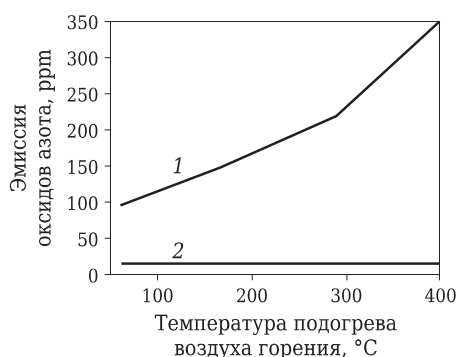


Рис. 7. Зависимость эмиссии NO_x от температуры подогрева воздуха: 1 — традиционные туннельные горелки, 2 — горелки СФН ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$)

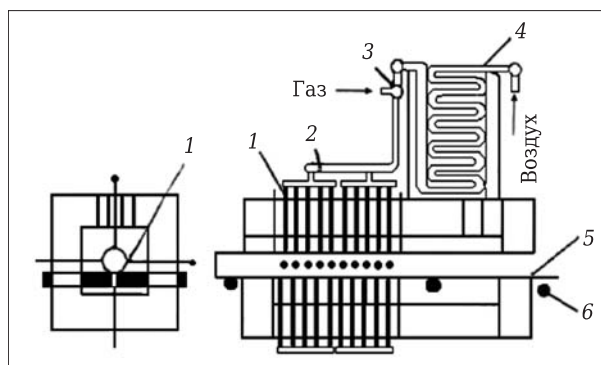


Рис. 8. Схема лабораторной печи струйно-факельного нагрева (DFI Lab Furnace): 1 — горелки полного смешения; 2 — коллектор; 3 — смеситель; 4 — рекуператор; 5 — водоохлаждаемый калориметр; 6 — ролики (исследовался также вариант плоской заготовки)

Детальное исследование особенностей тепловой работы печей СФН было предпринято совместно российскими и американскими специалистами на опытной лабораторной печи (рис. 8, 9). С американской стороны в исследованиях активное участие принимали Р. Висканта, М. Хинкис, Дж. Вагнер, И. Курек и др. Печь была установлена в опытном цехе Института технологий газа в Чикаго (США) и оборудована самыми современными, часто оригинальными, приборами для измерения расходов, температур, составов продуктов горения и др. Расход природного газа достигал $30 \text{ м}^3/\text{ч}$, температуру подогрева воздуха удалось поднять до 650°C . При работе на этой печи

удалось подтвердить ранее установленные и получить многие дополнительные данные о преимуществах СФН. В частности, тепловой КПД достигал 65 %, эмиссия оксидов азота даже при подогреве воздуха до 650°C не превышала 30 ppm против 240–250 ppm на обычных печах [4–5].

При подготовке и проведении экспериментов выполнялись 3D модельные исследования температурных, скоростных и концентрационных характеристик факелов и элементов рабочего пространства опытной печи, в основном подтвержденные экспериментальными данными (рис. 10, 11).



Рис. 9. «Комплексная бригада» российских и американских исследователей около опытной печи струйно-факельного отопления (США, Чикаго): первый справа В. Г. Лисиенко, третий — Г. К. Маликов

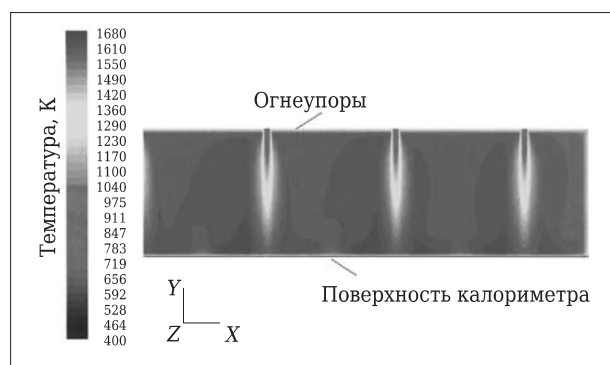


Рис. 10. Модельные температурные поля опытной печи СФН

При конструировании опытной печи и при проведении экспериментов в США при переводе обозначения способа СФН на английский язык по нашему предложению была использована аббревиатура DFI — Direct Flame Impingement метод нагрева [4]. Американские исследователи с этим согласились, и аббревиатура DFI стала считаться за рубежом общепринятой [5, 9]. Так, на рис. 12 представлена печь DFI на одном из американских заводов, предназначенная для нагрева больших алюминиевых заготовок, на рис. 13 — роликовая печь DFI (скоростного нагрева) на одном из заводов Германии.

Таким образом, развитие методов СФН привело к тому, что печи DFI конструировались и эксплуатировались в США, Германии, Швеции и дру-

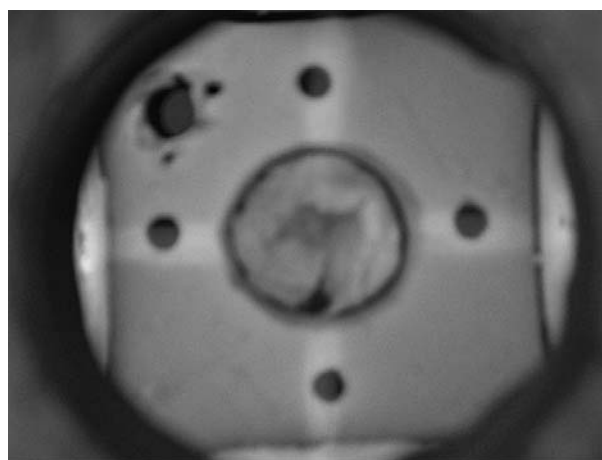


Рис. 11. Струйная зона лабораторной печи с четырьмя струйными факелами (фото с кобальтовым синим фильтром)

гих странах. Однако в ряде случаев особенностью этих печей (и это отмечалось в публикациях) было применение кислорода в горелочных устройствах. Поэтому к аббревиатуре DFI было добавлено Oxy-fuel.

Ряд обобщающих материалов, связанных с методом нагрева DFI Oxy-fuel, приведен в работах Института газа Национальной академии наук Украины [9, 10]. Отмечено, например, использование метода DFI Oxy-fuel (направление пламени непосредственно на металл) в термических печах, на установках для нагрева стальной полосы (Германия, Швеция, Южная Корея, общие немец-

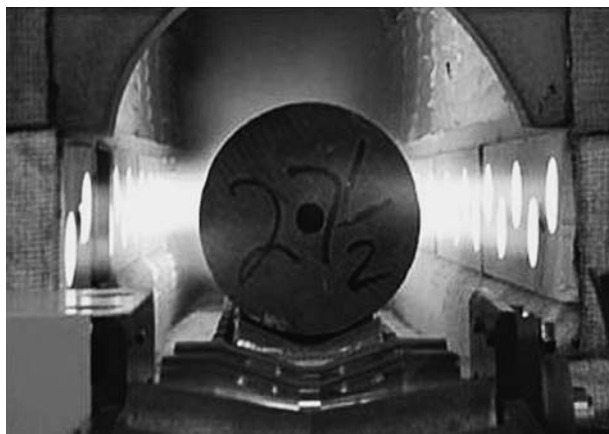


Рис. 12. Печь DFI для нагрева алюминиевых биллетов под экструзию (США)

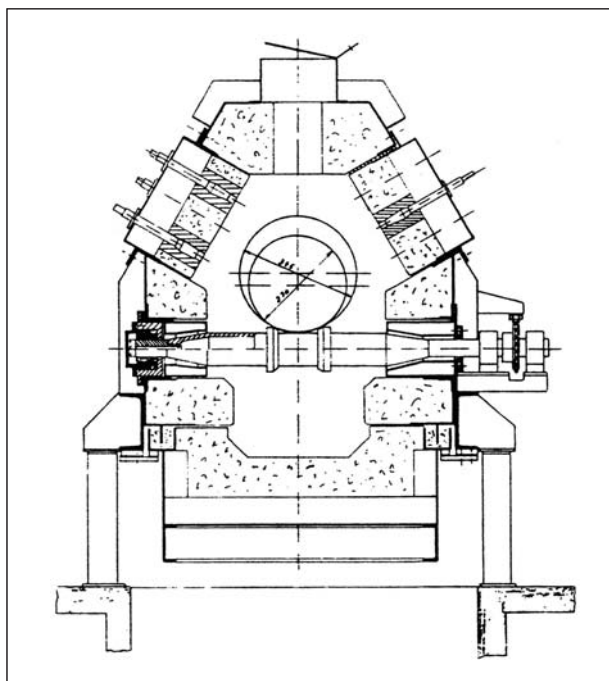


Рис. 13. Роликовая печь DFI скоростного нагрева заготовок из цветных металлов (ФРГ)

ко-шведские разработки фирмы «Linde Group» [9, 10].

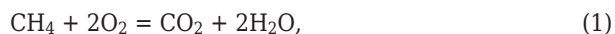
При этом подчеркивается, что применение кислорода в печах DFI Oxy-fuel позволяет значительно увеличить производительность и снизить расход топлива. Отметим, что использование кислорода за рубежом как в стекловаренных печах, так и при нагреве в различных агрегатах получило заметное распространение. Сообщается об использовании кислорода в кольцевых и методических печах с обогащением воздуха от 5 до 100 %. Так, по опыту компании «Linde Group», применение кислорода в нагревательных печах привело к снижению удельного расхода топлива на 63 % и

эмиссии вредных веществ с уходящими газами на 74 %, а также к уменьшению времени нагрева в 1,7–2,0 раза. Сообщается также об уменьшении образования окалины (на 76 %), уменьшении габаритов горелочных устройств и всей печи, снижении уровня шума, температуры наружного кожуха печи, износа огнеупоров и объема ремонтных работ при сроках окупаемости до двух лет [9, 10].

Однако в нашей стране применение кислорода пока ограничивается в основном высокотемпературными плавильными печами [11, 12].

С нашей точки зрения, целесообразно проанализировать экономическую эффективность использования кислорода в плавильных и нагревательных печах в различных условиях, связанных с ценами электроэнергии, природного газа и кислорода. Как известно, в России по настоящее время действуют дотационные цены на природный газ, хотя они в последнее время постепенно повышались с почти 20 до 110 долл. США (3300 руб.) за 1000 м³. При этом стоимость 1000 м³ кислорода можно принять на уровне 120 долл. США (3600 руб.), стоимость 1 кВт·ч электроэнергии — 2,7–3,0 руб. За рубежом цена природного газа может достигать 350 долл. США за 1000 м³, иногда даже выше. Так, на Украине стоимость природного газа достигает 600 долл. США, кислорода 150 долл. США за 1000 м³ [10].

Эффективность применения кислорода в процессах нагрева при различной стоимости природного газа оценим предварительно в рафинированном виде, не учитывая другие факторы, связанные с применением кислорода. Применительно в основном к нагревательным устройствам экономические особенности обогащения воздуха кислородом можно достаточно наглядно представить по зависимости расходов природного газа и кислорода, а также по сумме расходов природный газ + кислород от степени обогащения воздуха для горения кислородом (рис. 14). При оценке соотношения газ – кислород, естественно, исходили из стехиометрической реакции



из которой следует, что при горении одного объема природного газа требуются два объема кислорода. Расчеты проведены для условного расхода природного газа 1000 м³/ч (довольно реального для ряда нагревательных печей и установок).

Для российских условий цена природного газа была принята 110 долл. США (3300 руб.), а для зарубежных — 350 долл. США (10500 руб.) за

1000 м³ газа. Цену кислорода приняли одинаковой — 120 долл. США (3600 руб.) за 1000 м³.

По данным ряда зарубежных источников, детально проанализированных в статье [9], тепловой КПД нагревательных печей, работающих при нагреве методом Оху-fuel, с увеличением обогащения воздуха для горения кислородом может увеличиваться до двух раз, что и принято в нашем расчете.

Как следует из рис. 14, при сравнительно малой (российской) цене природного газа при обогащении воздуха кислородом наблюдается значительный рост затрат — более чем в 1,5 раза (линия 4). В то же время в случае повышенной цены природного газа при обогащении воздуха кислородом наблюдается, наоборот, снижение затрат на природный газ + кислород, правда, не такое значительное, в нашем случае на 20 %.

Конечно, в этом расчете не учтен такой важный фактор, как увеличение производительности (по обзору [10] — на 30–100 % при нагреве методом Оху-fuel), что обеспечивает существенные аргументы в пользу обогащения воздуха кислородом при нагреве. К этому можно добавить дополнительные возможности снижения габаритов печей, экономии огнеупоров и металла при сооружении трубопроводов и устройств для нагрева окислителя (рекуператор, регенератор). По-видимому, в российских условиях при существующей цене природного газа качественного изменения обстановки, представленной на рис. 14, вряд ли можно пока ожидать, особенно с учетом необходимости значительных концентрированных капитальных затрат на сооружение кислородных станций. Вероятно, в российских условиях использование кислорода в нагревательных печах может стать экономически эффективным при цене природного газа, превышающей 200–220 долл. США за 1000 м³.

Совсем другое положение при рассмотрении теплотехнических особенностей плавильных агрегатов. В этом случае, например применительно к дуговым печам и подаче природного газа через газокислородные горелки в объеме 30 м³/ч, эквивалентное по теплу количество электроэнергии составит 296,8 кВт. Тогда при ценах кислорода 3600 руб. за 1000 м³ и природного газа 3300 руб. за 1000 м³ (110 долл. США) эквивалентная цена замещенной электроэнергии (2,9 руб. за 1 кВт·ч) в 2,54 раза больше. При цене природного газа 10500 руб. за 1000 м³ (350 долл. США) эта разница составит меньшую, но все равно внушительную величину (в 1,51 раза).

Имеется еще одно крайне важное обстоятельство, отличающее высокотемпературные пла-

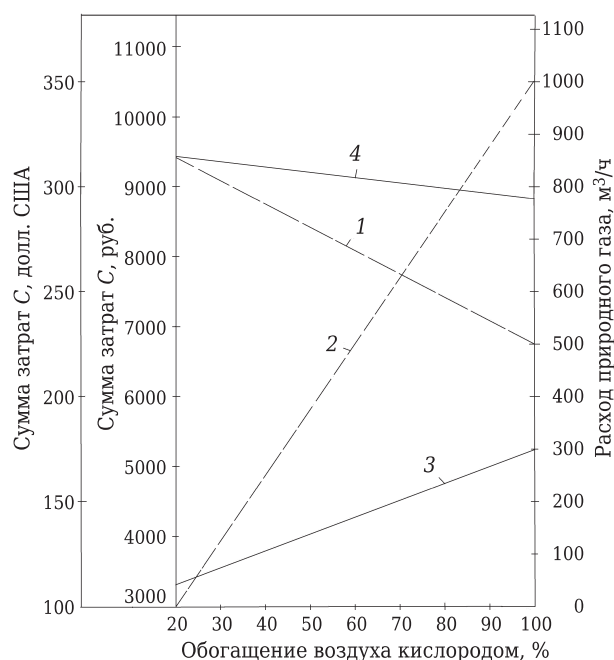


Рис. 14. Зависимость расходов природного газа G (1) и кислорода (2), а также суммы затрат C природный газ + кислород при цене природного газа 3300 руб., или 110 долл. США (3), и 10500 руб., или 350 долл. США (4). Расчет на расход природного газа при работе печи на воздухе и $G = 1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ и при росте теплового КПД в два раза при увеличении обогащения воздуха кислородом с 21 до 100 %

вильные печи. Теплообменный КПД печей $\eta_{\text{п}}$ равен [13]:

$$\eta_{\text{п}} = \theta_{\text{и}} \eta_{\text{и}}, \quad (2)$$

где $\theta_{\text{и}}$ — фактор начального подогрева; $\eta_{\text{и}}$ — прямой теплообменный КПД.

Величина

$$\theta_{\text{и}} = \frac{T'_2 - T'_1}{T'_2 - T_0}, \quad (3)$$

где T'_2 — температура газов на входе в рабочее пространство; T'_1 — температура (начальная) нагреваемого или расплавляемого материала; T_0 — температура окружающей среды.

С учетом более высокой величины T'_1 для плавильных агрегатов по сравнению со значением для нагревательных печей из формул (2) и (3) следует, что теплообменный КПД плавильных агрегатов при одной и той же величине $\eta_{\text{и}}$ будет заведомо меньше.

В сталеплавильных ваннах, например, эта величина $T'_1 \approx 1500 \div 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ и при температуре $T'_2 = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ значение

$$\theta_{\text{и}} = \frac{2000 - 1600}{2000 - 20} = 0,202,$$

т. е. при росте температуры металла на такую величину снижается прямой теплообменный КПД

η , который также, как правило, существенно меньше единицы.

Таким образом, для увеличения теплообменного, а следовательно, и теплового КПД необходимо всемерное увеличение прямого теплообменного КПД. Это становится возможным при повышении температуры теплоотдающей среды T'_2 , что и обеспечивается при использовании газокислородных горелок в плавильных печах и делает их использование в этом топливно-кислородном контексте экономически эффективным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При отечественном приоритете разработки и внедрения эффективного способа струйно-факельного отопления этот способ (DFI) уже получил распространение за рубежом. Способ обеспечивает снижение габаритов печей и установок, существенную экономию огнеупорных материалов, снижение расходов топлива и эмиссии оксидов азота, увеличение производительности печей.

В зарубежных странах в последнее время в процессах нагрева металла достаточно широко используется кислород, в результате чего, вероятно, DFI-метод получил аббревиатуру DFI Oxy-fuel.

Представлена роль цены природного газа в оценке эффективности использования кислорода в нагревательных печах: при относительно низкой цене газа применение кислорода в системе топливо – кислород проявляет негативную тенденцию.

В плавильных дуговых печах замена части электроэнергии природным газом, сжигаемым в кислороде, является экономически выгодной при рассмотренных относительно как низкой, так и высокой цене природного газа.

Библиографический список

1. А. с. 726400 СССР. Проходная печь для скоростного нагрева металла / Г. К. Маликов, Ф. Р. Шкляр, Д. Л. Лобанов и др. ; заявл. 01.06.77 ; опубл. 05.04.1980.
2. Маликов, Г. К. Эксплуатация печи струйного нагрева в линии трубоэлектросварочного стана / Г. К. Маликов, Ф. Р. Шкляр, В. А. Коршунов [и др.] // Сталь. — 1983. — № 7. — С. 80–82.
3. Лисиенко, В. Г. Эффективность применения струйно-факельного нагрева в промышленных печах / В. Г. Лисиенко, Г. К. Маликов, Ю. К. Маликов [и др.] // Сталь. — 1996. — № 6. — С. 45–48.

4. Lissijenko, W. G. Verallgemeinerung der Erfahrungen bei dem Einsatz der Direkt-Flammen-Erwarung von Metall in Industrieofen / W. G. Lissijenko, S. N. Guschtschin, G. K. Malikow [et al.] // Gaswarne International. — 2001. — Bd 50, № 5/6. — S. 229–235.

5. Malikov, G. K. Mathematical modeling of direct flame impingement heat transfer / G. K. Malikov, V. G. Lisienko, Yu. K. Malikov [et al.] // Proceedings of IMECE 2006. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Chicago, IL, USA. — IMECE, 2006. — 13472.

6. Лисиенко, В. Г. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование : справочное изд. в 3 кн. Кн. 2 / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев ; под ред. В. Г. Лисиенко. — М. : Теплотехник, 2004. — 832 с.

7. Лисиенко, В. Г. Совершенствование и повышение эффективности энерготехнологий и производств (интегрированный энерго-экологический анализ: теория и практика). В 2 т. Т. 1 / В. Г. Лисиенко. — М. : Теплотехник, 2010. — 688 с.

8. Маликов, Г. К. Расчет эмиссии оксидов азота при сжигании природного газа в промышленных горелочных устройствах / Г. К. Маликов, В. Г. Лисиенко, К. Ю. Маликов [и др.] // Сталь. — 2002. — № 2. — С. 91–96.

9. Сорока, Б. С. Системы сжигания и теплоутилизационные устройства технологических печей: современное состояние и мировые тенденции развития / Б. С. Сорока // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2012. — № 2. — С. 54–68.

10. Карп, И. Н. Использование кислорода и обогащенного воздухом кислорода в нагревательных печах, коллодах, стендах разогрева сталеразливочных ковшей / И. Н. Карп, А. Н. Зайвый, Е. П. Марцевой [и др.] // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2012. — № 3. — С. 18–28.

11. Гречко, А. В. О применении природного газа и кислорода в пирометаллургии и энергетике / А. В. Гречко // Промышленная энергетика. — 2003. — № 11. — С. 41–48.

12. Савин, А. В. Интенсификация плавки в дуговых сталеплавильных печах / А. В. Савин, В. Е. Никольский, Д. В. Вохнинцев // Главный энергетик. — 2012. — № 7. — С. 45–48.

13. Лисиенко, В. Г. Хрестоматия энергосбережения : справочное изд. в 2 кн. Кн. 1 / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев ; под ред. В. Г. Лисиенко. — М. : Теплотехник, 2002. — 688 с. ■

Получено 05.12.12

© В. Г. Лисиенко, Е. М. Шлеймович, 2013 г.

УДК 666.762.812

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ

Представлена перспективная технология получения многослойных углеродных нанотрубок из возобновляемого растительного сырья: сфагнового мха и отходов кукурузы сорта «Катерина СВ». Показано, что при механохимической обработке аморфного углерода, синтезированного пиролизом из сфагнома бурого, происходит образование углеродных нанотрубок. Выход нанотрубок от 19 мас. % после 7 ч механоактивации и до 75 мас. % после 27 ч. При обработке аморфного углерода, полученного из отходов кукурузы, выход нанотрубок при той же продолжительности механообработки 11 и 42 мас. %.

Ключевые слова: сфагнум бурый, отходы кукурузы, пиролиз, аморфный углерод, механоактивация, углеродные нанотрубки.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в мире интенсивно используют углеродсодержащие огнеупоры. Вследствие их повышенной термостойкости, износостойкости и высокой коррозионной устойчивости без снижения стойкости к окислению углеродсодержащие огнеупоры активно применяют в производстве чугуна и стали, для внутренней футеровки передаточных ковшей и конвертерных печей. Углеродсодержащие огнеупоры, как правило, состоят из огнеупорного заполнителя и углеродсодержащей связки. Связка может содержать диспергированные в ней наночастицы металла-катализатора или нановолокнистые структуры — углеродные или металлические нанотрубки. Металл-катализатор выбирают из группы: Ni, Co, Fe, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Pt, Rh, Pd и их соединения. Перспективный способ получения углеродсодержащих огнеупоров — механическое смешивание (механоактивация) органического связующего, состоящего из фенольной смолы, дегтя, пека или их смеси, с нано- или ультрачастицами или нановолокнами заполнителя с последующим формованием и термообработкой. При термообработке углеродсодержащего огнеупора в углеродсодержащей связке образуются и самоорганизуются активные фазы в виде углеродных нановолокон или наночастиц металлов, благодаря чему повышается прочность, снижается модуль упругости и уменьшается температурный коэффициент линейного расширения углеродсодержащего огнеупора. При добавлении углеродного нановолокна (многослойных углеродных нанотрубок) в качестве заполнителя особенно эффектив-

но происходит повышение прочности, а также устойчивости к коррозии и термостойкости [1–6]. Исходя из вышесказанного, авторы настоящей работы синтезировали многослойные углеродные нанотрубки в условиях механоактивации из дешевого возобновляемого растительного сырья с низкой себестоимостью [7, 8]. Работу проводили с целью изучения механохимического формирования углеродных многослойных нанотрубок из аморфного углерода, полученного пиролизом сфагнома бурого и отходов кукурузы, для дальнейшего применения их в качестве эффективного модификатора углеродсодержащих огнеупоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродные нанотрубки были сформированы с применением пиролитической и механохимической технологии. В качестве исходного материала использовали мох сфагнум бурый (*Sphagnum fuscum*), а также стебель и листья кукурузы сорта «Катерина СВ», так как предварительно проведенные нами исследования показали бесперспективность использования в качестве исходного сырья для формирования углеродных нанотрубок отходов овса, пшеницы и гречихи. Растительное сырье предварительно просушивали для удаления избыточной влажности, отсеивали инородные примеси, подвергали дезинтеграторной обработке для достижения дисперсности 100–150 мкм. Модификации углерода с аморфной структурой получали при 950 °С. Для химической отмывки аморфного углерода от минеральных примесей применяли смесь растворов кислот HNO₃ (25 %) и HCl (25 %) при 100 °С.

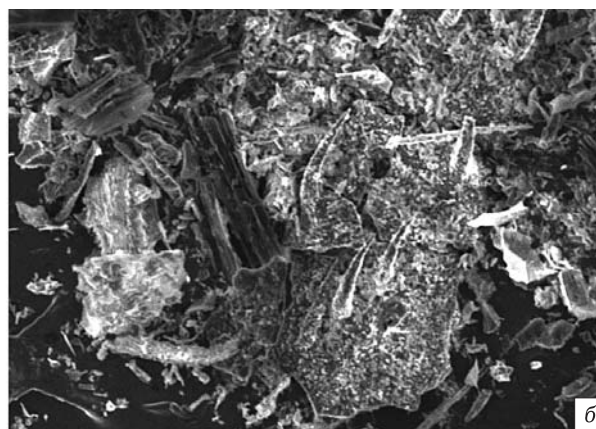
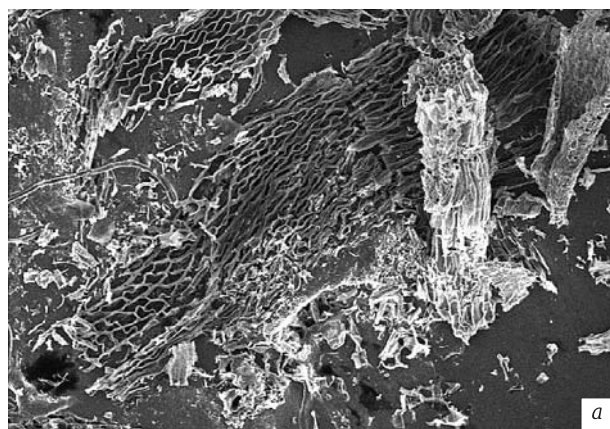


Рис. 1. Микроструктура аморфного углерода после пиролиза при 950 °С: *а* — сфагнум бурый, $\times 200$; *б* — кукуруза сорта «Катерина СВ», $\times 250$ (СЭМ)

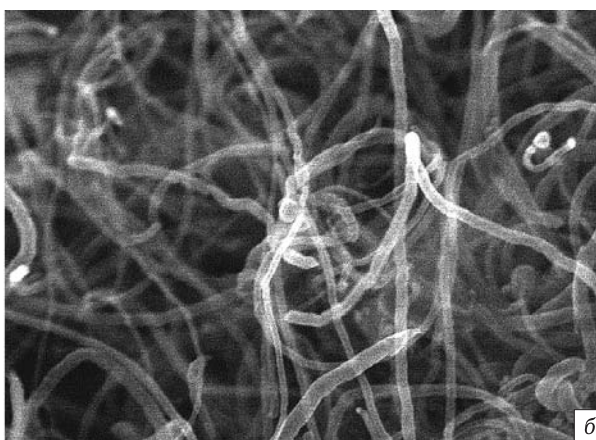
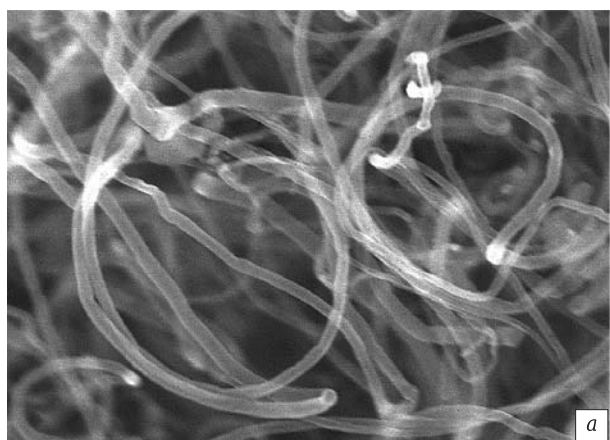


Рис. 2. Микроструктура углеродных нанотрубок после обжига в вакууме, $\times 100$. Исходное сырье: *а* — мох сфагновый; *б* — кукуруза. Время механоактивации 27 ч

Далее углеродные модификации подвергали механохимической обработке в вариопланетарной мельнице «Pulverisette-4» фирмы «Fritsch» (Германия). Эксперименты выполняли по следующему режиму: число оборотов главного диска 400 мин^{-1} , число оборотов сателлитов 800 мин^{-1} , интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) 1:50.

Строение нановолокнистого углерода исследовали на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения «Hitachi S5500» (Япония) с приставкой для просвечивающей микроскопии.

Для удаления аморфного углерода проводили трехступенчатый обжиг в вакууме при 220–870 °С в лабораторной вакуумной печи с графитовым электродом фирмы «Centorr Vacuum Industries» (США): первая ступень 220 °С, вторая ступень 550 °С, третья ступень 870 °С. Определение пикнометрической плотности углеродных материалов проводили согласно ГОСТ 22524.

Исследование спектров многостенных углеродных нанотрубок (комбинационное рассеивание) выполняли на спектрометре TRI VISTA 777

(TriVista Triple Raman System, модель TR 777), Германия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования были получены углеродные модификации с аморфной структурой из сфагнома бурого и отходов кукурузы при температуре пиролиза 950 °С. Морфология аморфного углерода в обоих случаях представлена фрактальной структурой в широком диапазоне дисперсности частиц (рис. 1).

Ранее проведенные исследования [9–12] позволили определить условия формирования углеродных нанотрубок в процессе механохимической обработки аморфного углерода, полученного из сфагнового мха. Было установлено, что объем нанотрубок, сформированных при механоактивации аморфного углерода, линейно зависит от продолжительности механообработки углеродного композита в вариопланетарной мельнице. Такая же зависимость выявлена и в случае формирования углеродных нанотрубок при механоактивации аморфного углерода, синтезированного из отхо-

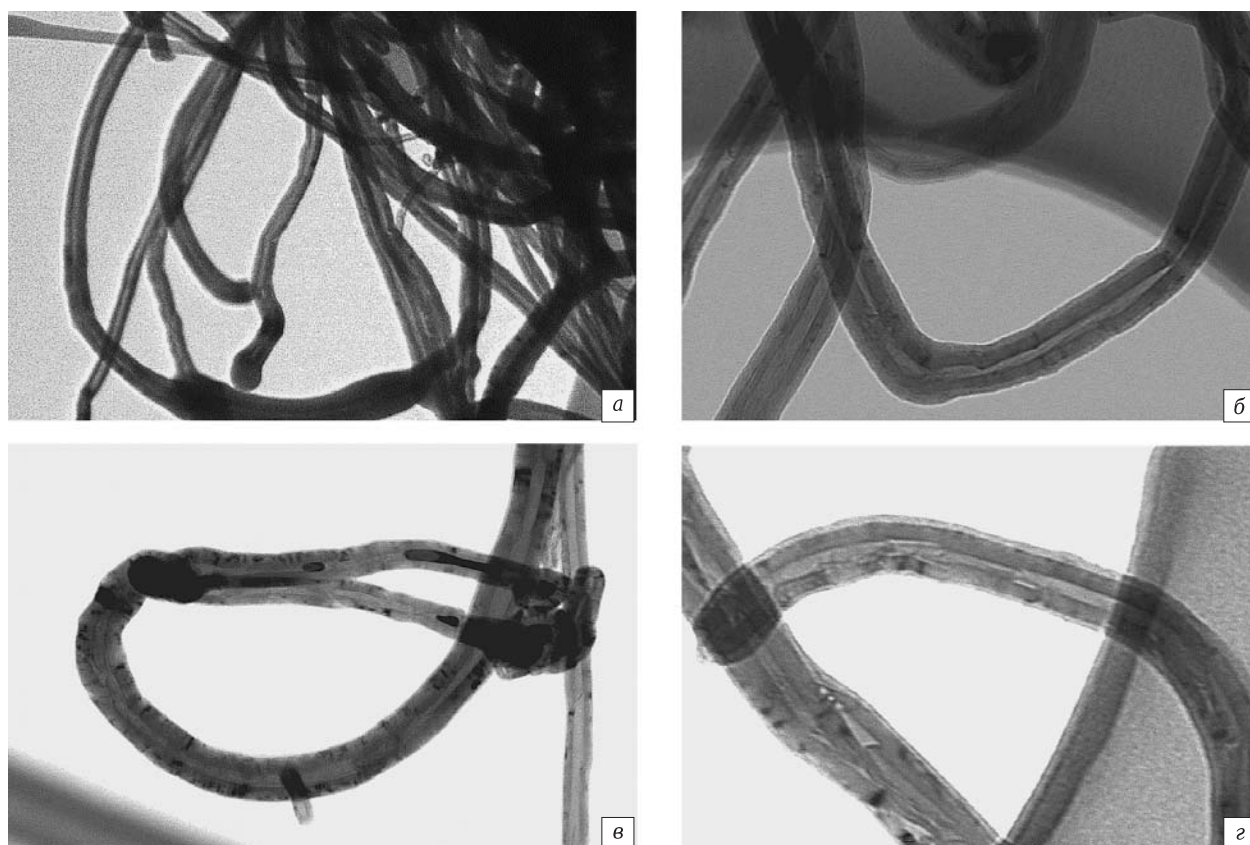


Рис. 3. Микроструктура углеродных нанотрубок после вакуумного отжига (ПЭМ). Продолжительность механоактивации, ч: а, б — 10; в, з — 27 (а, в — кукуруза, б, е — мох); а — $\times 150$; б — $\times 400$; в — $\times 250$; з — $\times 450$

дов кукурузы (рис. 2). Перед определением содержания нанотрубок проводили трехступенчатый обжиг углеродных композитов в вакууме, способствующий удалению из них аморфного углерода. Как видно (табл. 1), скорость образования углеродных нанотрубок при использовании в качестве исходного сырья отходов кукурузы значительно ниже, чем в случае применения сфагнового мха.

На рис. 3 представлена морфология углеродных нанотрубок, сформированных при различной продолжительности механоактивации аморфного углерода, полученного пиролизом из сфагнового мха и отходов кукурузы. Сформированные нанотрубки так же, как и в случае использования в качестве исходного сырья сфагнума бурого, имеют дефектную структуру типа «бамбук» и «вложенные наноконусы» (см. рис. 3, а, б, з), однако разделения нанотрубки большего диаметра (40 нм) на

две нанотрубки меньшего диаметра (20 нм) ранее не наблюдалось (см. рис. 3, в).

Основное количество углеродных нанотрубок имеет диаметр около 30 нм, присутствуют также образцы диаметром 10 и 50 нм (см. рис. 1, а), что немного меньше, чем ранее выявлено (10–70 нм)

Таблица 1. Содержание нанотрубок в углеродном композите в зависимости от времени механоактивации

Исходное сырье	Содержание нанотрубок, мас. %, при механической активации в течение, ч			
	7	10	16	27
Сфагнум бурый	18,98	43,71	52,67	74,87
Кукуруза сорта «Катерина СВ»	11,52	24,45	34,06	42,75

Таблица 2. Пикнометрическая плотность углеродного композита (числитель) и углеродных нанотрубок (знаменатель) в зависимости от времени механоактивации

Исходное сырье	Плотность, г/см ³ , при механоактивации в течение, ч				
	0	7	10	16	27
Мох сфагновый	1,38	1,31/1,23	1,22/1,17	1,18/1,12	0,96/0,88
Кукуруза сорта «Катерина СВ»	1,56	1,45/1,41	1,33/1,26	1,26/1,20	1,11/0,92

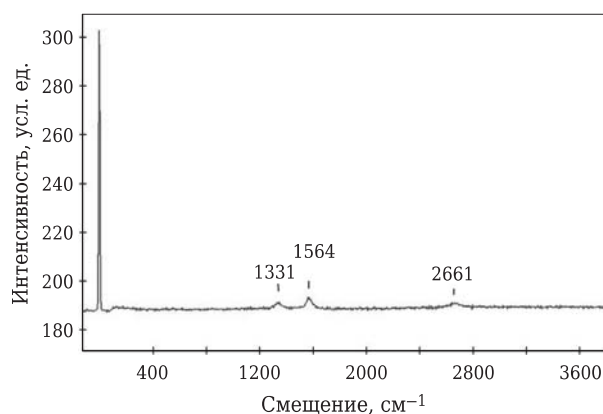


Рис. 4. Спектр многостенных углеродных нанотрубок (комбинационное рассеяние КР), сформированных в процессе механоактивации в течение 10 ч аморфного углерода, синтезированного из кукурузы

при формировании нанотрубок, полученных с использованием аморфного углерода, полученного из сфагнома бурого.

Следует отметить, что общая дефектность нанотрубок, сформированных из отходов кукурузы, выше, чем при использовании сфагнома бурого (см. рис. 2), что, вероятно, связано с более высокой плотностью исходного аморфного углерода, а следовательно, и формируемых в процессе механоактивации углеродных нанотрубок (табл. 2).

Комбинационное рассеяние (КР) многостенных углеродных нанотрубок (рис. 4) характеризуется наличием двух пиков: в области 1300 см^{-1} , что соответствует D-моду колебаний, и в области 1550 см^{-1} , что соответствует G-моду колебаний. Результаты проведенного КР показывают, что с ростом продолжительности механоактивации увеличивается дефектность углеродных нанотрубок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механоактивация аморфного углерода, полученного из возобновляемого растительного сырья — сфагнового мха и отходов кукурузы, способствует формированию многослойных углеродных нанотрубок. Установлено, что при механохимической обработке аморфного углерода, синтезированного пиролизом из сфагнома бурого, происходит образование углеродных нанотрубок. Выход нанотрубок от 19 мас. % при 7 ч механоактивации до 75 мас. % при 27 ч. При формировании из аморфного углерода, полученного из отходов кукурузы, выход нанотрубок 11 мас. % после 7 ч механоактивации и 42 мас. % после 27 ч.

Сфагновый мох и отходы кукурузы можно рассматривать как масштабный, легкодоступный, дешевый и перспективный в плане дальнейшего ис-

пользования возобновляемый материал — источник аморфного углерода для формирования нанотрубок и дальнейшего эффективного модифицирования углеродсодержащих материалов.

Библиографический список

1. **Красс, Я. Р.** Технология производства износостойчивых магнезиальных огнеупоров с точки зрения современного направления развития сталеплавильных и других процессов, экологии, ресурсосбережения, компьютеризации / Я. Р. Красс // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 12. — С. 11–12.
2. **Суворов, С. А.** Фазовые превращения огнеупоров при окислительно-восстановительных взаимодействиях компонентов / С. А. Суворов, Д. Е. Денисов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1987. — № 9. — С. 26–30.
3. **Хорошавин, Л. Б.** Углеродизация огнеупоров / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 6. — С. 4–12.
4. **Cai, Da-yong.** Поведение при высокотемпературном окислении углерод-углеродистого композиционного материала с модифицированной матрицей / Da-yong Cai, Ju-long He [et al.] // Tansujishu = Carbon Techn. — 2000. — № 2. — Р. 24–26.
5. **Пат. 2163900 РФ**, МПК 04 35/103, 35/66. Углеродсодержащий огнеупор / В. И. Энтин, Н. М. Анжеуров, Г. Е. Карась и др. ; ОАО «Семилукский огнеупорный завод». № 2000108318/03 ; заявл. 03.04.00 ; опубл. 10.03.01.
6. **Хорошин, Л. Б.** Развитие огнеупоров : науч. изд. / Л. Б. Хорошин, В. А. Кононов. — Екатеринбург : УрО РАН, 1996. — 20 с.
7. **Чаков, В. В.** Ресурсы верховых болот Нижнего Приамурья и перспективы их освоения / В. В. Чаков. — Хабаровск : ДВО РАН, 2009. — 172 с.
8. **Кравченко, Р. В.** Агробиологическое обоснование получения стабильных урожаев зерна кукурузы в условиях степной зоны Центрального Предкавказья : монография / Р. В. Кравченко. — Ставрополь, 2010. — 208 с.
9. **Онищенко, Д. В.** / Д. В. Онищенко, В. П. Рева // Кокс и химия. — 2012. — № 5. — С. 40–45.
10. **Онищенко, Д. В.** Перспективные нанокompозитные материалы на основе возобновляемых растительных ресурсов / Д. В. Онищенко, В. П. Рева, В. В. Чаков [и др.] // Металлург. — 2012. — № 9. — С. 59–62.
11. **Онищенко, Д. В.** Комплексная переработка сфагнового мха с целью получения углеродных нанотрубок / Д. В. Онищенко, В. П. Рева, В. Г. Курявый [и др.] // Кокс и химия. — 2012. — № 9. — С. 35–39.
12. **Онищенко, Д. В.** Формирование многостенных нанотрубок в результате механической активации / Д. В. Онищенко, В. П. Рева, В. В. Чаков [и др.] // Доклады Академии наук. — 2012. — Т. 447, № 4. — С. 418–420. ■

Получено 15.01.13

© Д. В. Онищенко, В. П. Рева, 2013 г.

УДК 661.66

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ, ПРОНИЦАЕМОСТИ И ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛА МАРОК УПА-3 И УПА-4

Представлены результаты исследования изменений показателей пористой структуры, газопроницаемости и механических свойств материалов УПА-3 и УПА-4 на основе трикотажных и тканевых наполнителей различной текстильной структуры из углеродных волокон (на основе окисленного полиакрилонитрила и вискозы) в зависимости от степени предварительного обжата и длительности уплотнения пиролитическими углеродом и графитом.

Ключевые слова: пористая структура, плотность, пористость, поры-ловушки, транспортные поры, газопроницаемость, пределы прочности при сжатии, растяжении и изгибе, теплопроводность, уплотнение пиролитическими углеродом и графитом.

ВВЕДЕНИЕ

Пиролитический армированный углерод марок УПА-3 и УПА-4 является углерод-углеродным композиционным материалом (УУКМ) на основе углеродного волокнистого армирующего наполнителя и комбинированной матрицы на основе пиролитических углерода (ПУ) и графита (ПГ). Материал характеризуется высокой жаропрочностью, стойкостью к воздействию термических напряжений при больших перепадах температур. Это обусловлено высокоориентированной кристаллической структурой ПГ, формирующейся в процессе его получения при осаждении углерода на каркас изделия из углеродных волокон в виде трикотажа, трикотажного полотна или тканей, предварительно связанных ПУ, и последующего уплотнения такого каркаса ПГ, что делает внеш-

ние поверхности изделия практически беспористыми [1, 2].

Изделия из такого материала, выполненные в виде тиглей диаметром 500 и высотой 900 мм, чаш, катодов диаметром 200 и высотой 900 мм, труб диаметром 210, длиной 950 и толщиной стенок 12 мм и пластин размерами 800×400×17 мм, используются для плавки различных металлов и сплавов, как агрессивных, так и особо чистых; для перекристаллизации оксидов элементов группы актиния в инертной среде при температурах до 2000 °С или на воздухе до 550 °С.

Благодаря низкому содержанию в материале примесных элементов (сумма Fe, Al, Mg, Mn, Si, В составляет $5,3 \cdot 10^{-2} \%$) с использованием таких изделий можно получить слитки высокой чистоты, так как непористая внешняя поверхность изделий затрудняет диффузию в них примесей и увеличивает срок службы при высоких температурах (рис. 1) [1–3].

При изготовлении материала УПА-3 вначале из волокна марки Олилон (окисленное ПАН-волокно) механическим вязанием на двухфонтурной рашель-машине марки HDR-8 фирмы «Karl Mayer» (Германия) создают полотно с сетчатой структурой переплетения — трико-цепочка с ячейками овальной формы. Полученное полотно раскраивают по лекалам на требуемые элементы, из которых сшивают основу будущего изделия, которую фиксируют на шаблоне из графита и затем помещают в электровакуумную печь (ЭВП) для насыщения ПУ для получения формоустойчивого каркаса будущего изделия с минимальной конструктивной прочностью для его последующего уплотнения ПГ.

Для получения материала УПА-4 в качестве армирующих элементов обычно используют угле-



Рис. 1. Изделия из материала УПА-3

родные ткани на основе вискозы (типа Урал-ТМ/4 [4] или ТГН-2М [5]), по лекалам их также раскраивают на нужные элементы и затем сшивают в пакеты заданной толщины швейной нитью Урал-НШ-24 [4]. После обжата и фиксации пакета между перфорированными графитовыми плитами по аналогии с УПА-3 проводят пиролиз сетевого газа в ЭВП для получения углерод-углеродных плит требуемых размеров, плотности, пористости, теплофизических и механических свойств.

При необходимости создания изделий (деталей), например в форме тел вращения, из тканей или трикотажа по лекалам выкраивают элементы будущего изделия, сшивают их на графитовом шаблоне, повторяя эту операцию до набора заданной толщины изделия и заканчивая ее на том же шаблоне сшивкой всего пакета слоев ткани (трикотажа) углеродной швейной нитью. Затем в ЭВП проводят операции осаждения ПУ и ПГ, получая оболочку, содержащую средний слой трикотажа, уплотненного ПУ, а также наружный и внутренний слои из ПГ, характеризующиеся выраженной анизотропией физико-механических и теплофизических свойств.

Известно, что в таких изделиях по окончании их уплотнения ПУ и ПГ возникают внутренние напряжения, обусловленные анизотропией свойств ПГ-покрытия при его охлаждении от конечной температуры осаждения (1800–2000 °С) до комнатной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью набора статистики для всех поступавших на исследование образцов определяли кажущуюся ρ_k и пикнометрическую ρ_n плотности, открытую пористость $P_{отк}$ методом гидростатического взвешивания в соответствии с методикой ГОСТ 2409. Предварительно, при метрологической аттестации методики применительно к графитам и другим углеродным материалам, было найдено, что абсолютная погрешность при определении ρ_k и ρ_n составляет $\pm 0,007$ и $\pm 0,002$ г/см³, а $P_{отк}$ — $\pm 0,3$ % [6].

Измерения выполняли на большом количестве образцов (>200 шт.), используя в качестве замещающей среды изооктан эталонный (2,2,4-триметилпентан, C₈H₁₈; ГОСТ 12433) с низким поверхностным натяжением $\sigma = 18,77 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 20 °С и известной температурной зависимостью его плотности с погрешностью $\pm 0,00005$ г/см³ [7], применяя вакуумное насыщение им исследуемых образцов. Для взвешиваний использовали электронные микровесы типа 2004MP6 фирмы «Sartorius» (Германия), позволявшие оценивать массу 10 и 100 г с точностью $\pm 0,09$ и $\pm 0,2$ мг.

По степени воздействия на организм человека в соответствии с ГОСТ 12.1.007 изооктан относят к 4-му классу опасности — в противовес метиловому и этиловому спиртам. ПДК изооктана в воздухе рабочего помещения составляет 300 мг/м³.

Пористую структуру образцов материалов УПА-3 и УПА-4 исследовали методом ртутной порометрии (МРП) [8–10]. При этом определяли удельный объем пор V и характер его распределения по размерам эквивалентных радиусов $R_{экв}$ [8]; объемы пор-ловушек (поры бутылочной формы) V^* и пор-капилляров, или транспортных пор, $\Delta V = V - V^*$ [9–11], а также размер максимально преобладающих в материале пор R_{max} и величину удельной поверхности $S_{уд}$ (модель цилиндрических пор). Объем пор-ловушек определяли по массе или объему оставшейся в образце ртути после сброса давления с конечного рабочего до атмосферного или взвешиванием извлеченного из дилатометра образца. Поры-ловушки и другие поры соединяются между собой и с внешней поверхностью образца с помощью пор-капилляров.

В работе использовали автоматический прибор «Auto Pore 9200» фирмы «Micromeritics» (США), для хранения и обработки информации снабженный ПК с соответствующим программным обеспечением. Заложенный в приборе емкостной метод определения объема проникшей в поры образца ртути под возрастающим давлением обеспечивает разрешающую способность ± 1 % от объема капилляра дилатометра (в зарубежной литературе — пенетромтр) 0,38, 1,1 и 1,8 см³, а по давлению (расчет $R_{экв}$ [8]) ± 10 % от шкалы вакуумметра 100–400 мкм рт. ст. и ± 1 % от полной шкалы манометров низкого (0–0,21) и высокого (0–2,07, 2,07–27,6, 27,6–414 МПа) давлений прибора.

Образцы сечением 10×10 и длиной 20–30 мм материалов УПА-3 и УПА-4 для исследований вырезали из технологических припусков (ТП) натуральных изделий или из опытных плит с различной степенью их предварительного обжата $Z = 16 \div 10$ мм и продолжительностью процесса уплотнения ПУ (ПГ) $\tau = 360 \div 990$ ч.

Коэффициент газопроницаемости K_r при 20 °С, характеризующий сквозную (активную) пористость материалов, определяли методом «течения в вакуум» [12], используя метрологически аттестованную методику и установку [13] для измерения скорости повышения давления в предварительно вакуумированном сосуде известной вместимости, отделенном от атмосферы образцом исследуемого материала заданных размеров (диаметром 36 и высотой 4–16 мм). Погрешность определения для материалов с величиной $K_r \geq (12 \pm 4) \cdot 10^{-5}$ см²/с; $K_r \approx 0,13$ составила $\pm 0,08$;

с $K_T \approx 1,8 - \pm 0,1$ и с $K_T \leq 13,3 - \pm 2$ см²/с. Промежуточные значения K_T определяли методом интерполяции. Относительная погрешность определения $K_T \leq 12$ %.

Оценку механических свойств материалов — пределов прочности при растяжении $\sigma_{рст}$, сжатии $\sigma_{сж}$, изгибе $\sigma_{изг}$, сдвиге $\sigma_{сдв}$ и срезе $\sigma_{ср}$ выполняли на образцах размерами 10×10×20 и 8×8×40 мм, используя универсальные испытательные машины «Zwick-1474» фирмы «Zwick/Roell» (Германия) и «Instron» (Великобритания), с относительной погрешностью определения ± 1 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность, пористость и параметры пористой структуры для образцов материала УПА-4, вырезанных из ТП изделий или плит, с главной осью их

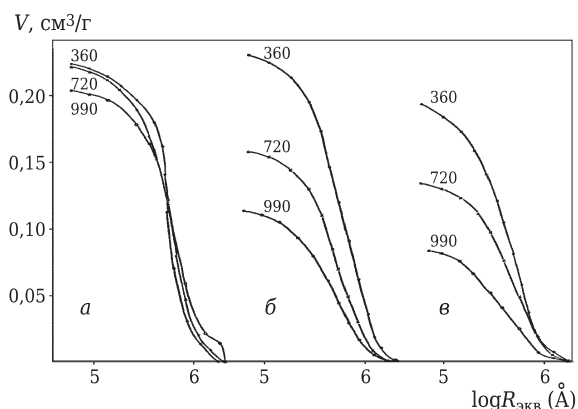


Рис. 2. Характер распределения V в области пугазейлевских пор с $R_{экв} \geq 3,5$ мкм для образцов материала УПА-4 с разной степенью обжатия плит Z (a — 16; b — 13; v — 10 мм) и длительностью процесса τ их уплотнения (указана на кривых, ч): a, b, v — образцы плит серий 2, 3 и 5 соответственно

Таблица 1. Характеристика пористой структуры образцов плит из материала УПА-4 с различной степенью обжатия и длительностью уплотнения пиролитическим углеродом

Образец	τ, ч, ПУ	Плотность, г/см ³		Открытая пористость, %	Объем пор, см ³ /г			R _{max} , мкм	S _{уд} , м ² /г
		ρ _к	ρ _п		V	V*	ΔV		
Степень предварительного обжатия Z = 16 мм плит серии 2									
1	360	1,19	1,591	25,20	0,253	0,055	0,198	55,10	11,05
2	450	1,16	1,586	26,86	—	—	—	—	—
3	540	1,16	1,580	26,58	—	—	—	—	—
4	630	1,17	1,582	26,04	—	—	—	—	—
6	720	1,19	1,585	24,92	0,246	0,116	0,130	54,89	7,40
7	810	1,21	1,577	23,27	—	—	—	—	—
7	810	1,21	1,576	23,22	—	—	—	—	—
8	900	1,23	1,601	23,17	—	—	—	—	—
9	990	1,24	1,598	22,40	0,229	0,065	0,164	55,51	9,01
Среднее $\bar{x}$		1,20±0,03	1,586±0,009	24,63±1,66	0,243±0,012	0,079±0,033	0,164±0,034	55,17±0,32	9,15±1,83
Коэффициент вариации w, %		2,5	0,8	6,7	4,9	41,8	20,7	0,6	20,0
Степень предварительного обжатия Z =13 мм плит серии 3									
1	360	1,17	1,543	24,17	0,255	0,069	0,186	55,51	7,70
2	450	1,20	1,540	22,08	—	—	—	—	—
4	540	1,24	1,550	20,00	—	—	—	—	—
5	630	1,25	1,556	19,67	—	—	—	—	—
6	720	1,27	1,570	19,11	0,187	0,053	0,134	54,89	12,00
7	810	1,29	1,576	18,15	—	—	—	—	—
8	900	1,32	1,596	17,29	0,141	0,104	0,037	55,10	10,30
9	990	1,36	1,596	14,79	—	—	—	—	—
Среднее $\bar{x}$		1,26±0,06	1,566±0,022	19,41±2,87	0,194±0,057	0,075±0,057	0,119±0,076	55,17±0,32	10,00±2,17
Коэффициент вариации w, %		4,9	1,4	14,8	29,4	76,0	63,9	0,6	21,7
Степень предварительного обжатия Z = 10 мм плит серии 5									
1	360	1,20	1,536	21,88	0,230	0,069	0,161	54,89	9,57
2	450	1,24	1,531	19,01	—	—	—	—	—
4	540	1,28	1,540	16,88	—	—	—	—	—
6	720	1,28	1,535	16,61	0,166	0,051	0,115	54,89	11,70
7	810	1,32	1,531	13,78	—	—	—	—	—
9	990	1,37	1,542	11,15	0,111	0,043	0,068	36,87	12,25
Среднее $\bar{x}$		1,28±0,06	1,536±0,005	16,55±3,78	0,169±0,060	0,054±0,013	0,115±0,047	48,88±10,40	11,17±1,42
Коэффициент вариации w, %		4,6	0,3	22,8	35,5	24,1	40,9	21,3	12,7

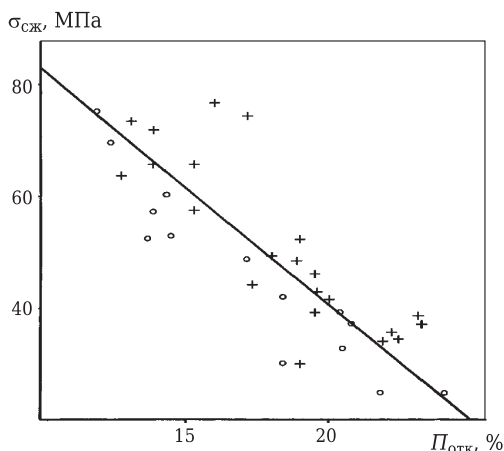


Рис. 3. Зависимость $\sigma_{сж}$ от $P_{отк}$ для образцов материала УПА-4, вырезанных вдоль осевого (+) и окружного (o) направлений

симметрии (по длине образца), параллельной оси у (основе ткани), оси х (утку ткани) и по оси z — перпендикулярно слоям ткани, т.е. толщине плиты, в зависимости от значений Z и τ приведены в табл. 1.

Из анализа данных табл. 1 следует, что ввиду высокой стабильности величин ρ_p (коэффициент вариации w равен 0,8, 1,4 и 0,3 % для плит с Z = 16, 13 и 10 мм соответственно) между ρ_k и $P_{отк}$ имеет место прямая связь для выборки $n = 22$ образца, выражаемая уравнением $P_{отк} = -65,29\rho_k + 101,68$ с коэффициентом корреляции $r = -0,97$. Такая связь существует также между V и ρ_k для образцов, исследованных МРП ($n = 9$), и описывается уравнением $V = -0,767\rho_k + 1,159$ с $r = -0,98$.

Что касается объема транспортных пор ΔV , служащих путями доставки сетевого газа в объем пористой структуры плит для осаждения ПУ, то он уменьшается с ростом Z и τ , и это существенно снижает эффективность процесса уплотнения, на что указывает медленное снижение пористости образцов плит серии 2: $P_{отк}$ на ~2,8 %, V на 0,034 см³/г. Далее, с ростом Z и τ $P_{отк}$ снижается примерно на 9,4 % и V на 0,114 см³/г; $P_{отк}$ на 10,7 % и V на 0,119 см³/г для образцов плит серий 3 и 5 соответственно, как это видно также на рис. 2. При этом имеет место уменьшение величин $\bar{\rho}_p$ (от 1,586 до 1,566 и 1,536 г/см³) из-за зарастания устьев пор-ловушек слоями отлагающегося на их

поверхности ПУ, которые вследствие этого превращаются в замкнутые поры [14], недоступные для метана, изооктана и ртути в нашем случае.

На рис. 2 показаны структурные кривые распределения V по размерам $R_{экв}$, покрывающие область только крупных (пуазейлевских по классификации [15, 16]) пор с $R_{экв} \geq 3,5$ мкм для образцов материала УПА-4, вырезанных из 3 партий плит с разной степенью обжарки Z и уплотненных ПУ в течение 360, 720 и 990 ч соответственно (см. табл. 1). При этом на область указанных пор приходится >90 % V в образцах из плит серии 2; от 74 до 84 % и от 80 до 90 % из плит серий 3 и 5.

Из характера кривых распределения V по размерам $R_{экв}$ (см. рис. 2, а) следует, что интенсивность процесса уплотнения плит ($P_{отк}$ примерно 25 %) весьма незначительна: прироста плотности практически нет, снижение $P_{отк}$ на 0,3 % и V на 0,07 см³/г было достигнуто за весьма длительный (630 ч) процесс уплотнения, который нельзя считать рентабельным.

Снижение толщины плит всего на 3 мм резко меняет характер процесса уплотнения. Так, за дополнительные 360 ч уплотнения ПУ (образцы 1–6 плит серии 3) V сокращается примерно на 0,07 см³/г, $P_{отк}$ на 5 %, а $\Delta\rho_k$ при этом равен 0,1 г/см³ (см. рис. 2, б). Увеличение продолжительности уплотнения до 900 ч снижает V еще на ~0,05 см³/г, $P_{отк}$ на 4,3 %, $\Delta\rho_k$ возрастает еще на 0,1 г/см³. Для более плотного материала (плиты серии 5) процесс идет более интенсивно, чем для плит серии 3, как это видно из характера кривых распределения V по размерам $R_{экв}$ (см. рис. 2, в).

Кроме того, при анализе образцов другой партии (4 плиты) с разными значениями Z и τ было найдено, что максимальной плотностью и минимальной пористостью отличались образцы материала, ось которых параллельна направлению оси у (осевое направление, количество образцов $n = 39$): $\bar{\rho}_k = 1,39 \pm 0,03$ г/см³; $P_{отк} = 3,7 \pm 0,9$ %, а связь между $P_{отк}$ и ρ_k выражалась уравнением

$$P_{отк} = -24,7\rho_k + 38,01, r = 0,88.$$

Для образцов, вырезанных параллельно оси х (окружное направление, $n = 42$) показатели хуже:

Таблица 2. Среднеарифметические величины плотности, пористости и предела прочности при сжатии образцов материала УПА-4

Направление вырезания образцов	Плотность, г/см ³		Открытая пористость $P_{отк} \pm s$, % (w, %)	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж} \pm s$, МПа (w, %)	Число образцов n
	$\bar{\rho}_k \pm s$ (w, %)	$\bar{\rho}_p \pm s$ (w, %)			
По оси у (осевое)	1,28±0,05 (4,2)	1,564±0,011 (0,7)	18,12±3,25 (18)	50,07±14,87 (29,7)	22
По оси х (окружное)	1,29±0,07 (5,2)	1,556±0,014 (0,9)	17,31±4,00 (23)	45,16±15,66 (34,7)	14

Таблица 3. Показатели прочности материала УПА-4 на основе трикотажа и ткани

Показатели	Предел прочности, МПа				
	$\sigma_{сж}$	$\sigma_{рст}$	$\sigma_{изг}$	$\sigma_{сдв}$	$\sigma_{ср}$
<i>Материал УПА-4 на основе трикотажа</i>					
Направление вырезания образцов:					
осевое, у:	62,6±14,1	18,9±3,4	52,7±19,9	6,3±1,4	8,8±2,9
n	77	12	53	28	21
w, %	2,5	18,0	37,8	22,2	33,0
окружное, х:	55,6±11,1	17,8±4,4	40,4±10,8	5,4±1,4	8,3±1,5
n	84	7	37	19	15
w, %	20,0	24,7	26,7	25,9	18,1
Анизотропия	1,13	1,06	1,30	1,18	1,06
<i>Материал УПА-4 на основе ткани</i>					
Направление вырезания образцов:					
осевое, у:	80,7±77,7	57,2±24,0	51,6±35,3	—	—
n	137	68	193	—	—
w, %	96,3	42,0	68,4	—	—
окружное, х:	56,1±30,3	58,2±55,2	38,5±16,4	—	—
n	142	52	115	—	—
w, %	54,0	94,9	42,6	—	—
Анизотропия	1,44	0,98	1,34	—	—
Отношение модулей упругости по оси у и х E^y/E^x , ГПа	19,9/14,9	19,3/12,2	21,5/18,1	—	—
Анизотропия	1,34	1,58	1,19	—	—

$\bar{\rho}_k = 1,36 \pm 0,03$ г/см³, $P_{отк} = 4,3 \pm 0,9$ %, а связь $P_{отк} = f(\rho_k)$ более слабая:

$$P_{отк} = -28,01\rho_k + 42,46, r = 0,78.$$

Анализ очередной партии материала УПА-4 (5 плит) показал, что образцы (n по 22 образца), ось которых параллельна оси z, имели $\bar{\rho}_k = 1,32 \pm 0,02$ г/см³ и $P_{отк} = 14,1 \pm 1,3$ %, а ось которых параллельна оси у — $1,23 \pm 0,03$ и $18,2 \pm 1,9$ соответственно. Связь между $P_{отк}$ и ρ_k для этих групп образцов выражена уравнениями:

$$P_{отк} = -64,94\rho_k + 99,77, r = -0,95,$$

$$P_{отк} = -56,88\rho_k + 89,07, r = -0,94.$$

Необходимо подчеркнуть, что речь идет о «вскрытой» пористости, которая открывается при вырезке образцов из ТП изделий (плит) для определения их свойств, внешняя поверхность которых практически беспориста, что отмечалось ранее.

В табл. 2 приведены величины $\bar{\rho}_k$ и $\bar{\rho}_n$, $P_{отк}$ и предела прочности при сжатии $\bar{\sigma}_{сж}$, а также среднеквадратичной ошибки s и w [17] для образцов, вырезанных из 4 партий плит (6, 8, 9 и 12) материала УПА-4.

Анизотропия прочности равна 1,11, а зависимость $\sigma_{сж}$ от $P_{отк}$ образцов, вырезанных параллельно оси х, выражена уравнением $\sigma_{сж} = -3,87P_{отк} + 108,69, r = -0,94$; для образцов, вырезанных параллельно оси у (n = 22), она менее

Таблица 4. Плотность, открытая пористость и газопроницаемость материала УПА-4*

Образец	Сектор вырезания образца	Плотность, г/см ³		Открытая пористость $P_{отк}, \%$	Коэффициент газопроницаемости $K_r, \text{см}^2/\text{с}$
		ρ_k	ρ_n		
6	3	1,28	1,566	18,26	20,79
10	3	1,26	1,570	19,75	21,01
38	3	1,22	1,566	22,10	22,23
10	4	1,26	1,566	19,54	20,59
11	4	1,24	1,567	20,87	20,33
12	4	1,24	1,567	20,88	19,91
1	20	1,23	1,585	22,40	17,76
2	20	1,23	1,579	22,10	≥12,00
3	20	1,23	1,583	22,30	21,65
4	20	1,23	1,577	22,00	≥14,84
5	20	1,24	1,583	21,67	9,58
40	22	1,27	1,580	19,62	15,26
47	22	1,23	1,578	22,05	18,30
50	24	1,27	1,603	20,77	14,31
52	24	1,27	1,606	20,92	13,72
Среднее		1,25	1,578	21,02	18,11
s		±0,02	±0,013	±1,25	±3,81
w, %		1,6	0,8	5,9	21,0

* ρ_k, ρ_n и $P_{отк}$ определяли на 15 образцах, K_r — на 13.

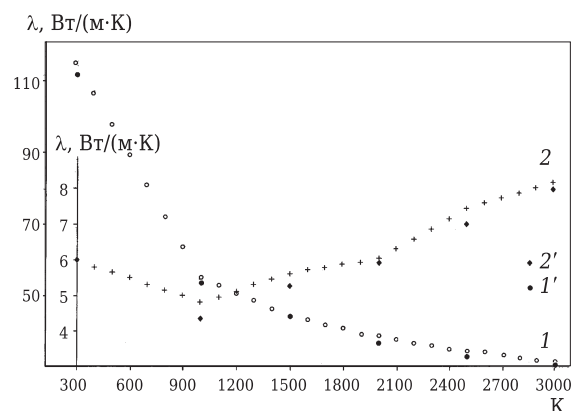


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности λ , измеренная вдоль осевого направления (1) и в направлении, перпендикулярном толщине (слоям ткани, 2) материала УПА-4, а также параллельном (1') и перпендикулярном (2') поверхности осаждения ПГ материала УПА-3

четкая: $\sigma_{сж} = -3,64 P_{отк} + 120,26$, $r = -0,85$, хотя показатели их свойств более стабильны. Эта зависимость показана на рис. 3, из которого следует, что величина $\sigma_{сж}$ для образцов, ось которых параллельна оси y , на $\sim 10\%$ больше, чем для образцов, ось которых параллельно оси x : все точки по окружному направлению лежат на прямой или ниже нее.

Другие показатели прочности материала УПА-4 на основе трикотажа и ткани (Урал-Т-22) определяли на образцах стандартных формы и размеров, используя аттестованные методики института или стандарты. Полученные результаты сведены в табл. 3. Материал на основе трикотажа менее изотропен и имеет большую стабильность прочностных свойств (исходя из w) в сравнении с образцами с тканевым наполнителем, которые отличаются повышенным пределом прочности при растяжении для обоих направлений вырезания образцов, и близкими величинами $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ в окружном направлении. Пределы прочности при

сжатии и растяжении образцов материала на тканевой основе, вырезанных параллельно оси y , превышают таковые для образцов на трикотаже в 1,3 и 3 раза соответственно.

Величину K_T измеряли на образцах диаметром 36 мм и толщиной по месту вырезания из 5 секторов ТП детали из материала УПА-4, предварительно определяя их ρ_K , ρ_P и $P_{отк}$. Результаты приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что деталь из материала УПА-4 отличается повышенной пористостью ($\bar{\rho}_K < 1,4 \text{ г/см}^3$), а наличие проколов (отверстий) в местах прошивки пакета слоев ткани швейной нитью «Урал-НШ-24», которые не до конца заполнены ПУ, явилось причиной ее высокой проницаемости, что не позволило найти корреляционную связь между K_T и (или) $P_{отк}$, ρ_K , так как наличие на поверхности образцов даже одного такого отверстия резко повышает величину K_T материала.

Аналогичную картину наблюдали при анализе результатов измерения K_T двух партий образцов диаметром 36 и толщиной 3,0–3,5 мм из фрагментов 3 ($n = 6$) и 16 ($n = 13$) детали из материала УПА-4. Результаты и данные для детали на основе материала УПА-3 ($n = 10$) приведены в табл. 5.

Для образцов из фрагмента 3 материала УПА-4 зависимость $P_{отк}$ от ρ_K имеет вид: $P_{отк} = -73,59\rho_K + 112,05$, $r = -1,0$, а зависимость между K_T , $P_{отк}$ и ρ_K , к сожалению, отсутствует. Для образцов фрагмента 16 связь между $P_{отк}$ и ρ_K выражена уравнением $P_{отк} = -74,5\rho_K + 114,5$, $r = -0,96$. Связь между K_T и $P_{отк}$ очень слабая ($r = -0,64$) из-за отмеченных выше причин ($\bar{\rho}_K < 1,4 \text{ г/см}^3$; наличие не заполненных до конца ПУ отверстий на поверхности образцов).

Следует отметить, что при необходимости увеличения толщины изделий из УПА-3 в некоторых случаях использовали склейку нескольких деталей в одно целое специальными клеями (адге-

Таблица 5. Плотность, пористость и газопроницаемость элементов деталей из материалов УПА-4 и УПА-3

Исследуемый объект	Число образцов n	Плотность $\pm s$, г/см ³		Пористость $P_{отк} \pm s$, %	Коэффициент газопроницаемости $K_{г} \pm s$, см ² /с
		$\bar{\rho}_k$	$\bar{\rho}_п$		
Материал УПА-3					
Фрагмент:					
3	6	1,35±0,01	1,546±0,001	12,70±0,46	2,34±0,45
w, %		0,5	0,1	3,7	19,1
16	13	1,31±0,02	1,575±0,007	17,05±1,43	10,29±3,51
w, %		1,5	0,4	8,4	34,2
Материал УПА-4					
Деталь	10	2,03±0,02	2,082±0,025	2,91±0,53	(2,93±0,90)·10 ⁻³
w, %		1,3	1,2	18,2	30,9

Таблица 6. Средние значения ТКЛР (α) материала УПА-3 в зависимости от температуры измерения

Направление измерения	ТКЛР, 10^{-6} К^{-1} , при температуре измерения, °С						
	20–200	20–400	20–600	20–800	20–1000	20–1500	20–2000
Параллельно поверхности осаждения ($\alpha^{\parallel}$)	0,5–0,7	1,1–1,2	1,2–1,6	1,3–1,8	1,3–2,1	1,7–2,4	2,0–3,0
Перпендикулярно поверхности осаждения ($\alpha^{\perp}$)	8,8–9,0	8,8–9,7	8,9–9,7	9,0–9,8	9,6–9,8	10,5	11,8

зивами) [18]. Герметичность таких деталей оценивали по величине K_T . Так, для выборки $n = 4$ образцов диаметром 36 и высотой 10 мм, ось симметрии диска которых была параллельна склеенным слоям (и потоку флюида), $K_T = (3,36 \pm 0,53) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$, для выборки образцов, ось которых перпендикулярна их толщине, K_T изменялся в интервале от $(2,68 \pm 1,44) \cdot 10^{-3}$ ($n = 6$) до $(4,07 \pm 0,62) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ($n = 4$), т. е. газопроницаемость рабочей поверхности на 1–2 порядка ниже, чем для склеенных поверхностей.

Данные по теплопроводности образцов материала УПА-4, вырезанных в различных направлениях, представлены на рис. 4. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в качестве справочных данных для материала УПА-3 приведены в табл. 6.

Таким образом, величина анизотропии $\bar{\alpha}$ из соотношений величин $\alpha^{\perp}/\alpha^{\parallel}$ для каждого из 7 интервалов измерений α ($n = 14$) составляет $7,4 \pm 3,7$ ($w = 49,5 \%$), что характерно для чисто ПГ в гораздо большей мере: α_c/α_a равно >1000 , >210 и $13–18$ для интервалов температур 293–400; 293–800 и 293–2300 К [19, 20] соответственно. В нашем случае анизотропия α сглажена наличием между двумя слоями ПГ армирующего трикотажного наполнителя на основе углеродного волокна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ изменений показателей плотности, пористой структуры и механической прочности материалов марок УПА-4 и УПА-3 в зависимо-

сти от степени предварительного обжата плит (каркасов) и длительности их уплотнения пиролическими углеродом и (или) графитом.

Показана нецелесообразность использования предварительно слабо обжатых плит на основе тканей различной текстильной структуры из углеродных волокон для создания УУКМ из-за высокой исходной открытой пористости ($>25 \%$) и наличия сквозных пор при прошивке пакетов, до конца не блокируемых матрицей из ПУ, что ведет к повышенной газопроницаемости конечного материала.

Высокая стабильность значений ρ_p материала обеспечивает корреляционную связь между $P_{отк}$ и ρ_k с $r \geq -0,94$. Менее четкая связь отмечена между $\sigma_{сж}$ и $P_{отк}$ (r от $-0,84$ до $-0,94$), на которую оказывает влияние также направление вырезания образцов для испытаний.

Материал УПА-4 на основе трикотажа имеет меньшую степень анизотропии по ряду показателей прочности по сравнению с тканевым вариантом, который отличается повышенным пределом прочности при растяжении в осевом и окружном направлениях вырезания образцов, а пределом прочности при сжатии в окружном направлении и близкими величинами предела прочности при изгибе.

Материал УПА-3 характеризуется высокой плотностью и низкой пористостью, его коэффициент газопроницаемости на 3–5 порядков ниже, чем у материала УПА-4.

Библиографический список

1. Пироуглерод армированный УПА-3Э: проспект НИИГрафит. — М.: Внешторгиздат, 1989. — Изд. № 6676МВ. — 2 с.
2. Пироуглерод армированный марки УПА-3Э. Данные о продукции: информлисток. — М.: НИИГрафит, б/г. 19. — 1 с.
3. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: справочник / под ред. В. П. Соседова. — М.: Металлургия, 1975. — 336 с.
4. Казаков, М. Е. Получение углеродных волокнистых материалов на основе вязкого волокна / М. Е. Казаков; под ред. Г. И. Кудрявцева // Армирующие химиче-

ские волокна для композиционных материалов. — М.: Химия, 1992. — С. 263–291.

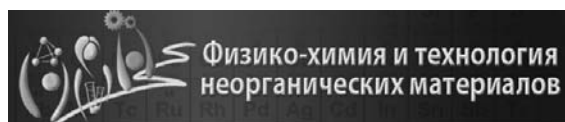
5. Графитированная ткань ТГН-2М: проспект НИИГрафит. — М.: Внешторгиздат, 1989. — Изд. № 6673МВ. — 2 с.

6. Бутырин, Г. М. Использование изоктана при определении открытой пористости различных углеродных материалов / Г. М. Бутырин, А. И. Положихин, Л. А. Зимица [и др.] // Углеродные материалы: сб. науч. тр. — М.: НИИГрафит, 1991. — С. 138–140.

7. Варгафтик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. — М.: Наука, 1972. — 720 с.

8. **Washburn, E. W.** Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material / *E. W. Washburn* // Proc. N. A. S. Physics. — 1921. — Vol. 7. — P. 115–116.
9. **Бутырин, Г. М.** Высокопористые углеродные материалы / Г. М. Бутырин. — М.: Химия, 1976. — 192 с.
10. **Плаченов, Т. Г.** Порометрия / Т. Г. Плаченов, С. Д. Колосенцев. — Л.: Химия, 1988. — 176 с.
11. **Зими́на, Л. А.** Изучение пористой структуры крупногабаритных электродов методом ртутной порометрии / Л. А. Зими́на, Г. М. Бутырин // Цветные металлы. — 1978. — № 8. — С. 54–57.
12. **Хевитт, Дж. Ф.** Перенос газа в графите / Дж. Ф. Хевитт // Химические и физические свойства углерода; под ред. Ф. Уокера; пер. с англ. под ред. Н. Н. Лежнева. — М.: Мир, 1969. — С. 78–124.
13. **Бутырин, Г. М.** Методика определения коэффициента газопроницаемости углеродных материалов: МИ 4807-129-86 / Г. М. Бутырин. — М.: НИИГрафит, 1986. — 14 с.
14. **Manocha, L. M.** High performance carbon-carbon composites / L. M. Manocha // Sadhana. — 2003. — № 28. — P. 349–358.
15. **Бутырин, Г. М.** Пористая структура искусственного графита и ее классификация по удельному объему и размерам пор / Г. М. Бутырин, М. И. Рогайлин, Е. Ф. Чалых // Химия твердого топлива. — 1971. — № 1. — С. 131–146.
16. **Rogailin, M. I.** Classification of industrial graphite porous structure by specific volume and pore sizes / M. I. Rogailin, G. M. Butyrin, E. F. Chalykh // Pore Structure and Properties of Materials: Proc. Intern. Symp., IUPAC. Prague, Sept. 18–21, 1973. Rep. Part III. Academia, Prague, 1974. — P. A103–A110.
17. **Зайдель, А. Н.** Элементарные оценки ошибок измерений / А. Н. Зайдель; изд. 3, испр., доп. — Л.: Наука, 1968. — 96 с.
18. **Kravetskii, G. A.** Adhesive bonding of carbon and ceramic materials / G. A. Kravetskii, L. T. Anikin, A. V. Demin [et al.] // Proc. 2nd Intern. Conf. on High-Temp. Ceramic-Matrix Composites, Santa Barbara, Aug. 21–24 // Amer. Ceram. Soc. — 1995. — P. 465–470.
19. **Емяшев, А. В.** Структурные параметры пирографита, легированного бором или кремнием, и некоторые его свойства / А. В. Емяшев, Л. В. Лаврова // Конструкционные материалы на основе графита. — М.: Металлургия, 1967. — Вып. 3. — С. 74–79.
20. **Дымов, Б. К.** Теплопроводность, удельное электросопротивление и тепловое расширение конструкционных материалов на основе графита в интервале температур 100–3000 К / Б. К. Дымов, А. И. Лутков, В. И. Волга [и др.] // Там же. — М.: Металлургия, 1971. — Вып. 6. — С. 45–58. ■

Получено 06.11.12
© Г. М. Бутырин, А. К. Проценко,
Г. Е. Мостовой, 2013 г.



Х Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов

приглашает принять участие в конференции молодых научных сотрудников и аспирантов академических институтов, государственных научных центров, предприятий, занимающихся проблемами металлургии и материаловедения, а также студентов старших курсов и молодых научных сотрудников высших учебных заведений.

Дата проведения — 22–25 октября 2013 г.

Место проведения — Москва, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН»

Сайт конференции: <http://www.m.imetran.ru>

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, комната № 306 основного корпуса ИМЕТ РАН

Тел.: (499) 135-94-84

E-mail: info@imetran.ru

Д. т. н. Р. Стонис, д. т. н. И. Пундиене, д. т. н. В. Антонович,
д. т. н. М. Клигис, д. т. н. Е. Спудулис

Научный институт термоизоляции Вильнюсского технического университета
им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УДК 666.974.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ЗАМЕНЫ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В СОСТАВЕ ЖАРОСТОЙКОГО БЕТОНА ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ МЕТАКАОЛИНА

Проведено сравнительное исследование влияния добавки микрокремнезема и добавки на основе метакеолина на процессы гидратации глиноземистого цемента и формирования структуры цементного камня после твердения и обжига. Установлено, что в композиции с глиноземистым цементом добавка на основе метакеолина интенсивнее, чем добавка микрокремнезема, способствует переходу минералов цемента в раствор, а также что гидратация композиции с добавкой на основе метакеолина протекает быстрее, чем композиции с микрокремнеземом. Добавка на основе метакеолина по сравнению с добавкой микрокремнезема улучшает механические свойства жаростойкого бетона на основе шамотного заполнителя: после твердения и обжига предел прочности при сжатии образцов с добавкой на основе метакеолина на 5–27 % выше, чем этот показатель для образцов с добавкой микрокремнезема.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, метакеолин, микрокремнезем, жаростойкий бетон.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для производства жаростойких бетонов в качестве активной дисперсной добавки в основном применяют микрокремнезем [1] и реактивный глинозем [2]. Широкое применение в жаростойких бетонах микрокремнезема — отхода металлургического производства основано как на его относительно низкой цене, так и на известном преимуществе перед другими добавками — возможности (в сочетании с дефлокулянтами) значительно уменьшить количество цемента и воды в бетоне [1, 3–5]. К сожалению, количество производимого микрокремнезема в мире зависит от металлургической отрасли. В определенные периоды этого материала может не хватать, так как добавка микрокремнезема широко применяется также при изготовлении других строительных материалов. В этой связи изучение возможности применения метакеолина (или добавок на его основе) в жаростойком бетоне с целью замены микрокремнезема представляется интересным.

Метакеолин — аморфный силикат алюминия, который получают путем термической обработки каолина, широко применяется в производстве геополимеров [6, 7] и бетонов на портландцементе. Исследования бетонов на портландцементе показали, что добавка метакеолина проявляет пуццолановые свойства (образуются гидросиликаты кальция) и ускоряет процессы твердения бетонов [8, 9], особенно в ранние сроки твердения. Показано [10], что при замене части портландце-

мента на метакеолин уменьшается усадка бетона и количество в нем трещин.

Данные о применении метакеолина в жаростойких композициях немногочисленны. Так, установлено [11–13], что добавки микрокремнезема и метакеолина в композиции с глиноземистым цементом способствуют образованию такого продукта гидратации, как стратлингит. Образовавшийся стратлингит, в свою очередь, ограничивает возможность реакций «конверсии» ($\text{C}_2\text{AH}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$) продуктов гидратации цемента. Также указывается [14], что специально подобранная фракция метакеолина повышает термостойкость огнеупорной композиции.

При изучении возможности замены микрокремнезема в жаростойком бетоне добавкой на основе метакеолина выполнен сравнительный анализ свойств двух материалов, исследованы суспензии цемента, цементный камень и бетоны с шамотными заполнителями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований были использованы следующие материалы: микрокремнезем (96,1 % SiO_2), добавка на основе метакеолина (52,1 % SiO_2 , 45 % Al_2O_3), глиноземистый цемент (ГЦ, не менее 40 % Al_2O_3), шамотный заполнитель (ШЗ) фракции 0–5 мм (не менее 38 % Al_2O_3); дефлокулянт на основе поликарбоксилатного эфира (FS-40).

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгенодифрактометре ДРОН-7, антикатод — медный, фильтр — никелевый, анодное напряжение

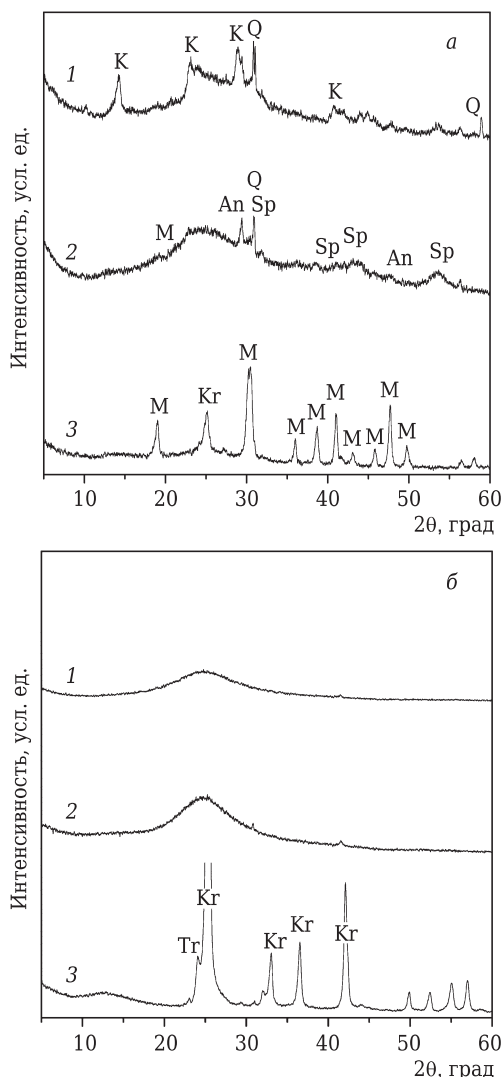


Рис. 1. Рентгенограммы МК_а (а) и МК_р (б): 1 — исходный материал; 2 — материал после обжига при 1000 °С; 3 — после обжига при 1200 °С; Кг — кристобалит; Тр — тридимит; К — каолинит; Q — кварц; An — анатаз; Sp — шпинель; М — муллит

30 кВ, анодный ток 12 мА. Для расшифровки пиков пользовались базой данных ICDD. Для исследований структуры образцов материала был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-7600F JEOL.

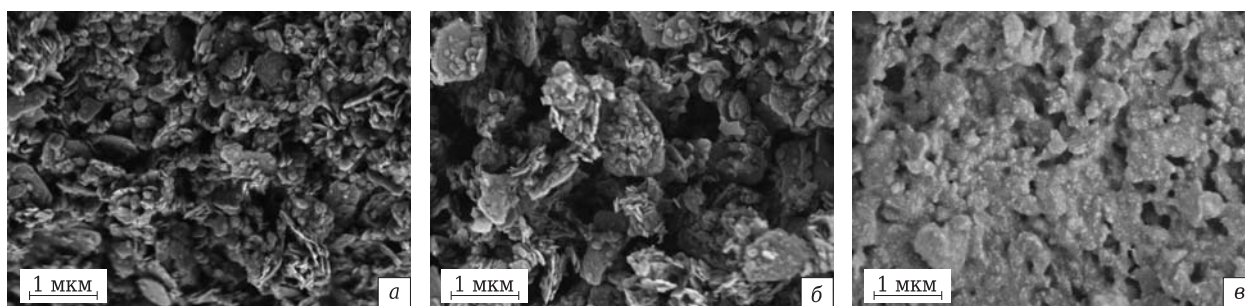


Рис. 2. Микроструктура МК_а: а — исходный материал; б — материал после обжига при 1000 °С; в — после обжига при 1200 °С

Основными минералами исследуемой в работе добавки на основе метакАОлина (МК_а) являются каолинит и кварц (рис. 1, а). МетакАОлину соответствует присутствующая на рентгенограмме аморфная фаза. После обжига МК_а при 1000 °С наряду с кварцем идентифицированы образовавшиеся минералы анатаза, шпинели и муллита, количество аморфной фазы все еще значительное. После обжига при 1200 °С в материале доминирует муллит, также наблюдается образование кристобалита и значительное уменьшение аморфной фазы.

На рентгенограммах исходного или обожженного при 1000 °С микрокремнезема (МК_р) наблюдается только аморфная фаза (рис. 1, б). После обжига при 1200 °С в материале доминирует кристобалит, идентифицирован тридимит.

На снимках, полученных с помощью СЭМ, частицы МК_а в виде пластинок ориентированы параллельно и перпендикулярно поверхности, размер основной массы пластинок находится в пределах 0,4–1,0 мкм (рис. 2, а). После обжига при 1000 °С изменения, обнаруженные с помощью рентгенофазового анализа, практически не отображаются на снимках СЭМ — структура практически не изменилась (рис. 2, б). После обжига при 1200 °С пластинчатая структура МК_а преобразуется, в материале наблюдается слипание и агломерация частиц (рис. 2, в).

МК_р на снимках СЭМ (рис. 3, а) представляет собой смесь сферических частиц различного диаметра (средний диаметр около 0,2 мкм). После обжига при 1000 °С в МК_р наблюдается появление контактов между микросферами (рис. 3, б), после обжига при 1200 °С в структуре материала преобладают оплавленные агломераты (рис. 3, в).

С целью выявления свойств МК_а и МК_р в водном растворе были проведены измерения pH и электропроводности прибором Mettler Toledo MPC227 при соотношении твердый компонент : дистиллированная вода 1:10. Измерения проводили в течение 60 мин. Также были проведены сравнительные измерения электропроводности в цементных суспензиях при соотношении (цемент : МК_а или МК_р : дефлокулянт: дистиллиро-

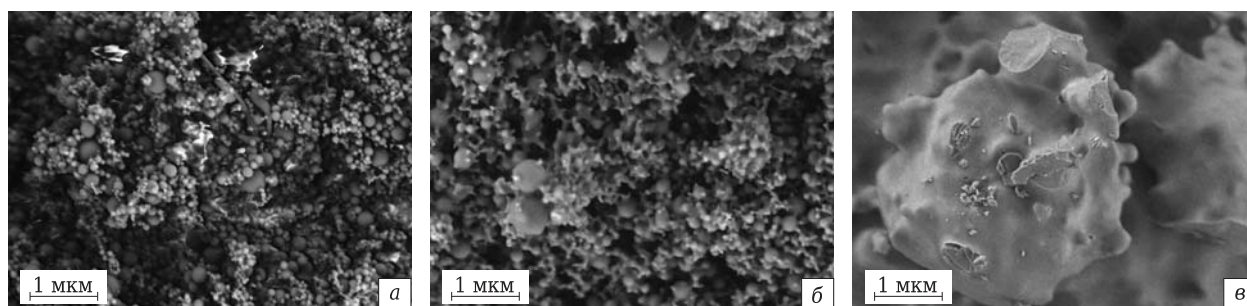


Рис. 3. Микроструктура МК_р: а — исходный материал; б — материал после обжига при 1000 °С; в — после обжига при 1200 °С

ванная вода 10:1:0,1:20) и в цементной суспензии без добавок при соотношении цемент:дефлокулянт:дистиллированная вода 10:0,1:20. Приготовление и обработку образцов бетона, исследование механических свойств проводили в соответствии с требованиями LST EN1402. Изменения структуры твердеющего бетона наблюдали по изменению скорости распространения ультразвука, определяемой при помощи специального оборудования (Schleibinger Geräte GmbH), позволяющего фиксировать изменения скорости ультразвука в бетонной смеси непосредственно после смешивания с водой. Исследовали 3 состава жаростойкого бетона с шамотным заполнителем (см. таблицу).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что активные добавки обладают различным влиянием на гидратацию глиноземистого цемента. Это влияние проявляется непосредственно после смешивания цементной композиции с водой, при котором происходит растворение минералов цемента и ионы переходят в раствор. Растворение самой добавки (часто примесей [15, 16]) замедляет или ускоряет растворение минералов цемента. Косвенно это влияние как отдельной добавки, так и ее смеси с цементом можно оценить по результатам исследований pH и электропроводности водных суспензий.

Измерения электропроводности и pH суспензий МК_а и МК_р (рис. 4) показали, что в суспензии с МК_а значения электропроводности по истечении 60 мин значительно ниже (265 мкСм), чем этот показатель суспензии с МК_р (548 мкСм). Возможно, такая разница обусловлена различными

растворимыми примесями, содержащимися в составе МК_а и МК_р. Показатели pH также указывают на существенные различия: суспензия с МК_р обладает щелочной реакцией (~8,5), суспензия с МК_а — кислотной (~5).

Полученные различия проявляются при исследовании суспензий с глиноземистым цементом (рис. 5): в течение первых 15–20 мин электропроводность цементной суспензии с МК_а достигает 3240 мкСм, с добавкой МК_р 2300 мкСм, а без добавки 2600 мкСм. Эти результаты означают, что МК_а способствует растворению минералов цемента и переходу ионов в раствор, а МК_р замедляет этот процесс. Полученная информация полезна при проектировании составов бетона и подборе пластифицирующих добавок.

Рентгенофазовый анализ композиций (ГЦ:добавка:вода = 1:1:1) после 24 ч твердения показал (рис. 6, а), что в материале с МК_а общее количество гидратов (суммарная интенсивность пиков ми-

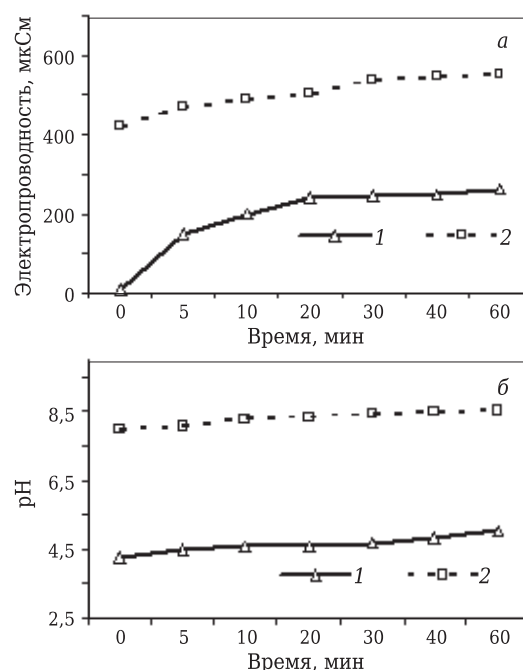


Рис. 4. Изменения электропроводности (а) и pH (б) суспензий с МК_а (1) и с МК_р (2) в течение 60 мин

Составы исследованных бетонов, %					
Состав* ¹	МК _а	МК _р	ШЗ	FS-40* ²	Вода* ²
1	2	—	73	0,1	8
2	—	2	73	0,1	8
3	—	—	75	—	12

*¹ Все составы содержат 25 % глиноземистого цемента.
 *² Сверх 100 % сухих материалов.

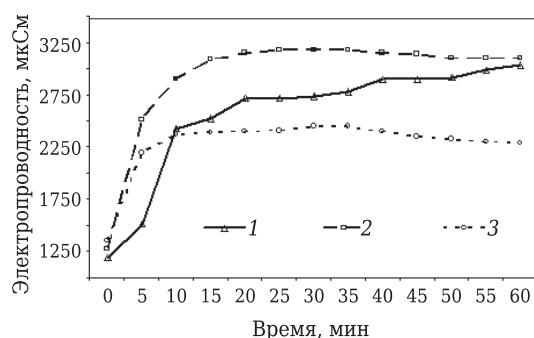


Рис. 5. Изменения электропроводности цементной суспензии в течение 60 мин: ГЦ без добавок (1) и с добавками МКа (2) и МКр (3)

нерала CA_{10} и C_2AH_8) значительно выше, а интенсивность пиков минерала СА ниже, чем у соответствующих композиций с МКр (рис. 6, б). Эти данные коррелируют с результатами исследований электропроводности, указывающих на более интенсивный переход ионов в раствор в присутствии МКа, вследствие чего гидратация цемента протекает интенсивнее.

Различные минеральный и химический составы добавок МКа и МКр по-разному влияют на формирование структуры цементного камня после обжига при 1000 и 1200 °С. После обжига при 1000 °С (рис. 7, а) в композиции с МКа новообразований не наблюдается, минералы СА и геленит кристаллизуются с равной интенсивностью (рис. 8, а). В композиции с МКр, напротив, процессы кристаллизации протекают значительно интенсивнее, интенсивность пиков СА убывает, наблюдается дополнительная кристаллизация геленита и образование анортита и CA_2 . После обжига при 1200 °С (рис. 8, б) в обеих композициях продолжается интенсивная кристаллизация геленита и анортита, более выраженная в композиции с МКр. В этой композиции практически весь минерал СА прореагировал, а также кристаллизуется почти в 2 раза больше анортита, чем в композиции с МКа. Минерал CA_2 в композиции с МКр не наблюдается, а в композиции с МКа избыток СА интенсивно кристаллизуется в минерал CA_2 , обладающий более высокими огнеупорными свойствами.

Полученные выше результаты показали, что добавка на основе метакаолина, так же как и микрокремнезема, является активной в композиции с глиноземистым цементом, влияя на его гидратацию и минеральный состав цементного камня после обжига при 1000 и 1200 °С.

Исследуя свойства жаростойкого бетона, важно было определить, как МКа влияет на водопотребность бетонной смеси. Было установлено, что эта добавка в сочетании с дефлокулянт аналогично добавке микрокремнезема способствует

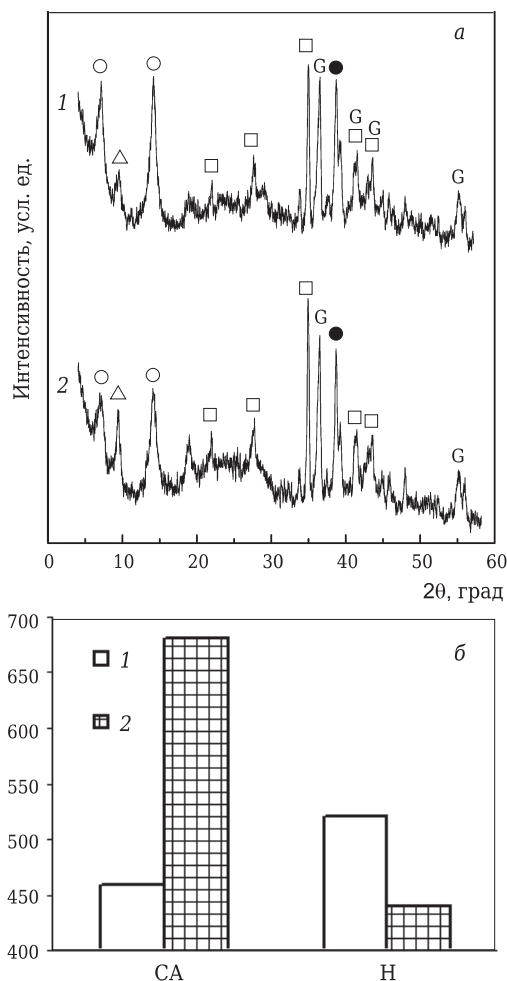


Рис. 6. Рентгенограммы цементных композиций с МКа (1) и МКр (2) после 24 ч твердения (а) и интенсивность характерных пиков минералов (б): СА — моноалюминат кальция, Н — суммарная интенсивность характерных пиков минералов CA_{10} и C_2AH_8 ; О — CA_{10} ; Δ — C_2AH_8 ; □ — СА; G — геленит; ● — C_4AF

значительному снижению количества воды, необходимой для приготовления бетонной смеси нормальной консистенции. Как видно из таблицы, количество воды в бетонах с добавками снизилось с 12 до 8 %.

Исследование формирования структуры твердеющего бетона показало, что ее уплотнение (резкое увеличение скорости ультразвука) во время кристаллизации гидратов цемента в случае применения МКа происходит раньше (на 1,5 ч), чем у бетона с добавкой МКр (рис. 9). Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании цементной суспензии, а именно МКа способствует быстрому переходу ионов в раствор. А это, в свою очередь, ускоряет процесс гидратации.

Установлено, что после твердения (рис. 10) и сушки прочность образцов бетона с МКа выше на 27 и 16 %, чем прочность образцов бетона с добав-

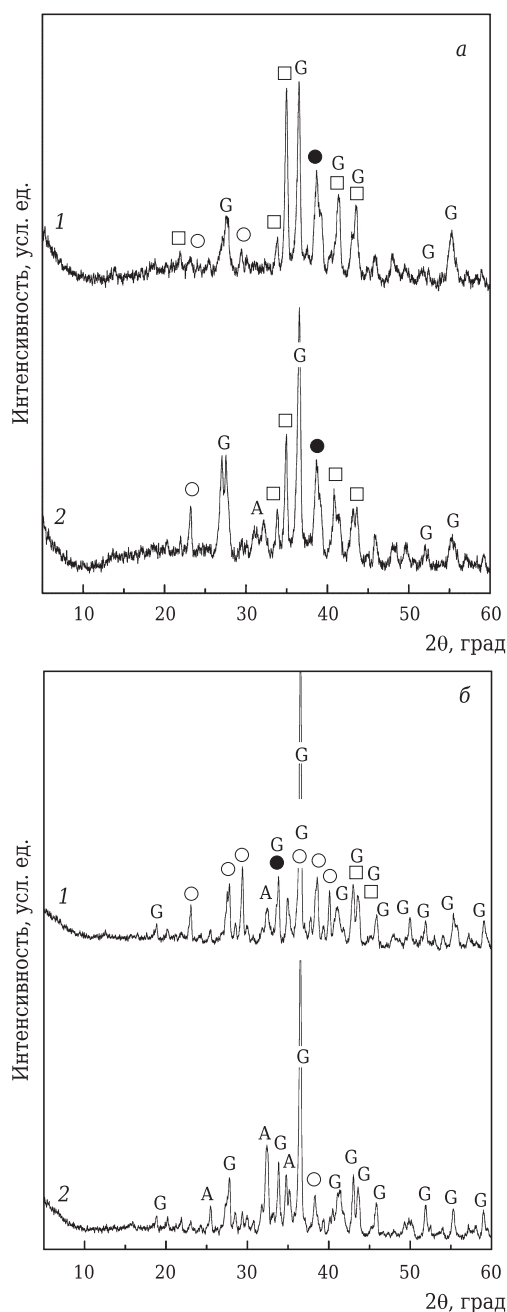


Рис. 7. Рентгенограммы цементных композиций с МК_а (1) и МК_р (2) после обжига при 1000 (а) и 1200 °С (б): G — геленит; А — анортит; СА — моноалюминат кальция; СА₂ — диалюминат кальция; С₄АF — ферритная фаза; □ — СА; ○ — СА₂; ● — С₄АF

кой МК_р. После обжига при температурах 800 и 1200 °С прочность образцов бетона всех составов уменьшается, особенно в образцах бетона без добавок. Однако в образцах с добавкой МК_а она наивысшая и на 5–10 % выше, чем в образцах с добавкой МК_р, что свидетельствует о позитивной роли добавки МК_а на структуру бетона после обжига. Возможно, на это влияет установленное различие в формировании фаз цементного камня в зависимости от применяемой добавки (рис. 8).

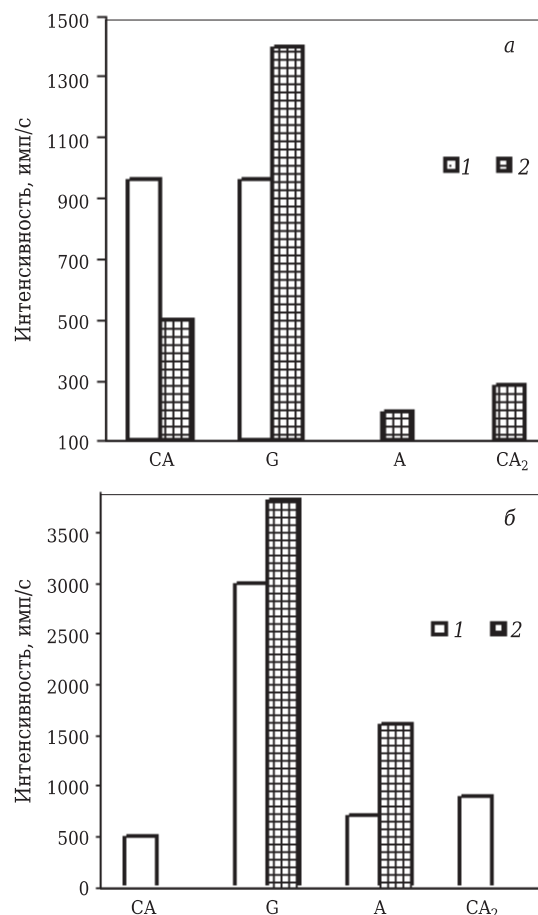


Рис. 8. Изменения интенсивности характерных пиков минералов моноалюмината кальция (СА), геленита (G), анортита (А) и диалюмината кальция (СА₂) в композициях с МК_а (1) и МК_р (2) после обжига при 1000 (а) и 1200 °С (б)

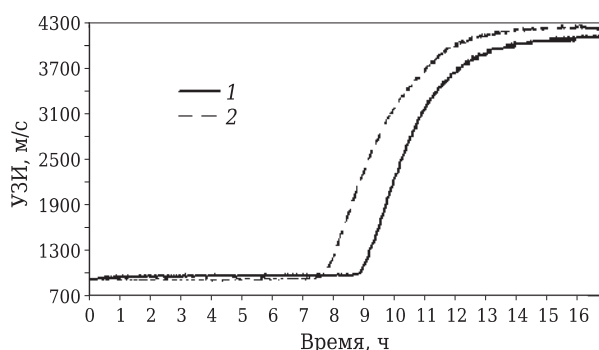


Рис. 9. Скорость ультразвука (УЗИ) в образцах бетона при твердении с добавками МК_а (1) и МК_р (2)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В некоторых типах жаростойкого бетона возможна замена добавки микрокремнезема на добавку на основе метакеолина.

Сравнительное исследование цементных суспензий с добавками микрокремнезема и метакеолина показало, что добавка на основе метакеолина активнее, чем добавка микрокремнезема,

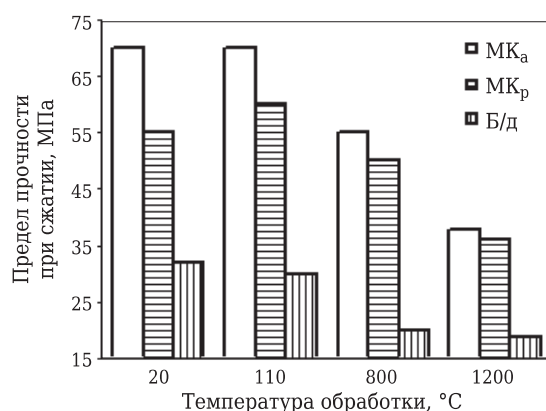


Рис. 10. Изменения предела прочности при сжатии образцов бетона в зависимости от добавки (Б/д — без добавки) и температуры обработки

способствует переходу ионов в раствор и электропроводность суспензии при этом достигает 3240 мкСм. Добавка микрокремнезема замедляет переход ионов в раствор, электропроводность цементной суспензии ниже (2300 мкСм), чем этот показатель суспензии без добавок (2600 мкСм).

Рентгенофазовым анализом композиций цементного камня выявлено, что после твердения в композиции с добавкой на основе метакеолина гидратация протекает быстрее, чем в композиции с микрокремнеземом, который замедляет гидратацию минералов цемента. После обжига при 1200 °C в композиции с добавкой на основе метакеолина избыток СА интенсивно кристаллизуется в минерал СА₂, в композиции с микрокремнеземом — в анортит.

Влияние метакеолина как активной добавки на физико-механические свойства жаростойкого бетона проявляется при исследовании прочностных свойств бетона на шамотном заполнителе. Установлено, что после твердения и сушки предел прочности при сжатии такого бетона с добавкой на основе метакеолина на 27 и 16 % выше, чем аналогичного бетона с добавкой микрокремнезема, после обжига при 800 и 1200 °C на 5 и 10 % соответственно.

Библиографический список

1. **Myhre, B.** Microsilica in refractory castables-how does microsilica quality influence performance? / B. Myhre // Proc. of 9th Biental Worldwide Congr. on Refractories, 2005. — P. 1–8.
2. **Бюхель, Г.** E-SY и E-SY 2000 — новые реактивные глиноземы для улучшения технологичности огнеупорных бетонов / Г. Бюхель, И. Штиннессен, А. Бур [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 142–148.
3. **Myhre, B.** The use of microsilica in refractory castables / B. Myhre, B. Sandberg // Elkem ASA Materials. — P. 1–7.
4. **Moehmel, S.** The influence of microsilica on the course of hydration of monocalcium aluminate / S. Moehmel, W. Gessner, C. Parr [et al.] // Calcium Aluminate Cements 2001: Proc. of the Int. Conf. on Calcium Aluminate Cements (CAC) held at Heriot-Watt University Edinburgh, Scotland, UK, 16–19 July 2001. — P. 319–330.

5. **Кузнецов, Д. В.** Наноматериалы в технологии огнеупоров / Д. В. Кузнецов, Д. В. Лысов, А. А. Немтинов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 3–5.

6. **Kuznetsov, D.** Nanomaterials in refractory technology / D. Kuznetsov, D. Lysov, A. Nemtinov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 2. — P. 61–63.

7. **Bell, J. L.** Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers: Part I. Cs-based geopolymer / J. L. Bell, P. E. Driemeyer, W. M. Kriven // J. Amer. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 1. — P. 1–8.

8. **Кос, С.** Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite / S. Koc, N. Toplan, K. Yildiz [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. — 2011. — Vol. 103. — P. 791–796.

9. **Bai, J.** Accelerating early strength development of concrete using metakaolin as an admixture / J. Bai, S. Wild, A. Gailius // Materials Science (Medžiagotyra). — 2004. — Vol. 10, № 4. — P. 338–344.

10. **Allahverdi, A.** Effects of RFCC spent catalyst on some physico mechanical properties of portland cement paste / A. Allahverdi, S. Vakili, P. Gharabeglu // Ceramics — Silikáty. — 2011. — Vol. 55, № 2. — P. 161–168.

11. **Malathy, R.** Efficiency factor for silica fume & metakaoline at various replacement levels / R. Malathy, K. Subramanian // 32-nd Conference on our world in concrete & structures in Singapore. 28–29 August 2007. 1–10. The online version of this article can be found at: <http://cipremier.com/100032037>.

12. **Badogiannis, E.** Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins / E. Badogiannis, G. Kakali, G. Dimopoulou [et al.] // Cement and Concrete Composites. — 2005. — Vol. 27. — P. 197–203.

13. **Majumdar, A. J.** Properties of some blended high-alumina cements / A. J. Majumdar, B. Singh // Cement and Concrete Research. — 1992. — Vol. 22, № 6. — P. 1101–1114.

14. **Pat. 5624489.** Conversion-preventing additive for high alumina cement products / Fu Y., Ding J., Beaudoin J. J. ; 1997.

15. **Morsy, M. S.** Effect of silica fume and metakaoline pozzolana on the performance of blended cement pastes against fire / M. S. Morsy, S. S. Shebl // Ceramics — Silikáty. — 2007. — Vol. 51, № 1. — P. 40–44.

16. **Пундиене, И.** Исследование возможности применения отходов катализатора в жаростойком бетоне с дефлокулянтom Castament FS20 / И. Пундиене, С. Гоберис, В. Антонович [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 9. — С. 53.

17. **Pundienė, I.** Study of the possible application of low quality microsilica in medium cement heat-resistant concrete with deflocculant Castament FS 20 / I. Pundienė, S. Goberis, V. Antonovič [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 4. — P. 298–302.

18. **Антонович, В.** Влияние дефлокулянта новой генерации и количества микрокремнезема на свойства традиционного жаростойкого бетона с шамотным заполнителем / В. Антонович, С. Гоберис, И. Пундиене [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 5. — С. 44.

19. **Antonovich, V.** A new generation of deflocculants and microsilica used to modify the properties of a conventional refractory based on a chamotte filler / V. Antonovich, S. Goberis, I. Pundienė [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 3. — P. 178–182. ■

Получено 09.01.13

© П. Стонис, И. Пундиене, В. Антонович, М. Клигис, Е. Спудулс, 2013 г.

Д. Т. Н. Е. И. Суздальцев, К. Т. Н. Д. В. Харитонов, А. С. Ермолаев

ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»,
г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.266.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Проведены исследования возможности использования закристаллизованного в низкотемпературной печи (до 1000 °С) литийалюмосиликатного стекла для изготовления изделий радиотехнического назначения.

Ключевые слова: стеклокерамика, литийалюмосиликатное стекло, термомеханический анализ, рентгенофазовый анализ, микроструктура.

В настоящее время некоторые изделия радиотехнического назначения эксплуатируются в условиях длительного воздействия морской воды и повышенной влажности. В результате чего стеклокерамика с высокой эрозионной устойчивостью к пыли и дождю становится незаменимой для использования при изготовлении таких изделий.

В ОНПП «Технология» разработана и внедрена керамическая технология получения изделий из стеклокерамики ОТМ-357 (основная фаза β -сподумен) [1]. В соответствии с этой технологией изделия формуют из аморфного литийалюмосиликатного стекла. Результаты комплексных исследований стеклокерамики ОТМ-357 показали, что по уровню основных физико-технических свойств стеклокерамика соответствует аналогичным зарубежным материалам, разработанным в США (Пирокерам 9608) и на Украине (ситалл АС-418) по традиционной стекольной технологии, а по термостойкости, стабильности прочностных и диэлектрических свойств в диапазоне от 20 до 1175 °С существенно их превосходит.

Однако, несмотря на неоспоримые преимущества, керамическая технология производства изделий из стеклокерамики ОТМ-357 имеет ряд недостатков: необходимость длительного процесса термообработки заготовок в высокотемпературных печах обжига (более 70 ч), наличие градиента показателей физико-технических свойств по объему изделия (особенно по объему крупногабаритных изделий высотой до 1200 мм), что существенно затрудняет получение изделий с заданным уровнем радиотехнических характеристик.

Для того чтобы уменьшить длительность процесса термообработки заготовок в высокотемпе-

ратурных печах обжига и градиент показателей физико-технических свойств по объему изделия была предложена технология получения изделий из предварительно закристаллизованного стеклокристаллического материала ОТМ-357-О (основная фаза β -сподумен) [2]. Это позволяет сократить длительность термообработки с 70 до 24–30 ч и получить материал с более однородной структурой. Однако применение в качестве исходного материала литийалюмосиликатного стекла, закристаллизованного при 1170–1250 °С в течение 4–8 ч, требует дополнительного использования высокотемпературных печей обжига и увеличивает время на обжиг одного изделия до 10 ч. Цель настоящей работы — исследование возможности снижения температуры предварительной кристаллизации исходного литийалюмосиликатного стекла и его применения для изготовления изделий радиотехнического назначения.

Исследование процессов кристаллизации литийалюмосиликатного стекла проводили на установках термического (дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА)), дилатометрического, рентгенофазового (РФА) анализов и сканирующем электронном микроскопе EVO-40 XVP (СЭМ). Для определения керамических показателей (плотности, водопоглощения) были использованы стандартные методы, приборы и установки. ДСК и ТГА проводили на установке STA 449F1, дилатометрический анализ — на дилатометрах типа ДКВ-5А и ДКВ-804, РФА — на дифрактометре ДРОН-6, прочностные свойства определяли на установке типа 9024 ДП 100/1500, диэлектрические

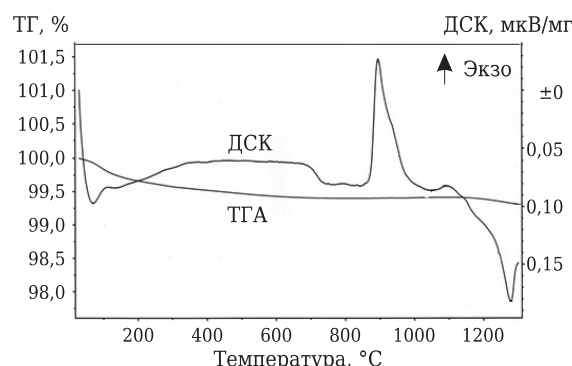


Рис. 1. Термический анализ литийалюмосиликатного стекла

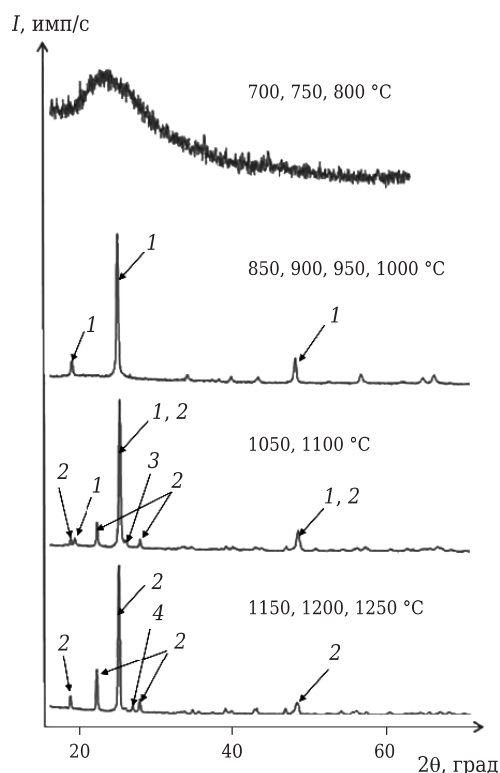


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов литийалюмосиликатного стекла после термообработки при 700–1250 °С (указаны на рисунке) с выдержкой 2 ч: 1 — твердый раствор с гексагональной решеткой; 2 — твердый раствор β-сподумена; 3 — алюмотитанат; 4 — рутил

свойства — на высокотемпературном диэлектрометре «Кварц».

В качестве образцов для ДСК и ТГА использовали исходное литийалюмосиликатное стекло β-сподуменного состава. Для dilatометрического анализа образцы литийалюмосиликатного стекла термообработывали при температурах от 600 до 1225 °С без выдержки и с выдержкой при максимальных температурах 2 ч. Для РФА образцы литийалюмосиликатного стекла термообрабо-

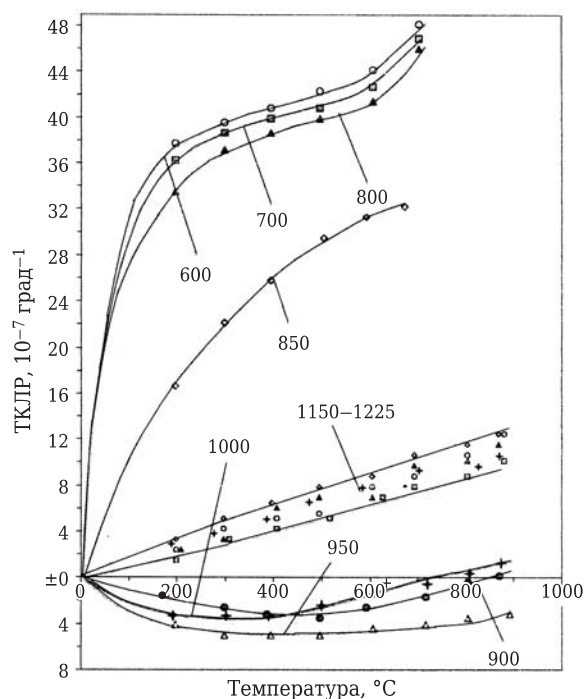


Рис. 3. Температурная зависимость ТКЛР образцов литийалюмосиликатного стекла, обожженных без выдержки при различных температурах (указаны на кривых, °С)

тали при 700–1250 °С с выдержкой при максимальных температурах 2 ч.

Для исследования микроструктуры и свойств материала были изготовлены опытные партии образцов, обожженные при 1250 °С в течение 6 ч. Исходные заготовки для образцов изготовили из аморфного литийалюмосиликатного стекла, из стеклокерамики, обожженной при 1250 °С в течение 6 ч, из стекла, закристаллизованного при 850 °С в течение 2 ч и при 1180 °С в течение 6 ч.

ТГА (рис. 1) показал, что с повышением температуры наблюдается незначительная потеря массы образца — менее 0,5 %. ДСК (рис. 1) установлено присутствие двух экзотермических пиков при 900 и 1100 °С. Данные экзотермические пики можно связать с процессом кристаллизации и фазовыми превращениями в образцах.

РФА (рис. 2) показал, что образцы, термообработанные при 700–800 °С, являются аморфными, при 850–1000 °С происходит кристаллизация стекла в виде твердого раствора переменного состава с гексагональной решеткой, при 1050–1100 °С осуществляется фазовый переход твердых растворов с гексагональной решеткой в твердые растворы β-сподумена и при 1150–1250 °С наблюдаются твердые растворы β-сподумена. При РФА в образцах обнаружены рутил и титанат алюминия.

Dilatометрическим анализом (рис. 3, 4) установлено, что образцы литийалюмосиликатного стекла, кристаллизующиеся при 900–1000 °С в

Таблица 1. Свойства стеклокерамических материалов, полученных из различного исходного сырья и обожженных при 1250 °С в течение 6 ч

Образец	Исходный материал заготовок	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, МПа, при 20 °С	Диэлектрическая проницаемость при 20 °С	Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ, 10 ⁻⁴
1	Аморфное стекло	2,49	0,05	125	7,00	115
2	Стеклокерамика, обожженная при 1250 °С, 6 ч	2,48	0,03	126	6,92	117
	Исходное стекло, закристаллизованное при:	2,50	0,04	128	6,95	116
3	1180 °С, 6 ч					
4	850 °С, 2 ч	2,51	0,05	129	7,10	114

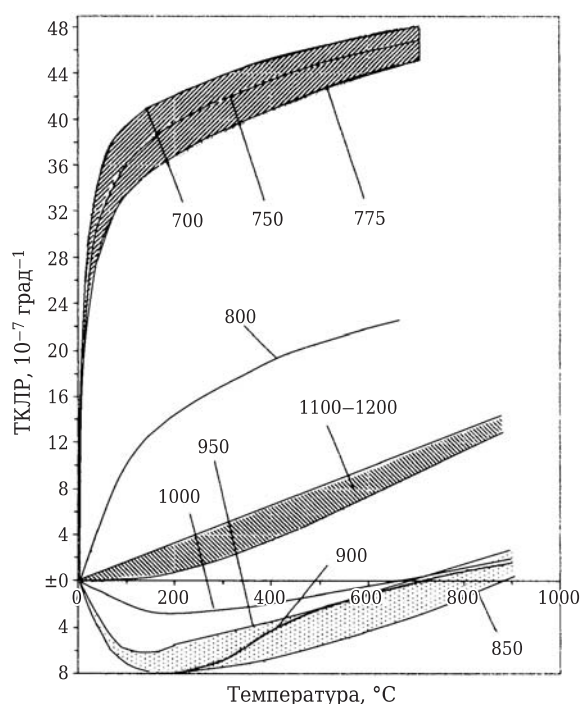


Рис. 4. Температурная зависимость ТКЛР образцов литийалюмосиликатного стекла, термообработанных при различных температурах (указаны на кривых, °С) с выдержкой 2 ч

виде твердых растворов с гексагональной решеткой (по результатам РФА), имеют близкие к нулю значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), что дает возможность быстро нагревать и охлаждать образцы при термообработке. Длительность термообработки при 900–1000 °С не приводит к существенным изменениям ТКЛР. Это дало возможность разработать технологию раздельного обжига изделий.

По этой технологии изделия формируют из аморфного литийалюмосиликатного стекла и термообработывают в две стадии: сначала в низкотемпературной печи при 850–900 °С в течение 1–5 ч со скоростью подъема температуры 20–60 °С/ч, а затем в высокотемпературной печи при 1230–1250 °С в течение 4–7 ч со скоростью

Таблица 2. Плотность материала по высоте заготовок из стеклокристаллических материалов, полученных из различного исходного сырья и обожженных при 1250 °С в течение 6 ч

Зона по высоте заготовки от основания с интервалом 120 мм	Плотность, г/см ³ , исходного материала заготовки (см. табл. 1)			
	1	2	3	4
1	2,49	2,48	2,51	2,50
2	2,49	2,48	2,51	2,51
3	2,49	2,48	2,50	2,51
4	2,48	2,49	2,51	2,51
5	2,48	2,48	2,51	2,51
6	2,48	2,48	2,51	2,50
7	2,47	2,48	2,50	2,50
8	2,46	2,49	2,50	2,49
9	2,46	2,49	2,51	2,49
10	2,45	2,48	2,49	2,48

подъема температуры до 500 °С/ч. Технология многооперационная, требуется дополнительная операция перемещения изделий из низкотемпературной печи в высокотемпературную, в результате чего на изделиях могут образоваться дефекты. Для того чтобы не перемещать изделия из низкотемпературной печи в высокотемпературную и при этом иметь возможность их быстрого нагрева со скоростью подъема температуры до 500 °С/ч, необходимо сначала проводить кристаллизацию литийалюмосиликатного стекла, затем формировать из него изделия и только потом обжигать.

Кристаллизацию литийалюмосиликатного стекла можно осуществлять при 1180–1250 °С [2]. При этих температурах в образцах формируются твердые растворы β-сподумена. Кристаллизацию литийалюмосиликатного стекла можно осуществлять также при 850–1000 °С в виде твердых растворов с гексагональной решеткой, а формирование из них твердых растворов β-сподумена

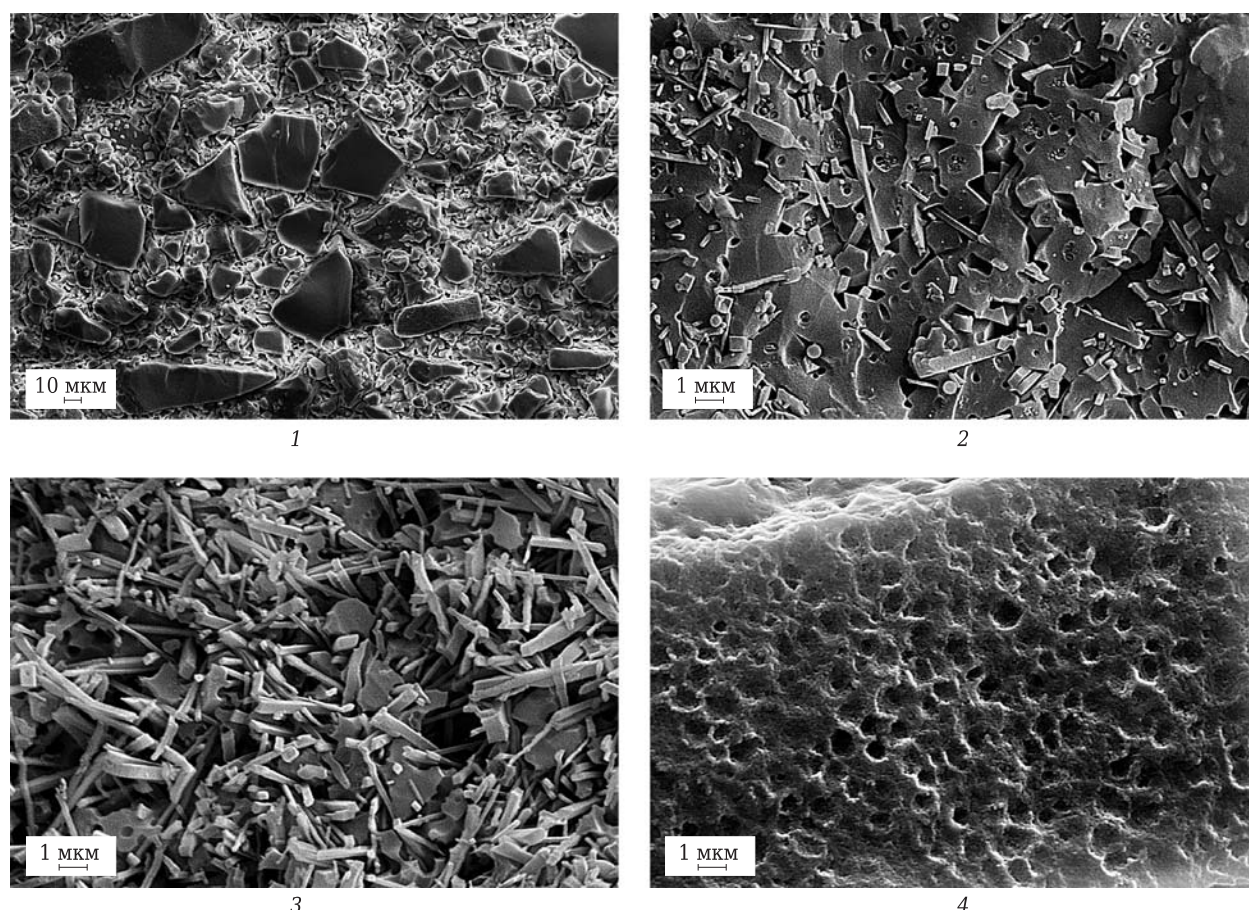


Рис. 5. Микроструктура образцов 1–4 (см. табл. 1): 1 — $\times 500$; 2–4 — $\times 10000$

будет происходить во время окончательного обжига изделий при $1230\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3–6].

Исследование опытных партий образцов, изготовленных из разного исходного материала, показало, что они имеют тождественный фазовый состав (твердый раствор β -сподумена, рутил), сопоставимые значения прочности, плотности, водопоглощения и диэлектрических свойств (табл. 1). Использование закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла для формования заготовок способствует повышению их однородности и уменьшению градиента показателей физико-технических свойств по объему изделия, особенно крупногабаритных высотой до 1200 мм (табл. 2) [7].

Исследование микроструктуры исходных материалов показало, что образец из аморфного стекла представляет собой сочетание зерен обломочной морфологии размером от $\sim 2,5$ до 10 и от 10 до 120 мкм, которые равномерно распределены между собой (рис. 5, образец 1). Микроструктура образца обожженной стеклокерамики состоит из блоков, пронизанных удлиненными призматическими кристаллами (рис. 5, образец 2). Микроструктура образца литийалюмосиликатного стекла закристаллизованного при $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч, состоит из удлиненных призматиче-

ских кристаллов и блоков между ними (рис. 5, образец 3). Микроструктура образца литийалюмосиликатного стекла, закристаллизованного при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, имеет на поверхности зерен тонкозернистые агрегаты, свидетельствующие о процессе кристаллизации (рис. 5, образец 4).

Микроструктура образцов, изготовленных из данных исходных материалов, после обжига при $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 6 ч состоит из удлиненных призматических и блочных кристаллов и равномерно распределенных пор (рис. 6). Микроструктура обожженных образцов требует более глубокого исследования.

Таким образом, показана возможность использования для изготовления заготовок литийалюмосиликатного стекла, предварительно закристаллизованного при $850\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$, что обеспечивает снижение уровня температур термообработки стекла с $1180\text{--}1250$ до $850\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате появляется возможность проводить термообработку не в высокотемпературных печах обжига, а в низкотемпературных (до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) с сокращением времени термообработки в высокотемпературных печах.

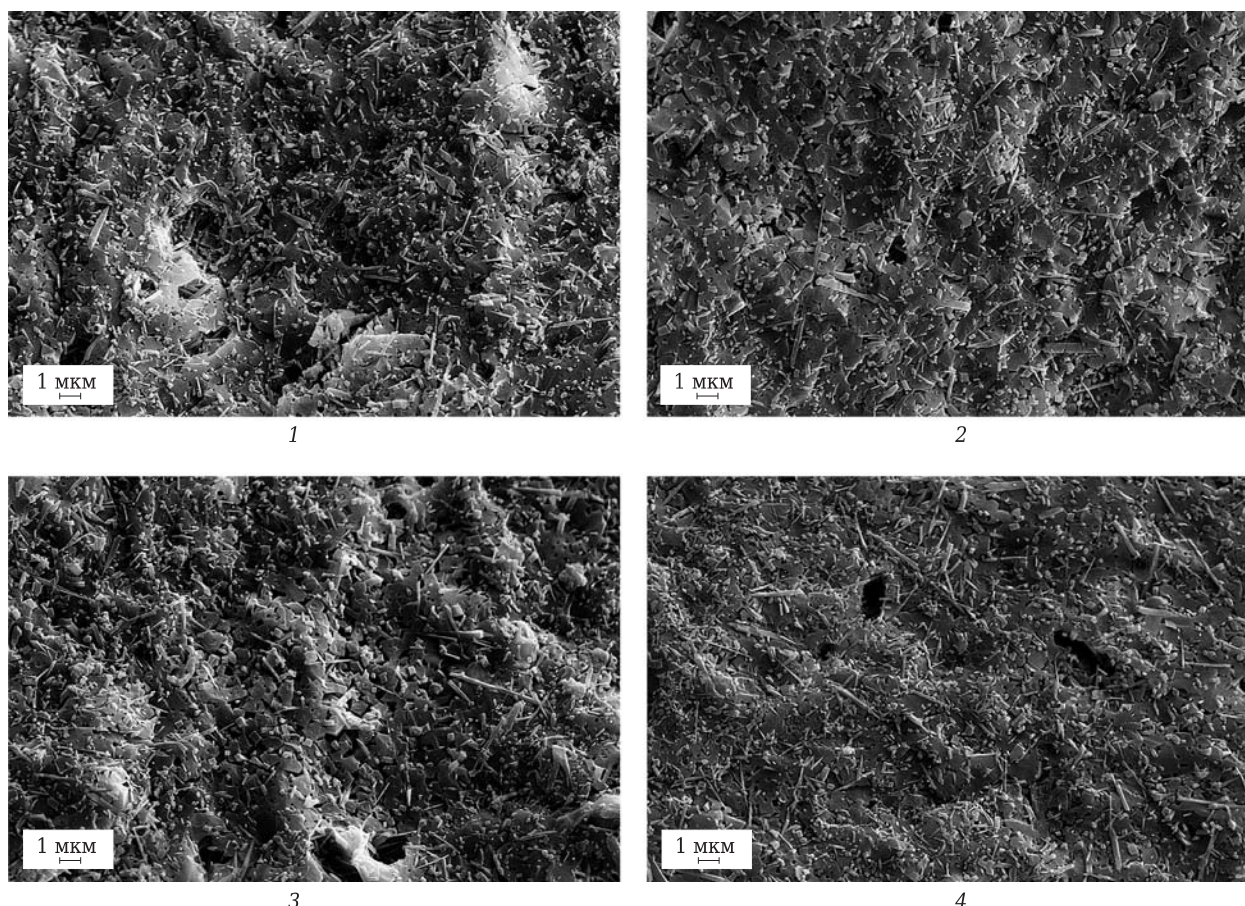


Рис. 6. Микроструктура образцов 1–4 после обжига при 1250 °С в течение 6 ч, изготовленных из различного исходного материала (см. табл. 1). ×4000

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости более глубоких исследований в направлении кристаллизации исходного стекла в области температур 850–900 °С, определения уровня свойств, возможности получения изделий, а также проведения их комплексных испытаний по режимам, близким к существующим в условиях эксплуатации.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры : справочное издание Т. 2. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
2. **Харитонов, Д. В.** Радиопрозрачный стеклокристаллический материал с улучшенным распределением физико-технических свойств / Харитонов Д. В. // *Авиационные материалы и технологии*. — 2012. — № 3. — С. 19–24.
3. **Суздальцев, Е. И.** Закономерности формирования структур и свойств ситалла литийалюмосиликатного состава в процессе термообработки / Е. И. Суздальцев // *Инженерно-физический журнал*. — 2002. — Т. 75, № 2. — С. 125–131.

4. **Суздальцев, Е. И.** Исследование предкристаллизационных процессов в стекле и стеклокерамике литий-алюмосиликатного состава методом ИК-спектроскопии / Е. И. Суздальцев, С. П. Бородай, А. С. Хамицаев [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2003. — № 8. — С. 5–11.

5. **Суздальцев, Е. И.** Влияние условий термообработки на формирование структуры и свойств стекла и стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2002. — № 4. — С. 16–24.

6. **Суздальцев, Е. И.** Исследование механизма спекания и кристаллизации стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2003. — № 12. — С. 16–21.

7. **Суздальцев, Е. И.** Исследования по снижению градиента физико-технических свойств в крупногабаритных стеклокерамических заготовках / Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2011. — № 6. — С. 9–14. ■

Получено 02.04.13
© Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов,
А. С. Ермолаев, 2013 г.

¹ Программа по материаловедению и инжинирингу, Федеральный университет штата Санта-Катарина, г. Флорианополис, Бразилия

² Факультет химической технологии Федерального университета штата Санта-Катарина, г. Флорианополис, Бразилия

УДК 666.762.11:666.3/7.002.68

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УТИЛИЗИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Представлена технология изготовления трехкомпонентного огнеупорного материала с использованием отходов предприятия в качестве основных компонентов. Подбор состава смеси и анализ поверхности отклика были применены для уменьшения объема лабораторных работ посредством получения оптимальной области рецептур, в которой достигаются необходимые характеристики конечного продукта. Кроме того, можно улучшить соотношение затраты-выгоды на этапе разработки рецептуры, а также существенно улучшить понимание взаимовлияния в цепочке технология производства – микроструктура – свойства огнеупоров. Среди других сырьевых материалов были использованы отходы производства огнеупорных плит: угольная зола, шлаковый песок, отходы глазури и молотый в бегунах высокоглиноземистый огнеупор. Методика может помочь найти область тройной диаграммы, в которой характеристики продукта соответствуют требованиям, предъявляемым к огнеупорным материалам в службе, таким как линейная усадка и предел прочности при изгибе после обжига. Оптимизированный состав позволил существенно снизить затраты в сравнении с используемыми в настоящее время огнеупорами наряду с вкладом в охрану окружающей среды.

Ключевые слова: вторичное использование отходов, керамические плитки, огнеупоры, подбор состава смеси, трехкомпонентный огнеупор.

ВВЕДЕНИЕ

В нескольких исследованиях представлены предложения по повторному использованию утилизированных материалов как альтернативных в производстве керамики с акцентом на экономические выгоды и охрану окружающей среды. Недавно Пыриков (Pyrikov) и др. обсуждали некоторые аспекты использования огнеупорных материалов и отходов их производства в промышленности [1]. Manfredini и др. изучили повторное использование керамического шлама в производстве керамических плиток [2]. Escardino и др. исследовали возможность утилизации отработанного катализатора из установок крекинга с псевдоожигенным слоем катализатора (FCC — fluidized catalyst cracking), используемых при нефтепереработке, чтобы заменить каолин как сырьевой материал в изготовлении керамической фритты [3]. Dondi и др. повторно использовали отходы компьютерного и телевизионного стекла в производстве глиняных кирпичей и кровельной черепицы [4]. Loryuenyong и др. изучили влияние добавки отходов стекла на физические и механические свойства глиняных кирпичей [5]. Segadães использовал фазовые диаграммы для управления

производством керамики из отходов [6], Pereira и др. подготовили керамические композиции с промышленными отходами и природные субпродукты (natural sub-products) [7]. Menezes и др. оптимизировали содержание отходов в керамических плитках с помощью статистического расчета (statistical design) экспериментальных смесей [8], Junkes и др. на основе фазовых диаграмм разработали рецептуру керамических плиток из минеральных отходов [9].

Различные отходы использовали также для того, чтобы разработать рецептуру огнеупорной керамики. Cheng (Ченг) и др. продемонстрировали возможность получения синтетического форстерита с использованием отходов серпентина [10]. Ribeiro (Рибейру) и др. изучили технологию изготовления образцов огнеупорной керамики на основе муллита однонаправленным сухим прессованием из различных рецептур, которые включают обогащенный Al-шлам как единственный или главный компонент [11]. Conejo и др. изучили рецикллинг MgO—C-огнеупоров из дуговых печей и установок ковш-печь [12]. Arianpour и др. использовали до 30 % переработанных отслуживших огнеупорных изделий, чтобы произвести магнезиальные огнеупоры [13]. Valenza и др. оценили ме-

ханические свойства спеченных отходов, используемых в производстве огнеупорных плит [14]. *Sutcu* и др. производили анортитовые огнеупорные изделия из смеси глины и вторичной бумаги с теплопроводностью приблизительно 0,13 Вт/(м·К) [15], *Bragança* и др. изучили использование золы каменного угля в изоляционном огнеупорном кирпиче [16].

Средства статистического анализа (statistical tools) широко применяются для создания керамических композиций. Когда разрабатывается смесь сырьевых (или вторичных) материалов, концепция подбора состава смеси может быть полезна для количественной оценки влияния соответствующих параметров на специфические свойства. Кроме того, статистический анализ отклонений и графическое представление факторов на поверхности отклика (the effects in a response surface) были использованы для определения оптимизированных составов, включающих вторичные материалы. *Correia* и др. использовали статистический метод, чтобы разработать трехкомпонентную керамику с использованием бракованного агата вместо кварцевого песка [17]. В другой работе *Menezes* и др. [8] использовали статистическое проектирование (design statistical) смесительного оборудования для оптимизации содержания отходов в керамических плитках.

С другой стороны, хотя в производстве керамики применяется преимущественно внутренний рециклинг, библиография обычно имеет отношение к использованию вторичных материалов, полученных за пределами керамического промышленного предприятия. *Nojamberdiev* и др. [18] использовали отходы мусковитового гранита для производства керамических плиток. *Raimondo* и др. [19] изучили влияние стеклянного боя (катодной трубки и экрана ТВ/ПК) на технологические свойства мозаичных керамических плиток.

В настоящей работе путем проектирования состава смеси (mixture design) была составлена рецептура огнеупорных плит [20], после чего они были изготовлены из природного сырья и вторичных материалов, имеющихся на предприятии по производству керамических плиток. Полученные огнеупорные изделия должны были соответствовать требованиям, предъявляемым к подложкам (support parts) для обжига керамических плиток на предприятии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

В работе использовали отходы и первичное сырье бразильской компании по производству керамических плиток. Компоненты перечислены ниже. Из них только глина PR-X и доломитизированный

известняк не относятся к отходам, полученным на данном предприятии. Включение этих компонентов было необходимо, поскольку огнеупорные плиты формовали путем прессования; в связи с этим необходимо было использование пластичной глины. Отходы глазури использовали для активизации спекания при более низких температурах, повышая устойчивость материала после обжига. В данном случае необходимо было найти компромисс между параметрами обработки и условиями применения огнеупорных изделий, которые должны быть пригодны для службы при высоких температурах эксплуатации.

Используемые сырьевые материалы разделены на три группы в соответствии с их функциями в трехкомпонентных составах: огнеупоры, флюс и пластичный материал. Огнеупоры:

- легкая угольная зола: отходы, полученные в результате сгорания угля в печи; удаляются из печных гидроциклонов; количество 210 т/мес;
- шлаковый песок: отходы, полученные в результате сжигания угля в печи, удаляются из-под печи; количество 15 т/мес;
- керамика роликов (rolled ceramic): измельченные (дробление) глиноземистые ролики из печи для обжига глазурованных плиток (breaking of the rolled alumina oven glaze); количество 0,66 т/мес;
- измельченный огнеупор: молотые огнеупоры после использования в туннельной печи, полученные от внешних поставщиков; количество 4,5 т/мес;
- доломитизированный известняк: сырьевой материал на основе карбонатов.

В качестве флюса использовали отходы глазури: оставшаяся на предприятии глазурь (12 т/мес); пластичным материалом служила глина PR-X.

Проектирование эксперимента (experimental design)

Проектирование эксперимента и анализ были проведены с использованием методики проектирования (подбора) состава смеси; этот подход привлек значительное внимание специалистов по керамике в последние годы [17, 21–23]. Данный метод позволяет количественно оценить влияние определенных параметров на специфические свойства, используя анализ отклонений (дисперсии) и графическое представление факторов как контуров на трехосной диаграмме (triaxial diagram).

Отходы классифицируются в соответствии с физическими и химическими характеристиками (огнеупорность, плавкость и пластичность) и могут быть размещены на вершинах трехосной диаграммы.

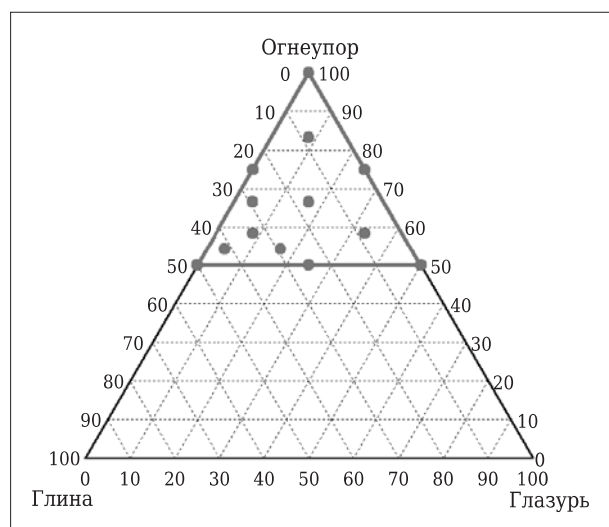


Рис. 1. Симплексное планирование, показывающее псевдокомпонент составов, анализируемых в трехосной диаграмме

Проектирование эксперимента, используемое для смесей, отличается от факторного анализа (*factorial designs*), поскольку свойства смеси определяются долями отдельных компонентов, а не общим количеством. Кроме того, сумма долей различных компонентов в смеси всегда составляет 100 мас. %. Для смеси из q компонентов [24]:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1, \quad (1)$$

где x_i представляет долю i -го компонента на шкале, 100 мас. % соответствуют единице. Существование этого ограничения сужает пространство, пригодное для испытания.

Таблица 1. Состав рецептур, мас. %, полученных проектированием эксперимента со средними точками

Рецептура	Флюс (глазурь)	Глина (пластичный материал)	Огнеупор
1	0,00	0,00	100,00
2	50,00	0,00	50,00
3	0,00	50,00	50,00
4	0,00	25,00	75,00
5	25,00	0,00	75,00
6	25,00	25,00	50,00
7	16,67	16,67	66,67
8	8,33	8,33	83,34
9	8,33	33,33	58,34
10	33,33	8,33	58,34
11	4,16	29,17	66,67
12	16,66	29,17	54,17
13	4,16	41,67	54,17

Для систем с тремя независимыми факторами представлены все точки, содержащиеся в кубе. Изучение вариантов выхода реакции с x_1 — продолжительностью реакции, x_2 — температурой и x_3 — давлением, например, может быть типичным случаем. Для смеси с тремя компонентами уравнение 1 превращается в следующее:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1. \quad (2)$$

Это уравнение геометрически соответствует равностороннему треугольнику, наложенному на куб. Различные возможные составы представлены точками, принадлежащими треугольнику. Вершины соответствуют чистым компонентам, стороны — двухкомпонентным смесям, в то время как точки, расположенные внутри треугольника, представляют возможные смеси из трех компонентов. Изменения количества заданного компонента в составе смеси могут быть представлены поверхностью отклика, «натянутой» на треугольник. Когда поверхность описывается ее контуром, получается треугольная диаграмма [24].

Подбор состава смеси в этой работе был основан на симплексном центральном размещении, увеличенном на три осевые точки и три точки, выбранные в лучшей области по результатам предварительных испытаний.

На рис. 1 показан псевдокомпонент (*pseudocomponent*), используемый в этой работе, и 13 составов с массовыми долями от 50 до 100 мас. % огнеупорных материалов, от 0 до 50 мас. % глины и от 0 до 50 мас. % отходов глазури. Каждый состав представлен точкой на диаграмме. Как можно видеть, вершина диаграммы соответствует таким огнеупорным материалам, как угольная зола, измельченный огнеупор, шлаковый песок, керамика роликов и доломитизированный известняк. Доля каждого компонента была выбрана пропорционально произведенному его количеству. Доломитизированный известняк (10 мас. %) был введен, чтобы уменьшить линейную усадку. Таким образом, состав огнеупора был следующий, мас. %: шлаковый песок 5,86, угольная зола 82,12, измельченный огнеупор 1,76, керамика роликов 0,26, доломитизированный известняк 10,00. Составы рецептур образцов приведены в табл. 1.

Спрессованные огнеупорные плиты высушивали в течение 3 ч и обжигали в туннельной печи, укладывая их на тележку для обжига, чтобы обеспечить лучшие условия спекания. Огнеупорные плиты нагревали со скоростью 65 °С/ч до достижения 1100 °С. Выдержка при этой температуре 3 ч. По окончании выдержки плиты медленно охлаждали внутри печи до достижения комнатной температуры.

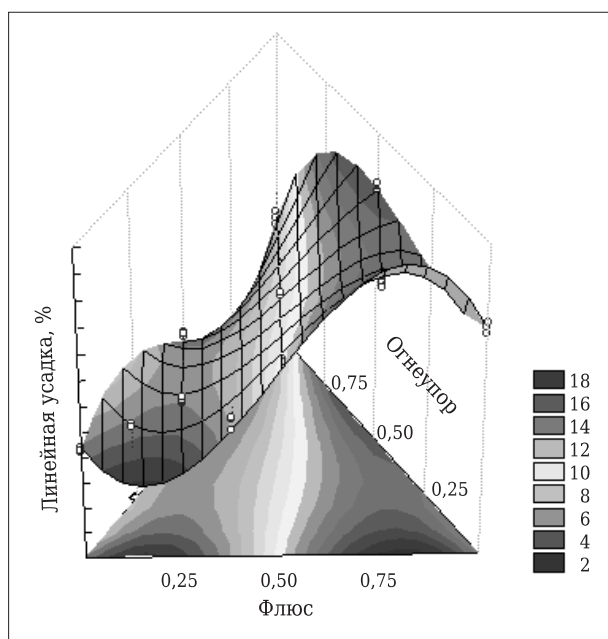


Рис. 2. Изменение линейной усадки в зависимости от содержания огнеупора, пластичного материала и флюса

Свойства огнеупорных материалов в значительной мере определяются условиями их эксплуатации. На срок службы огнеупора влияет наряду с другими факторами химическая стабильность образовавшихся фаз [25]. Механическая прочность и линейная усадка связаны со спеканием материала в процессе производства. Характеристики, которые выбраны для определения в этой работе, следующие:

- линейная усадка, %,
- предел прочности при изгибе сырца, МПа,
- предел прочности при изгибе после обжига, МПа,
- водопоглощение, мас. %,
- кажущаяся плотность, кг/м³.

Линейную усадку измеряли после обжига. Предел прочности при изгибе определяли трехточечным методом. Стандарты NBR 13818 и EN 10545 [26, 27] были использованы как директивы для измерения водопоглощения. Кажущаяся

плотность была определена с использованием принципа Архимеда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химические характеристики сырьевых материалов

В табл. 2 показан химический состав используемых сырьевых материалов. Среди огнеупорных материалов керамика роликов имеет самое высокое содержание Al_2O_3 , в то время как основной компонент в шлаковом песке, угольной золе и измельченном огнеупоре — SiO_2 . Измельченный огнеупор имеет высокое содержание MgO . Отходы глазури отличаются значительным содержанием щелочей, которые относятся к типичным флюсующим материалам. Пластичный компонент (глина PR-X) показал высокие потери при прокаливании (п.п.п.), что связано главным образом с наличием органического вещества.

Определение параметров огнеупорной плиты

Линейная усадка

В соответствии со статистическими испытаниями была выбрана кубическая модель, чтобы смоделировать изменения линейной усадки. На рис. 2 можно видеть, что линейная усадка тем больше, чем выше содержание глазури в рецептуре, и, наоборот, низкая линейная усадка соответствовала высокому содержанию огнеупора и глины. Рис. 3 показывает, что большое значение имели флюс, огнеупор, пластичный материал и взаимодействия BC, AB(A–B), ABC, AB и AC(B–C). Поэтому, когда изменяется содержание этих переменных, наблюдаются существенные изменения линейной усадки.

Предел прочности при изгибе сырца

Анализ предела прочности при изгибе сырца показал, что при большой доле глины получают высокое значение этого показателя (рис. 4). Высокая пластичность сопутствует изделиям с большей механической прочностью [28–30]. С другой стороны, имеются результаты исследований, сви-

Таблица 2. Химический состав сырьевых материалов, используемых в работе, мас. %

Материал	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	BaO	TiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	ZnO	P_2O_5	SO_3	П.п.п.
Огнеупорные ролики	34,98	59,37	0,50	1,28	2,59	0,20	0,00	0,33	0,00	0,69	0,00	0,04	0,00	0,00
Шлаковый песок	65,48	20,73	0,21	2,07	0,46	3,08	0,00	1,03	0,00	3,78	0,00	0,06	1,09	2,00
Угольная зола	55,34	27,14	0,35	3,01	1,29	2,33	0,00	1,43	0,46	3,97	0,00	0,08	0,39	4,20
Измельченный огнеупор	50,92	30,35	0,93	1,52	5,21	2,44	0,00	1,08	3,19	2,06	0,00	0,06	0,52	1,70
Отходы глазури	54,51	7,93	1,99	3,54	2,41	9,06	1,12	0,09	11,90	0,45	5,29	0,00	0,00	1,70
Остаточная глина	44,23	37,45	0,00	0,24	0,25	0,19	0,00	2,03	0,00	1,05	0,00	0,03	0,00	14,50
Доломитизированный известняк	13,30	2,75	0,16	0,44	17,9	30,53	—	0,11	—	0,99	—	0,03	—	33,8

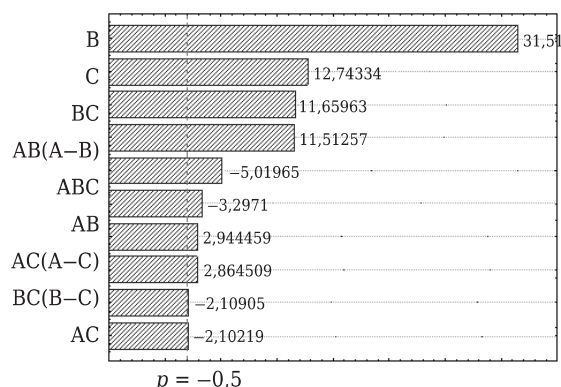


Рис. 3. Диаграмма Парето линейной усадки (кубическая модель): А — пластичный материал; В — флюс; С — огнеупор

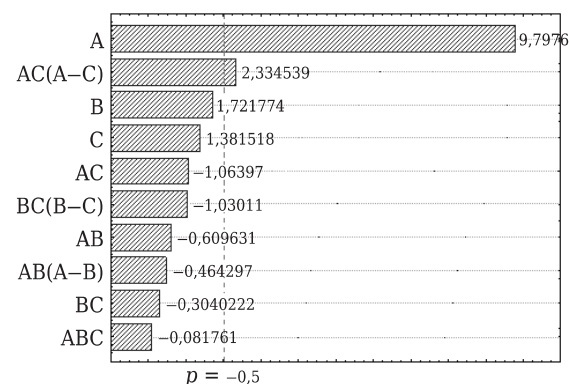


Рис. 5. Диаграмма Парето прочности при изгибе сырца (кубическая модель): А — пластичный материал; В — флюс; С — огнеупор

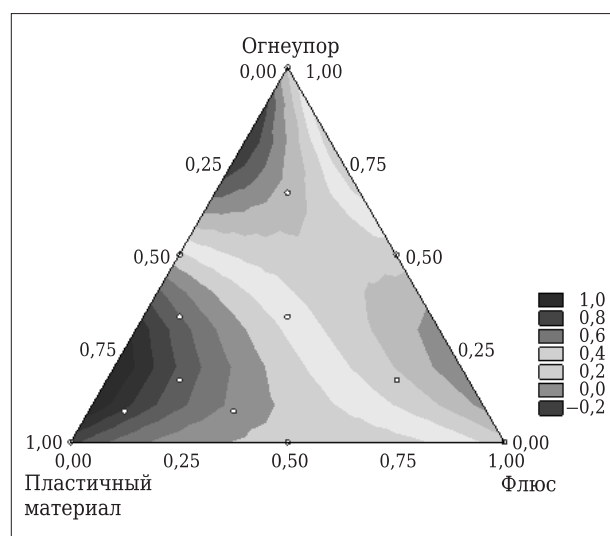


Рис. 4. Поверхность отклика предела прочности при изгибе сырца (кубическая модель)

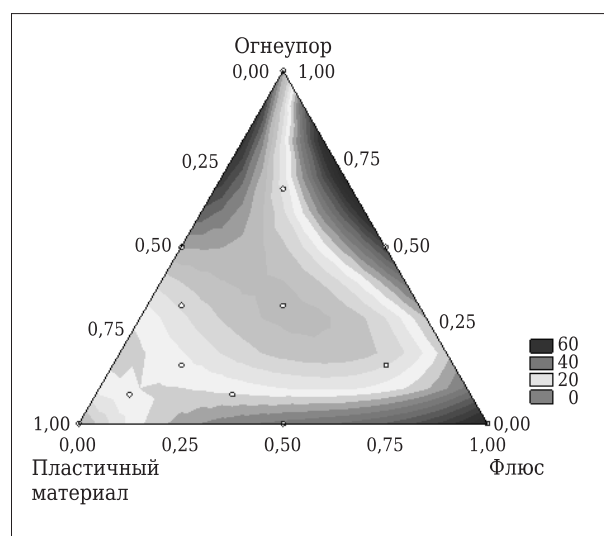


Рис. 6. Изображение в изолиниях (контурное изображение) кубической модели, соответствующее пределу прочности при изгибе после обжига

детельствующие о том, что фактор упаковки частиц может изменить это положение [23].

Исследованиями установлено, что только пластичный материал (глина) существенно влияет на прочность при изгибе сырца. В связи с этим изменение доли пластичного материала приводит к изменению прочности сырца.

Предел прочности при изгибе после обжига

Поверхность отклика для прочности при изгибе после обжига (рис. 6) показала, что наибольшие значения были достигнуты при более высокой доле флюса, что связано с большим содержанием в нем щелочей (табл. 2). Диаграмма Парето для этой переменной свидетельствует о существенном влиянии флюса и взаимодействий ABC (рис. 7). Жидкая фаза в процессе спекания способствует уплотнению структуры и, следовательно, повышению прочности при изгибе [31].

Водопоглощение

Кубическая модель была также наиболее пригодна для описания водопоглощения. На рис. 8 можно увидеть, что меньшее водопоглощение связано с более высоким содержанием флюса вследствие усиленного уплотнения. Подобные результаты были также получены Correia и др. [32]. Для этой переменной диаграмма Парето показала, что огнеупор, глина и флюс — важные компоненты. На рис. 9 представлена проверка достоверности этой модели. Точки на рисунке расположены близко к прямой линии, поэтому распределение можно рассматривать как нормальную модель.

Кажущаяся плотность

Поверхность отклика на рис. 10 показывает линии уровня (изолинии) для кажущейся плотности в соответствии с кубической моделью. Более высокая плотность композиций наблюдалась при

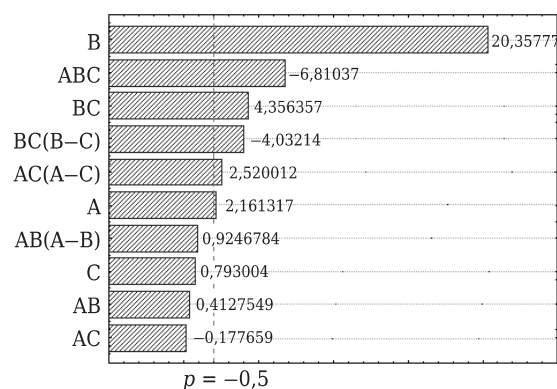


Рис. 7. Диаграмма Парето предела прочности при изгибе после обжига: А — пластичный материал; В — флюс; С — огнеупор

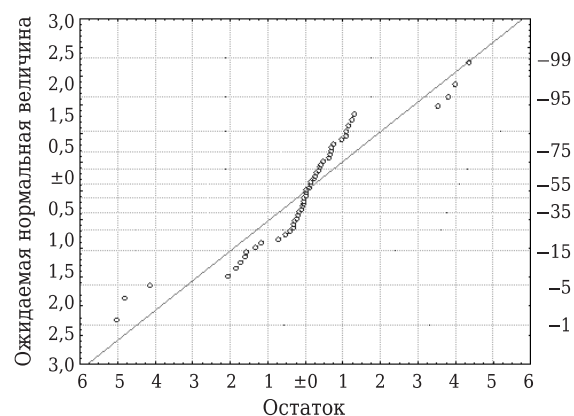


Рис. 9. Проверка достоверности кубической модели для изменяющегося водопоглощения

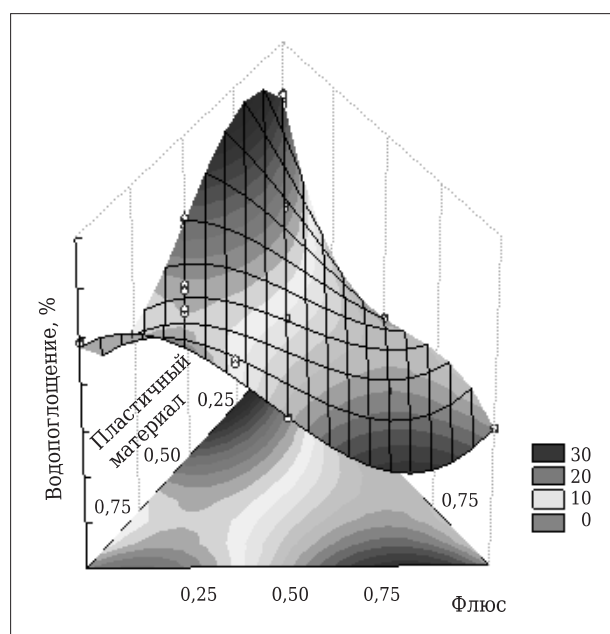


Рис. 8. Водопоглощение для изучаемого псевдокомпонента

увеличенном содержании флюса в рецептуре, а более низкая плотность — при повышенном содержании огнеупора и глиняных фракций. Высокая плотность может быть связана с лучшим спеканием, связанным с жидкой фазой, образующейся в процессе спекания. Следовательно, это тенденция достижения высокой кажущейся плотности при высоком содержании флюса.

На рис. 11 показана проверка достоверности кубической модели. График представляет прогнозируемые значения в зависимости от остатков. Не наблюдали тенденцию изменения с уровнем плотности, тем самым подтверждая статистическую модель.

Рентгеновское исследование спектра

Состав 13 показал лучшие результаты среди изученных рецептов. Формирующиеся в этом образ-

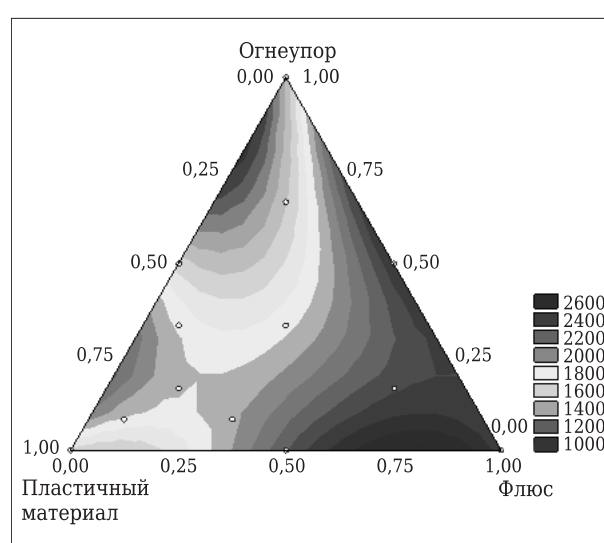


Рис. 10. Поверхность отклика кубической модели, соответствующей кажущейся плотности

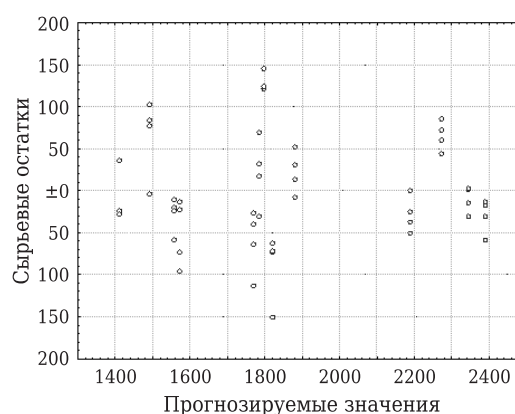


Рис. 11. Проверка достоверности кубической модели для изменяющейся кажущейся плотности

це фазы определяли рентгеновской дифракцией (рис. 12). Анализом выявлена кристаллическая структура, содержащая кварц, муллит, анортит и кордиерит.

Таблица 3. Сравнение технических характеристик

Показатели	Огнеупор	
	предшествующий	новый
Линейная усадка, %	6,15±0,30	4,93±0,15
Предел прочности при изгибе после обжига, МПа	17,22±2,40	20,00±1,76
Предел прочности при изгибе сырца, МПа	0,71±0,22	1,11±0,06
Водопоглощение, мас. %	11,82±2,83	11,40±1,46
Кажущаяся плотность, кг/м ³	2021±24,28	1930±13,30

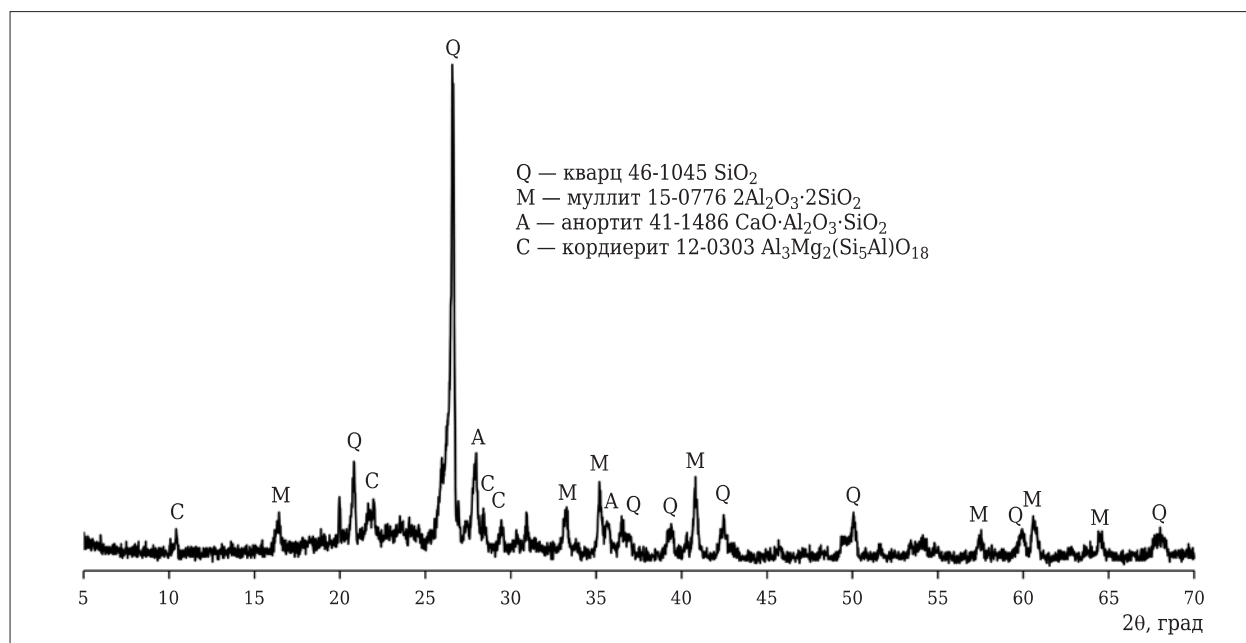


Рис. 12. Результаты рентгеновской дифракции для образца 13

Сравнение разных видов продукции

Лучший среди полученных в этой работе состав, который соответствует огнеупорным плитам, используемым в настоящее время компанией, представлен в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенной работе была подтверждена возможность использования утилизированных на предприятии материалов в производстве трехкомпонентных огнеупоров. Кроме того, можно заключить следующее.

- Применение технологии проектирования (подбора состава) смеси к трехкомпонентным керамическим композициям стало важным инструментом, который облегчает интерпретацию результатов лабораторных испытаний.

- Используемые вторичные материалы (шлаковый песок, керамические ролики, угольная зола и измельченный огнеупор) имеют высокие огнеупорные характеристики и пригодны для изготовления огнеупорных плит.

- Все рецептуры с высоким содержанием отходов глазури показали большую линейную усадку, низкое водопоглощение, повышенную механическую прочность после спекания и высокую кажущуюся плотность в результате образования жидкой фазы во время спекания, что связано со значительным содержанием щелочей в этих отходах.

- Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, состав 13 содержал такие кристаллические фазы, как кварц, муллит, анортит и кордиерит, которые регулярно присутствуют в огнеупорной продукции.

- Все образовавшиеся кристаллические фазы характеризуются высокой температурой плавления, которая обеспечивает огнеупорность, необходимую для производимых огнеупоров.

- Для изученных переменных образец 13 показал оптимизированные характеристики в сравнении со стандартной огнеупорной плитой. Снижение затрат было достигнуто путем использования материала, ранее рассматриваемого как отходы.

● Вследствие использования утилизированных керамических материалов в производстве трехкомпонентных огнеупоров проведенная работа способствовала экономии природных ресурсов в результате снижения добычи природного сырья, внося тем самым вклад в защиту окружающей среды.

Библиографический список

1. **Pyrikov, A.** Certain aspects in the use of refractory materials and their waste products in industry / A. Pyrikov, S. Vil'danov, A. Likhodievskii // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2010. — Vol. 51, № 2. — P. 126.
2. **Manfredini, T.** The recycling of ceramic sludges in the production process: An option for ceramic tile factories to reach zero pollution / T. Manfredini [et al.] // *Environmental Technology*. — 1991. — Vol. 12, № 10. — P. 927.
3. **Escardino, A.** Utilizing the used catalyst from refinery fcc units as a substitute for kaolin in formulating ceramic frits / A. Escardino, J. L. Amoros, A. Moreno, E. Sanchez // *Waste Management & research*. — 1995. — Vol. 13, № 5. — P. 569.
4. **Dondi, M.** Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles / M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo [et al.] // *Waste Management*. — 2009. — Vol. 29, № 6. — P. 1945.
5. **Loryuenyong, V.** Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks / V. Loryuenyong, T. Panyachai, K. Kaewsimork [et al.] // *Waste Management*. — 2009. — Vol. 29, № 10. — P. 2717.
6. **Segadães, A. M.** Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes / A. M. Segadães // *Advances in Applied Ceramics*. — 2006. — Vol. 105, № 1. — P. 46.
7. **Raupp-Pereira, F.** Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products / F. Raupp-Pereira, D. Hotza, A. M. Segadães, [et al.] // *Ceramics International*. — 2006. — Vol. 32, № 2. — P. 173.
8. **Menezes, R. R.** Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments / R. R. Menezes [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28, № 16. — P. 3027.
9. **Junkes, J. A.** Ceramic Tile Formulations from Industrial Waste / J. A. Junkes, M. A. Carvalho, A. M. Segadães [et al.] // *Interceram*. — 2011. — Vol. 60, № 1. — P. 36.
10. **Cheng, T. W.** A study of synthetic forsterite refractory materials using waste serpentine cutting / T. W. Cheng, Y. C. Ding, J. P. Chiu // *Minerals Engineering*. — 2002. — Vol. 15, № 4. — P. 271.
11. **Ribeiro, M. J.** Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies / M. J. Ribeiro, D. U. Tulyaganov, J. M. Ferreira [et al.] // *Ceramics International*. — 2002. — Vol. 28, № 3. — P. 319.
12. **Conejo, A. N.** Recycling MgO–C refractory in electric arc furnaces / A. N. Conejo, R. G. Lule, F. Lopéz [et al.] //

* * *

Авторы признательны за финансовую поддержку, полученную от Бразильского исследовательского агентства (Brazilian Research Agency CAPES — Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) в виде гранта Ph. D. grant (M. Dal Bó).

- Resources, Conservation and Recycling*. — 2006. — Vol. 49, № 1. — P. 14.
13. **Arianpour, F.** Characterization, microstructure and corrosion behavior of magnesia refractories produced from recycled refractory aggregates / F. Arianpour, F. Kazemi, F. G. Fard // *Minerals Engineering*. — 2010. — Vol. 23, № 3. — P. 273.
14. **Valenza, F.** Sintering of waste of superalloy casting investment shells as a fine aggregate for refractory tiles / F. Valenza [et al.] // *Ceramics International*. — 2010. — Vol. 36, № 2. — P. 459.
15. **Sutcu, M.** Production of anorthite refractory insulating firebrick from mixtures of clay and recycled paper waste with sawdust addition / M. Sutcu, S. Akkurt, A. Bayram [et al.] // *Ceramics International*. — 2012. — Vol. 38, № 2. — P. 1033.
16. **Bragança, S.** Use of mineral coal ashes in insulating refractory brick / S. Bragança, A. Zimmer, C. Bergmann // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2008. — Vol. 49, № 4. — P. 320.
17. **Correia, S. L.** Effect of quartz sand replacement by agate rejects in triaxial porcelain / S. L. Correia, G. Dienstmann, M. V. Folgueras [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. — 2009. — Vol. 163, № 1. — P. 315.
18. **Hojamberdiev, M.** Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles / M. Hojamberdiev, A. Eminov, Y. Xu // *Ceramics International*. — 2011. — Vol. 37, № 3. — P. 871.
19. **Raimondo, M.** Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles / M. Raimondo [et al.] // *Ceramics International*. — 2007. — Vol. 33, № 4. — P. 615.
20. **Lazić, Ž. R.** Design of experiments in chemical engineering: a practical guide / Ž. R. Lazić. — John Wiley & Sons, 2006.
21. **Luz, A. P.** Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures / A. P. Luz, S. Ribeiro // *Ceramics International*. — 2007. — Vol. 33, № 5. — P. 761.
22. **Nardi, J. V.** Enhancing the properties of ceramic products through mixture design and response surface analysis / J. V. Nardi, W. Acchar, D. Hotza // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 24, № 2. — P. 375.
23. **Correia, S. L.** Using statistical techniques to model the flexural strength of dried triaxial ceramic bodies /

S. L. Correia, K. A. S. Curto, D. Hotza [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 9. — P. 2813.

24. **Neto, B. d. B.** Planejamento e otimização de experimentos / B. d. B. Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns ; 2ª, Ed. — Unicamp, Campinas — Sro Paulo, 2001.

25. **Bilek, V.** Materiais refratarios para fornos industriais / V. Bilek. — Tupy : Joinville, 1978.

26. ABNT, in Annex C: Ceramic Tiles — Specifications and Test Methods (Brazilian Association for Technical Standards — ABNT, 1997).

27. **ISO**, in Method for determination of water absorption (British Standards Institution — BSI, 1997).

28. **Çelik, H.** Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry / H. Çelik // Applied Clay Science. — 2010. — Vol. 50, № 2. — P. 245.

29. **Barzegar, A. R.** Tensile strength of dry, remoulded soils as affected by properties of the clay fraction /

A. R. Barzegar, J. M. Oades, P. Rengasamy [et al.] // Geoderma. — 1995. — Vol. 65, № 1–2. — P. 93.

30. **Monteiro, S. N.** Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil / S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira // Applied Clay Science. — 2004. — Vol. 27, № 3/4. — P. 229.

31. **Rahaman, M.** / M. Rahaman // Ceramic Processing and Sintering. — 2003. — Vol. 2. — Basel : Marcel Dekker Inc. (New York).

32. **Correia, S. L.** Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water absorption of triaxial ceramic bodies using experiments design / S. L. Correia, D. Hotza, A. M. Segadães // Ceramics International. — 2004. — Vol. 30, № 6. — P. 917. ■

Получено 15.12.12

© Пер. **И. Г. Очагова**

(ОАО «Черметинформация»), 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ТЕРМООБРАБОТКА

Седьмая международная специализированная выставка

Единственная в России
выставка термического
оборудования и технологий

10 - 12 сентября 2013

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 5

11 сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

- ▶ Промышленные печи: муфельные, вакуумные, плавильные, шахтные, камерные, электропечи
- ▶ Индукционный нагрев: ТВЧ продукция, индукционные печи
- ▶ Оборудование для химико-термической обработки: азотирования, цементации и т.д.
- ▶ Закалочное оборудование, масла и среды
- ▶ Лабораторные печи, сушильные шкафы

- ▶ Оснастка для термического оборудования
- ▶ Размерная и поверхностная обработка: формообразование, напыление
- ▶ Автоматизация термообработки, системы управления, контроль качества, теплотехнические измерения
- ▶ Энергосберегающие технологии термических производств



ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ И ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ - Специальный раздел в рамках выставки

▶ Магнезиальные	▶ Циркониевые	▶ Корундографитовые	▶ Алумосиликатные	▶ Бескислородные
▶ Корундовые	▶ Кремнезёмистые	▶ Окисные	▶ Карбидкремниевые	

Информационная поддержка:




















Организатор: **ООО «Выставочная компания «Мир-Экспо»** | Россия, 115533, Москва, проспект Андропова, 22

Тел./факс: 8 499 618 05 65, 8 499 618 36 83 | info@htexporus.ru | www.htexporus.ru

Инновационные технологии получения керамики

Д. Т. Н. А. Д. Шляпин¹, К. Т. Н. А. Ю. Омаров¹,
К. Т. Н. В. П. Тарасовский², Ю. Г. Трифонов¹

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет», Москва, Россия

² ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка Московской обл., Россия

УДК 666.762.1-492.2.017:620.186

ИЗУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Представлены результаты петрографического анализа порошков оксида алюминия, полученных химическим диспергированием алюминиево-магниевого сплава, в которых содержание магния 6 и 12 мас. %. Порошки отмывали путем вакуумной фильтрации и высушивали при 60–80 °С. Термообработку проводили при 1400 °С с выдержкой 1 ч. Также был проведен сравнительный анализ полученных результатов, описаны особенности фазового состава и структуры материала.

Ключевые слова: оксид алюминия, вакуумная фильтрация, сушка, термообработка, петрографический анализ, структура, фазовый состав.

Стремление к созданию новых керамических материалов, обладающих улучшенными свойствами, привело в последние десятилетия к быстрому росту научного, промышленного, а также коммерческого интереса к ультрадисперсным порошкам. В связи с этим актуально изучение порошков оксида алюминия, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов.

ПОДГОТОВКА ПРОБ ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Химическое диспергирование Al–Mg сплава осуществляли путем его обработки 20 %-ным водным раствором едкого натра [1]. Процесс диспергирования проводили в емкости из термостойкого и химически стойкого стекла при непрерывном теплоотводе (с помощью водяной бани) и перемешивании:

$\text{Al-Mg} + \text{NaOH} \rightarrow \text{осадок}.$

Полученный из маточного раствора осадок фильтровали и многократно отмывали дистиллированной водой путем вакуумной фильтрации с использованием воронки Бюхнера и колбы Бунзе-

на. Объем воды, затрачиваемой на каждую отмывку, составлял 1 л. Изменение показателя pH среды (осадка в виде суспензии) после каждой отмывки определяли с помощью pH-метра HI 98108 фирмы «Hanna instruments» (Германия). Точность измерения прибора $\pm 0,1$ единицы pH. Полученные результаты приведены табл. 1.

Термообработку осадка проводили на воздухе при 1400 °С в течение 1 ч. Температурно-временные параметры термообработки устанавливали экспериментально. При выбранной температуре переход гидроксидных составляющих осадка в их высокотемпературные оксидные модификации достигался полностью [2].

ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ИСХОДНЫХ ПРОБ ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Методом иммерсионных препаратов анализировали пробы, указанные в табл. 2. Характеристики основных кристаллических фаз [3], зафиксированных в пробах, приведены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что основными фазами,

Таблица 1. Значения показателя pH среды для осадка — продукта химического диспергирования Al–Mg сплава

Содержание Mg в сплаве, мас. %	Показатель pH среды после n-кратной отмывки осадка (n = 0÷10)										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	13,1	12,9	12,7	12,5	12,0	11,5	10,2	8,3	8,1	7,9	7,7
12	13,1	13,0	12,8	12,3	11,2	10,9	10,6	10,3	10,2	10,1	10,0

входящими в состав осадков, являются гиббсит и байерит. После термообработки этих осадков на воздухе (1400 °С, 1 ч) доминирующими фазами становятся гексагональный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и благородная алюмомагнезиальная шпинель Al_2MgO_4 , кристаллизующаяся в кубической сингонии.

Примечательно также, что условия проведения химического диспергирования Al–Mg сплавов позволяют получать осадки, состоящие из субмикронных частиц размерами 400–700 нм. При этом используемые температурно-временные параметры термообработки осадков, обеспечивают сохранение в их составе мелких кристаллов размерами 0,5–4,0 мкм. Этот аспект является важным для достижения высокой прочности материалов с высокоразвитым поровым пространством вследствие эффекта «зонального уплотнения» при спекании. Петрографическим исследованием выявлены особенности фазового состава и структуры проб 1–4.

ОСАДКИ ПОСЛЕ СУШКИ НА ВОЗДУХЕ (ПРОБЫ 1 И 2)

Проба 1. Основная фаза — байерит с явно выраженной кристаллизацией ($N_p = 1,583$). Форма кристаллов — чешуйчатая, размеры чешуек от 0,5 до 0,7 мкм. Чешуйки объединены в изометричные пористые сферолиты размерами 15–25 мкм. По границам чешуек в агломератах расположен твердый раствор замещения Mg^{2+} в $\text{Al}(\text{OH})_3$ с показателем преломления $N_p < 1,534$. Распределение этой фазы между чешуйками байерита — однородное. Примесной фазы NaAlO_2 не наблюдается.

Проба 2. Частицы, входящие в состав осадка, имеют слоистое строение: в центре — непрореагировавший со щелочью алюминиевый сплав (20–25 %), представляющий собой ядро (10–12 мкм), покрытое тонким слоем (1,5–6,0 мкм) аморфного бёмита (12–15 %). Поверх указанной аморфной фазы располагается слой (20–60 мкм) гидроксида алюминия в форме байерита (40–50 %).

Габитус кристаллов байерита строго изометричный с прямыми кристаллографическими гранями. Это 6–8-угольные кристаллы размерами 0,4–0,5 мкм. По границам прямых граней байерита адсорбируется аморфная гидратная фаза благородной шпинели $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (10–18 %).

Зафиксировано наличие примесной фазы NaAlO_2 (4 %), которая состоит из кристаллов короткопризматической формы шириной 4–8 и длиной 8–12 мкм.

Анализ данных, полученных при изучении проб 1–2, показывает, что основной кристаллической формой гидроксида алюминия, образующегося при химическом диспергировании алюминиево-магниевого сплава, является байерит. Зафиксировано образование в составе осадков сложных гидроксидов, включающих ионы магния и алюминия, являющихся промежуточной формой благородной шпинели, синтезируемой при последующей высокотемпературной термообработке. Кроме того, в составе осадков наблюдается алюминат натрия в качестве примесной фазы, сохраняемой в результате их неполной отмывки. Такие «следы» примесной фазы очень сложно удалить путем отмывки дистиллированной водой вследствие высокой удельной поверхности осадка и его повышенной адсорбционной способности.

Отмечено формирование специфической слоистой структуры частиц осадка при значительном содержании магния (12 %) в исходном сплаве: в центре — ядро не прореагировавшего со щелочью алюминиевого сплава, поверх ядра слой аморфного бёмита, далее слой байерита. По-видимому, образование такой структуры связано со значительной степенью неравновесности процесса образования продуктов реакции диспергирования (величина изобарно-изотермического потенциала Гиббса – Гельмгольца $\Delta G \ll 0$) и его чрезвычайно высокой скоростью. В этом случае система стремится к равновесию ($\Delta G = 0$) за счет сокращения протяженности межфазной границы

Таблица 2. Пробы для анализа методом иммерсионных препаратов

Проба (осадок)	Содержание Mg в сплаве	Термообработка	Температура термообработки, °С	Выдержка, ч
1	6	Сушка	60–80	—
2	12	»	60–80	—
3	6	Обжиг	1400	1
4	12	»	1400	1

Таблица 3. Характеристика кристаллических фаз в пробах, полученных химико-термической обработкой Al–Mg сплавов

Проба (осадок)	Доминирующие кристаллические фазы	Сингония	Габитус кристаллов	Показатель преломления N_p	Размер кристаллов, мкм
1	Байерит	Не установлена	Чешуйки	1,583	0,5–0,7
2	»	»	Изометричные 6–8-угольные кристаллы	1,583	0,4–0,5
3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	Чешуйки	1,767	0,5±0,1
4	Твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	Кубическая	Кубические кристаллы	1,734	<1,0
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	Многогранники (4–12 граней)	1,767	0,8–1,0
	Al_2MgO_4	Кубическая	Квадраты	1,718	1,0–3,5

взаимодействующих компонентов (твердое – жидкость, т. е. сплав Al–Mg – водный раствор щелочи) путем «захлопывания» твердого реагента в слоистую оболочку – микрокапсулу. При этом аморфизация поверхности алюминий-магниевого ядра также является следствием высокой скорости протекающей химической реакции, в результате чего кристаллизация бёмита не успевает произойти.

ОСАДКИ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ВОЗДУХЕ ПРИ 1400 °С С ВЫДЕРЖКОЙ 1 ч (ПРОБЫ 3 И 4)

Проба 3. Основная кристаллическая фаза (85–88 %) — α -Al₂O₃ гексагональной сингонии ($N_p = 1,767$, межплоскостные расстояния $h, k, l = 2,08$). Кристаллы α -Al₂O₃ имеют чешуйчатую форму, им присуще весьма узкое распределение по размерам — $0,5 \pm 0,1$ мкм (монофракция кристаллических частиц). Такие чешуйчатые кристаллы объединены в сферолиты, имеющие структуру типа «капуста», размерами 50–80 мкм.

По краям кристаллов α -Al₂O₃ наблюдается фаза твердого раствора Al₂O₃–MgO ($N_p = 1,734$) в виде непрерывных прослоек. Ее количество 12–15 %, размеры кристаллов, ее образующих, 0,5–1,0 мкм.

Проба 4. В пробе наблюдаются две доминирующие кристаллические фазы: α -Al₂O₃ (80 %) и благородная шпинель Al₂MgO₄ (20 %). Фазы присутствуют в виде механической смеси — между кристаллами этих фаз отсутствует срачивание. Кристаллы шпинели имеют идиоморфную структуру и представлены квадратами, размеры которых колеблются в пределах 1,0–3,5 мкм. Фаза α -Al₂O₃ кристаллизуется в виде многогранников с числом граней от 4 до 12. Размер таких кристаллов укладывается в интервале 0,8–1,0 мкм. Кроме того, наблюдаются включения металлического сплава размерами до 2 мкм в количестве 1,0–1,5 % (сверх 100 %), покрытые плотной оболочкой α -Al₂O₃ толщиной менее 1 мкм. Такие включения непрозрачны для проходящего света и имеют характерный металлический блеск.

Анализ данных, полученных при изучении проб 3–4, показывает, что основными кристаллическими фазами являются α -Al₂O₃ и благородная шпинель Al₂MgO₄. Это свидетельствует о завершении перехода γ -модификации оксида алюминия в высокотемпературную α -модификацию, а также гидратных форм шпинели в благородную шпинель при выбранном режиме термообработки.

При содержании в исходном сплаве 6 % Mg возможно образование монофракции субмикронных кристаллов α -Al₂O₃ ($0,5 \pm 0,1$ мкм). Это связано с более эффективным ростом кристаллов α -Al₂O₃ по сравнению со шпинельной фазой, распределенной по его граням. При этом очевидно, что большее содержание шпинельной фазы по граням кристаллов в большей мере понижает их поверхностную энергию, нивелируя движущую

силу процесса миграции границ вследствие рекристаллизации.

Замечено также, что субмикронные кристаллы α -Al₂O₃ объединяются в агломераты вследствие действия между ними дисперсионных сил, кристаллы α -Al₂O₃ с размерами более 1 мкм представляют собой самостоятельные частицы.

Для пробы, полученной из исходного алюминиевого сплава с большим содержанием магния (12 %), характерно наличие механической смеси кристаллических фаз: α -Al₂O₃ и Al₂MgO₄. При этом внутри плотных оболочек из кристаллов α -Al₂O₃ сохраняются включения алюминиевого сплава. В этом случае аморфная гидратная фаза благородной шпинели, адсорбированная по поверхности слоя байерита, кристаллизуется в кубическую модификацию благородной шпинели, а слои аморфного бёмита и байерита кристаллизуются в гексагональную модификацию α -Al₂O₃. Температурные коэффициенты линейного расширения этих фаз различны, что приводит к возникновению напряжений и отрыву по границам их раздела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Петрографическое исследование показало, что основными кристаллическими формами гидроксида алюминия, образующимися при химическом диспергировании Al–Mg-сплавов, является байерит. Зафиксировано образование сложных гидроксидов, включающих ионы Mg²⁺ и Al³⁺, являющихся промежуточной фазой благородной шпинели Al₂MgO₄, синтезируемой при последующей высокотемпературной обработке. Следует отметить, что включения алюминиевого сплава сохраняются внутри оболочек фазы α -Al₂O₃ (при температуре эксперимента) благодаря их малой газопроницаемости и пассивации поверхности включений оксидными пленками.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 16.552.11.7082) на оборудовании Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении».

Библиографический список

1. **Ген, М. Я.** Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структуры / М. Я. Ген, И. В. Платэ, Н. И. Стоенко [и др.] // Физико-химия ультрадисперсных систем. — М. : Наука, 1987. — С. 151–157.
2. **Тресвятский, С. Г.** Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов / С. Г. Тресвятский, А. М. Черепанов. — М. : Metallurgizdat, 1957. — 250 с.
3. **Некрасов, Б. В.** Основы общей химии. Т. 2 / Б. В. Некрасов. — М. : Химия, 1973. — 688 с. ■

Получено 22.01.13

© А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, В. П. Тарасовский,
Ю. Г. Трифионов, 2013 г.

УДК 533.6:628.511

СПОСОБЫ И СРЕДСТВА СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОСТИ АСПИРАЦИОННЫХ СИСТЕМ ПРИ ПЕРЕГРУЗКЕ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены теоретические предпосылки для снижения энергоемкости аспирационных систем. Разработана классификация способов и средств минимизации расходов воздуха, поступающего в аспирационные укрытия через неплотности, и снижения объемов воздуха, поступающего в укрытие по загрузочному желобу.

Ключевые слова: аспирационное укрытие, перегрузка сыпучих материалов, снижение энергоемкости аспирационных систем.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современного общества в направлении безграничного обогащения, особенно в так называемых развивающихся странах мира, сопровождается интенсивным ростом потребления невозобновляемых энергоресурсов и обработки минерального сырья, а также значительными темпами загрязнения окружающей среды. Еще в середине прошлого века в Бюраканской обсерватории на международном конгрессе по связям с внеземными цивилизациями возникла необходимость рассмотреть смежные вопросы существования цивилизаций и причины их гибели. Ранжируя эти причины, научное сообщество поставило загрязнение окружающей среды на второе место после термоядерной катастрофы. Сегодня мы являемся свидетелями критического состояния самосохранения природы и ее венца — человека.

Вот уже 100 лет системы аспирации, как наиболее эффективные средства локализации пылевых выделений и очистки воздуха от пыли, служат надежным техническим приемом защиты атмосферы производственных помещений и промышленных площадок предприятий от пылевых загрязнений при механической переработке и транспортировании сыпучих материалов. На многих предприятиях по производству строительных материалов (производство цемента, извести, стеновых материалов) и огнеупоров в черной и цветной металлургии (дробильно-сортировочные и обогатительные фабрики железных руд, агломерационные и окомковательные фабрики, доменные цехи) суммарная мощность систем аспирации сопоставима с мощностью технологического оборудования. Тем не менее их мощность можно существенно снизить путем квалифицированного

проектирования элементов аспирационных установок, и прежде всего грамотного выбора оптимальной производительности местных отсосов, рациональных конструкций и схем их размещения.

Основными потребителями электроэнергии в системах аспирации являются тягодутьевые средства (вентиляторы, дымососы). Требуемую мощность N , кВт, потребляемую электродвигателями этих тягодутьевых средств, определяют по формуле

$$N = \frac{Q_a \Delta P_c}{1000 \eta_v \eta_n}, \quad (1)$$

где Q_a — общий расход воздуха, удаляемого вентилятором (производительность аспирационной установки), $\text{м}^3/\text{с}$; ΔP_c — сопротивление аспирационной сети главной магистрали (воздуховодов, пылеуловителей, выбросной трубы), Па; η_v, η_n — КПД вентилятора и передачи. Формула (1) наглядно демонстрирует направления энергосбережения аспирации: минимизация объемов аспирации, минимизация потерь давления в элементах аспирационной сети, повышение КПД вентилятора.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СНИЖЕНИЯ ОБЪЕМОВ АСПИРАЦИИ

Рассмотрим приемы (способы и средства) уменьшения требуемых объемов аспирации для случая классической перегрузки сыпучего материала с верхнего конвейера на нижний. Составим воздушный баланс для двух аспирируемых укрытий: укрытия приводного барабана верхнего конвейера и укрытия места загрузки нижнего укрытия. Будем полагать, что по призматическому желобу перегружается нагретый сыпучий материал (рис. 1).

В результате динамического взаимодействия (за счет аэродинамических сил падающих частиц и воздуха) в желобе возникает направленное движение эжектируемого воздуха. Предположим, что движение происходит по схеме прямотока (сверху вниз) и его массовый расход обозначим G_g , кг/с. В результате межкомпонентного теплообмена в желобе возникает направленный вверх тепловой напор p_t , Па, который препятствует эжекции воздуха (за счет уменьшения эжекционного давления p_e , Па, направленного вниз). Из аспирируемых укрытий при работе вентилятора осуществляется удаление воздуха в количестве G_{a1} , кг/с, и G_{a2} , кг/с, и в них поддерживаются нормируемые разрежения p_1 , Па, и p_2 , Па, за счет которых происходит подсос воздуха через неплотности укрытий в количестве G_{n1} , кг/с, для верхнего укрытия и G_{n2} , кг/с, для нижнего. При такой схеме движения воздуха на основании закона сохранения массы (предполагая, что межкомпонентный массообмен отсутствует) можно записать

$$G_{a1} = G_{n1} - G_g; G_{a2} = G_{n2} + G_g, \quad (2)$$

откуда получается очевидное равенство

$$G_{a1} + G_{a2} = G_{n1} + G_{n2}. \quad (3)$$

Суммарный расход удаляемого из укрытий воздуха равен сумме расходов воздуха, поступающего через неплотности укрытий. Этот факт повышает значимость влияния герметизации аспирированных укрытий (кожухов оборудования) на минимизацию объемов аспирации. Кроме того, в силу первого равенства (2) может оказаться, что $G_{a1} < 0$. Это может произойти при $G_g > G_{n1}$, т. е. когда расход эжектируемого воздуха будет выше расхода воздуха, поступающего в укрытие через неплотности при нормируемом разрежении в укрытии p_1 . При таком результате устройство верхнего отсоса не предусматривается, а разрежение в этом укрытии будет выше нормируемого за счет перетока воздуха по желобу в нижнее укрытие. Таким образом, путем анализа решений системы уравнений воздушного баланса не только минимизируются объемы аспирации, но и выбираются расчетным путем рациональные схемы размещения местных отсосов.

Для замыкания системы уравнений (2) запишем используемое в расчетной практике соотношение для расхода воздуха, поступающего в укрытия через неплотности:

$$G_n = S_n \sqrt{\frac{2p_n \rho_0}{\zeta_n}}, \quad (4)$$

где S_n — площадь неплотностей укрытия, м²; p_n — разрежение, поддерживаемое в укрытии, Па; ζ_n — коэффициент местных сопротивлений (к.м.с.) неплотностей; ρ_0 — плотность окружающей среды, кг/м³.

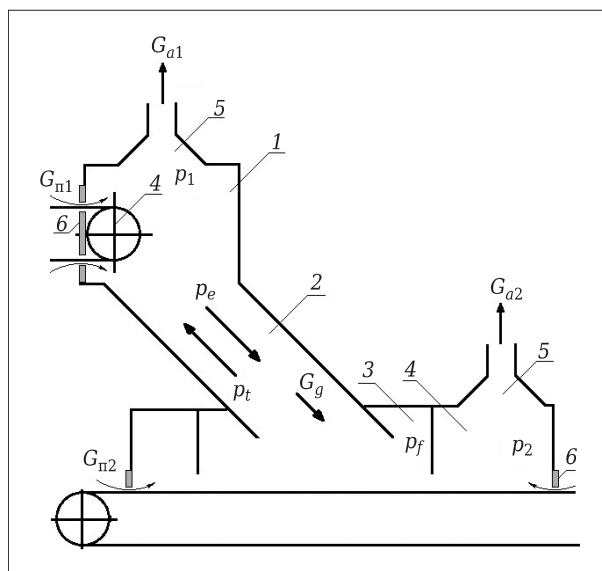


Рис. 1. Схема воздушного баланса аспирированных укрытий перегрузки сыпучего материала: 1 — укрытие приводного барабана верхнего конвейера; 2 — перегрузочный желоб; 3 — внутренняя камера (формкамера) нижнего укрытия; 4 — укрытие места загрузки нижнего конвейера; 5 — аспирирующие патрубки; 6 — уплотнения укрытий; p_f — давление в формкамере

Величины S_n и p_n в практике проектирования нормируются в зависимости от вида технологического оборудования, конструкции укрытия, вида перерабатываемого (транспортируемого) материала.

Механизм перетекания воздуха по желобу намного сложнее движения воздушного потока через простейшие отверстия неплотностей. В практике проектирования получило распространение использование коэффициента эжекции $\phi = u_2 / v_k$, где u_2 — средняя скорость эжектируемого воздуха в желобе, м/с; v_k — скорость падения частиц при выходе из желоба, м/с. Массовый расход G_g , кг/с, при этом будет иметь вид

$$G_g = \phi v_k S_g \rho, \quad (5)$$

где S_g — площадь поперечного сечения желоба, м²; ρ — плотность воздуха в желобе, кг/м³.

Для случая равноускоренного потока частиц в желобе коэффициент эжекции вычисляют из критериального уравнения

$$\phi|\phi| = Eu + \frac{Bu}{3} [1 - \phi]^3 - |n - \phi|^3, \quad (6)$$

где Eu — число Эйлера; Bu — число Бутакова — Нейкова, характеризующее величину эжекционного давления равноускоренным потоком частиц со средним эквивалентным диаметром d_e , м; n — отношение скоростей частиц в начале и конце желоба;

$$Bu = \frac{1.5 \psi G_m v_k}{d_e \rho_m S_g g \sum \zeta} \quad (7)$$

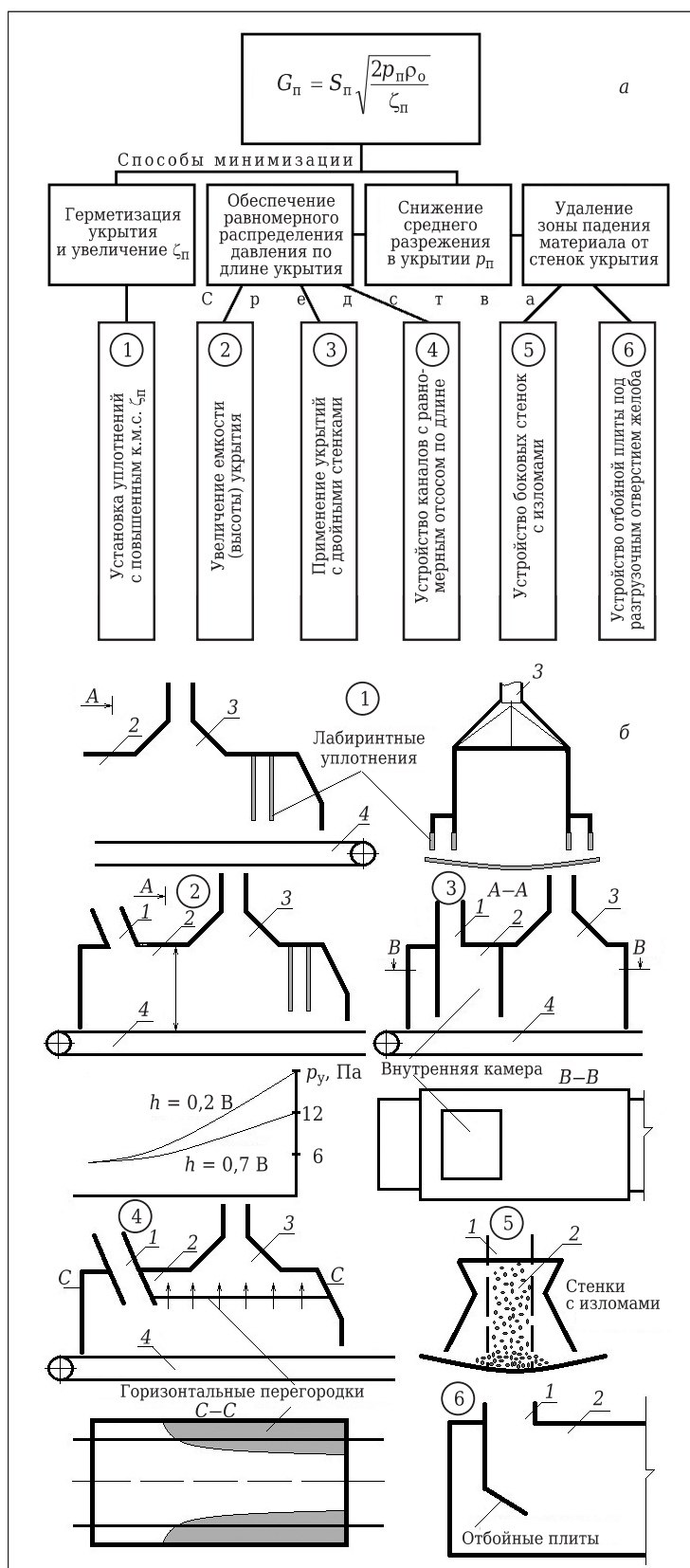


Рис. 2. Классификация способов и средств минимизации расходов воздуха G_p , поступающего в нижнее укрытие через неплотности (а), и схемы технических средств ①–⑥ снижения G_p (б) для нижнего укрытия (места загрузки нижнего конвейера): 1 — перегрузочные желоба; 2 — аспирационные укрытия; 3 — аспирационные патрубки; 4 — ленточные конвейеры

ψ — коэффициент лобового сопротивления частиц (следует иметь в виду, что $\psi = f(G_m, v_k, d_e)$); G_m — расход сыпучего материала, кг/с; ρ_m — плотность частиц сыпучего материала, кг/м³; g — ускорение силы тяжести, м/с²; $\sum \zeta$ — сумма к.м.с. желоба; Eu — число Эйлера, характеризующее влияние на расход эжектируемого воздуха разрежений в укрытиях и величину теплового напора:

$$Eu = \frac{p_{n2} - p_{n1} - p_t}{\sum \zeta \frac{v_k^2}{2} \rho} \quad (8)$$

СПОСОБЫ И СРЕДСТВА МИНИМИЗАЦИИ ОБЪЕМОВ АСПИРАЦИИ

Для наглядности классификационных схем минимизации объемов аспирации рассмотрим отдельно способы и средства минимизации расхода воздуха G_p , поступающего через неплотности [1 – 10] (рис. 2), и расхода воздуха G_g , поступающего в укрытие по желобу (рис. 3).

Герметизация укрытий, как правило, осуществляется с помощью гибких полос из бывшей в употреблении конвейерной ленты путем максимально возможного перекрытия отверстий (главным образом в местах примыкания движущихся лент конвейера к неподвижным стенкам укрытия). Причем важно не только максимальное перекрытие этих неплотностей, но и устройство уплотнений с повышенным аэродинамическим сопротивлением, например с помощью двойных фартуков, экранов или лабиринтных уплотнений (см. рис. 2, б, схема 1).

Вторым важным направлением снижения G_p является уменьшение среднего разрежения в укрытии путем обеспечения равномерного распределения разрежения p_y по длине укрытия. Это можно обеспечить, во-первых, с помощью увеличения емкости укрытия (высоты h ; уже при высоте $h = 0,7B$, где B — ширина ленты конвейера, разрежение заметно выравнивается, см. графики на рис. 2, б, схема 2); во-вторых, устройством укрытия с внутренней камерой (рис. 2, б, схема 3), вертикальные стенки которой увеличивают аэродинамическое сопротивление движению эжектируемого воздуха, что не только выравнивает разрежение по длине наружной камеры, но и снижает расход G_g

(рис. 2, б, схема 3); в-третьих, размещением в полости укрытия двух горизонтальных профилированных перегородок, образующих переменную щель для обеспечения равномерного отсоса эжектируемого воздуха из нижней полости укрытия (рис. 2, б, схема 4).

Выравнивая разрежение по длине укрытия, можно снизить нормируемую (среднюю по длине) величину разрежения p_n . Так, для обычного укрытия (с одинарными стенками) $p_n = 10 \div 12$ Па, а для укрытия с двумя камерами $p_n = 6$ Па, т. е. в 1,5 раза меньше. Важным фактором снижения нормируемого разрежения является увеличение удаленности возможных отверстий (в местах сопряжения стенок укрытия и движущейся ленты конвейера) от зоны падения перегружаемого материала, что дает возможность также исключить вынос пылевых частиц воздухом за счет компрессии в момент укладки падающих частиц материала на ленту конвейера. Удаление зоны падения частиц от возможного сосредоточения неплотностей можно осуществить устройством продольных стенок с изломом или предусмотрев отбойные плиты или карманы в башмаке желоба (см. рис. 2, б, схемы 5 и 6). В последнем случае предотвращается абразивный износ конвейерной ленты.

Минимизация объемов эжектируемого воздуха G_g осуществляется в следующих направлениях (см. рис. 3, а):

- снижение скорости падения частиц сыпучего материала, что приводит к уменьшению сил межкомпонентного взаимодействия;

- увеличение аэродинамического сопротивления по пути движения эжектируемого воздуха к аспирационному патрубку, что снижает величину чисел Eu и Bu и в конечном итоге уменьшает коэффициент эжекции;

- организация замкнутой циркуляции (рецикла) воздуха путем устройства байпасных камер, что снижает объем эжектируемого воздуха, поступающего в аспирационный патрубок.

Реализация этих способов осуществляется следующими техническими средствами.

1. Снижением скорости падения частиц, которое можно осуществить: устройством наклонных желобов (см. рис. 3, б, схема 1), при этом возрастают

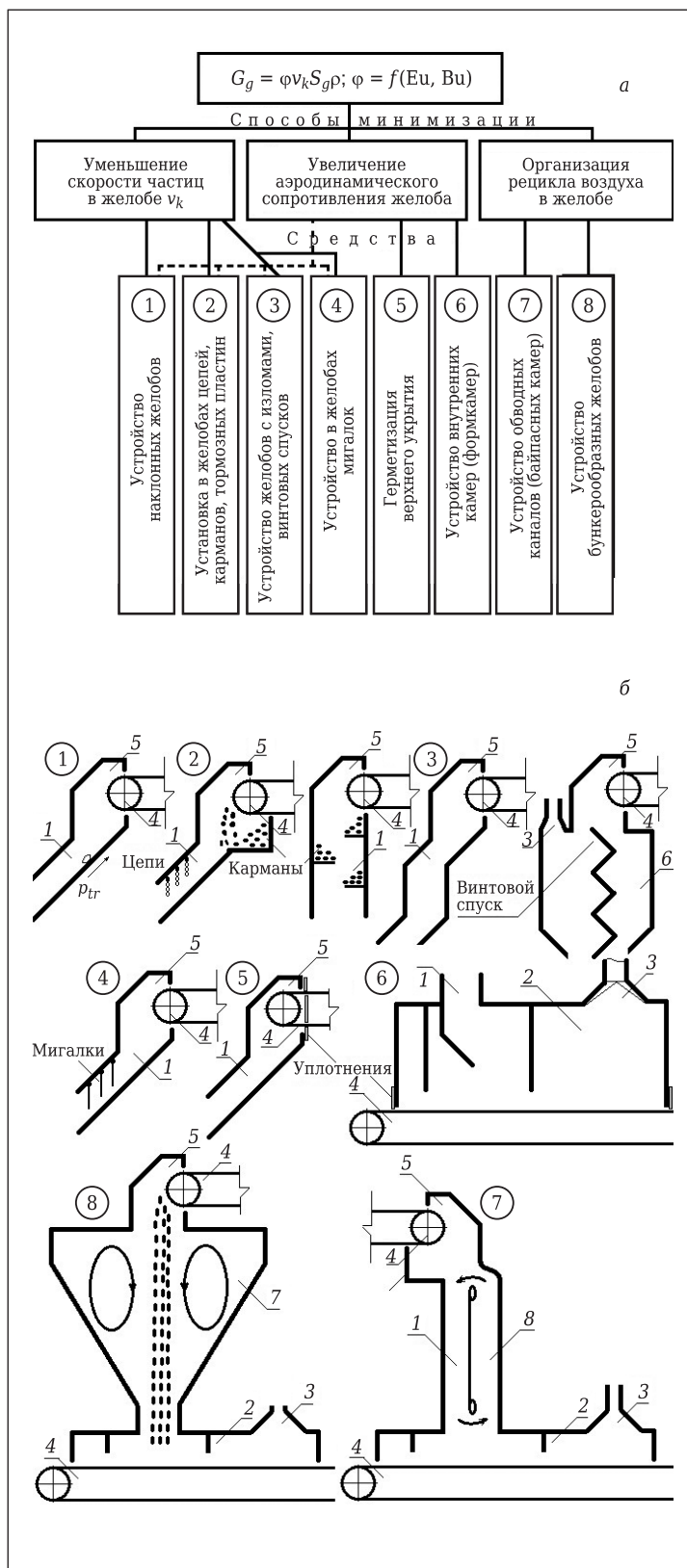


Рис. 3. Классификация способов и средств минимизации расхода воздуха G_g , поступающего в нижнее укрытие по желобу (а), и схемы технических средств ①–⑧ снижения G_g (б) для нижнего укрытия: 1 — перегрузочные желоба; 2 — аспирационные укрытия; 3 — аспирационные воронки; 4 — ленточные конвейеры; 5 — укрытие приводного барабана верхнего конвейера; 6 — бункер; 7 — бункерообразный желоб; 8 — байпасная камера

силы трения p_{tr} частиц о наклонное днище желоба; установкой (подвеской) цепных гирлянд или карманов (см. рис. 3, б, схема 2), мигалок (см. рис. 3, б, схема 4), а также устройством желоба с изломами и винтовых спусков (см. рис. 3, б, схема 3). Эти устройства не только снижают скорость падения частиц за счет интенсификации сил трения, но и увеличивают аэродинамическое сопротивление движению эжектируемого воздуха, т. е. имеют двойное назначение. Кроме того, увеличение суммы к.м.с. и, как следствие, уменьшение чисел Eu и Bu вызывают специальные устройства, герметизирующие верхнее укрытие (см. рис. 3, б, схема 5), что способствует увеличению сопротивления входу воздуха ζ_w через оставшиеся отверстия $f_{п.о}$ в силу известного соотношения

$$\zeta_w = 2A \left(\frac{S_g}{f_{п.о}} \right)^2, \quad (9)$$

а также устройство внутренних камер (формкамер) в нижнем укрытии (см. рис. 3, б, схема 6), стенки которых увеличивают аэродинамическое сопротивление выхода воздуха из желоба.

2. Рециркуляцией воздуха путем устройства байпасных камер (см. рис. 3, б, схема 7) либо орга-

низацией специальных камер для естественной рециркуляции в бункерообразных желобах (см. рис. 3, б, схема 8), что обеспечивает заметное снижение объемов эжектируемого воздуха, поступающего в аспирационный патрубок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы направления энергосбережения при эксплуатации систем аспирации. Разработана классификация способов и средств минимизации расходов воздуха, поступающего в аспирационное укрытие через неплотности и по загрузочному желобу. Описанные технические средства и способы снижения энергоемкости аспирационных систем могут быть полезны как для реконструкции существующих систем аспирации, так и для создания новых обеспыливающих систем вентиляции промышленных предприятий при переработке порошковых материалов.

* * *

Работа выполнена по гранту Президента РФ НШ-588.2012.8, РФФИ № 12-08-97500-р центр а и плана стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова.

Библиографический список

1. **Аверкова, О. А.** Численное моделирование воздушных течений на входе в щелевые неплотности аспирационных укрытий / О. А. Аверкова, В. Ю. Зоря, К. И. Логачев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 31–36.
2. **Аверкова, О. А.** Numerical simulation of air currents at the inlet to slot leaks of ventilation shelters / O. A. Averkova, V. Yu. Zorya, I. N. Logachev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 177–182.
3. **Логачев, К. И.** Расчеты щелевых отсосов, экранированных тонкими козырьками / К. И. Логачев, Н. М. Анжеуров // Новые огнеупоры. — 2002. — № 7. — С. 38–41.
4. **Logachev, K. I.** Flow Analysis of Slit-Type Suction Ports Shielded with Slender Visors / K. I. Logachev, N. M. Anzheurov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 145–148.
5. **Анжеуров, Н. М.** Комплекс компьютерных программ для расчета пылевоздушных течений в системах аспирации / Н. М. Анжеуров, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры. — 2008. — № 5. — С. 53–58.
6. **Anzheurov, N. M.** Software for computing dusty air flows in ventilation systems / N. M. Anzheurov, O. A. Averkova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 3. — P. 229–234.
7. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрыва потока на входе в щелевые неплотности аспирационных укрытий / О. А. Аверкова, И. Н. Логачев, К. И. Логачев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 56–60.
8. **Аверкова, О. А.** Моделирование потенциальных течений с неизвестными границами на основе стационарных дискретных вихрей / О. А. Аверкова, И. Н. Логачев,

- К. И. Логачев // Вычислительные методы и программирование. — 2011. — Т. 12, № 2. — С. 213–219.
9. **Аверкова, О. А.** Разработка метода математического моделирования отрывных течений на основе стационарных дискретных вихрей / О. А. Аверкова, И. Н. Логачев, К. И. Логачев // Научные ведомости БелГУ. Серия История. Политология. Информатика. — 2011. — Т. 96, № 1, вып. 17/1. — С. 130–136.
10. **Логачев, И. Н.** Моделирование отрывных течений вблизи всасывающей щели / И. Н. Логачев, К. И. Логачев, В. Ю. Зоря [и др.] // Вычислительные методы и программирование. — 2010. Т. 11, № 1. — С. 43–52.
11. **Логачев, И. Н.** Математическое моделирование отрывных течений при входе в экранированный плоский канал / И. Н. Логачев, К. И. Логачев, О. А. Аверкова // Вычислительные методы и программирование. — 2010. — Т. 11, № 1. — С. 68–77.
12. **Логачев, И. Н.** Математическое моделирование струйного течения воздуха при входе в плоский канал с козырьком и непроницаемым экраном / И. Н. Логачев, К. И. Логачев, О. А. Аверкова // Вычислительные методы и программирование. — 2010. — Т. 11, № 2. — С. 160–167.
13. **Аверкова, О. А.** Компьютерное моделирование вихревых течений в аспирационном укрытии с щелевыми неплотностями / О. А. Аверкова, В. Ю. Зоря, К. И. Логачев // Научные ведомости БелГУ. Серия История. Политология. Экономика. Информатика. — 2010. — Т. 95, № 1, вып. 13/1. — С. 93–100. ■

Получено 16.02.13

© И. Н. Логачев, К. И. Логачев, О. А. Аверкова, 2013 г.

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ И КРЕМНИЯ

Дигонский С. В., Тен В. В.

Патент RU 2439032
МПК C04B35/565

Способ получения огнеупорного материала на основе карбида кремния и кремния, включающий засыпку карбида кремния и кремния в форму из углеродсодержащего материала, придающую засышке конфигурацию изделия, нагрев и термообработку в восстановительной атмосфере и силицирование путем пропитки карбида кремния сначала расплавом, а затем парами кремния, отличается тем, что термообработку ведут при 2300–2500 °С и выше вплоть до температуры кипения кремния в течение 2–3 ч до полного растворения карбида кремния в кремнии. При этом кремний в шихту задается с избытком в соотношении не менее $\text{Si}/\text{SiC} = 3/1$, а содержание кремния в полученном материале находится в пределах от 15 до 50 мас. % при нормальных условиях. Технический результат изобретения — повышение прочности и жаростойкости изделий. Комплекс свойств нового SiC-материала определяет возможные области его применения: для изготовления тигельных материалов, контактирующих с расплавленными металлами; труб сопловых вкладышей высокотемпературных газоструйных аппаратов; турбинных лопаток при эксплуатации в условиях высоких температур и окислительных сред; малоистираемых антифрикционных вращающихся при высоких температурах деталей машин; малоистираемых электрощеток всевозможных электрических машин; различных клапанов, испытывающих периодические ударные нагрузки; высокотемпературных нагревателей, работающих в агрессивных условиях.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»*. — 2012. — № 1. — С. 332.

ОГНЕУПОРНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА

Анциферов В. Н., Порозова С. Е.,
Кульметьева В. Б., Красный Б. Л., Тарасовский В. П.

Патент RU 2440952
МПК C04B35/48

Огнеупорный материал на основе циркона, включающий циркон и оксид иттрия в следующем со-

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

отношении, мас. %: циркон 97,0–99,1, оксид иттрия 0,9–3,0, отличается тем, что циркон содержит оксид алюминия в количестве 1,0–1,2 мас. %. Изобретение позволяет получить огнеупорную керамику на основе циркона, обладающую повышенной плотностью и устойчивостью к термической диссоциации при высоких температурах, и может быть использовано при изготовлении огнеупорных материалов и изделий в металлургии, машиностроении и электротехнической промышленности.

«Бюллетень». — 2012. — № 3. — С. 111.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО БРОНЕМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ И КАРБИДА БОРА И КЕРАМИЧЕСКИЙ БРОНЕМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ И КАРБИДА БОРА

Харченко Е. Ф., Анискович В. А., Ленский В. В.,
Гавриков И. С., Быков В. А.

Патент RU 2440956
МПК C04B35/56, C04B35/573, F41H5/00

1. Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора, при котором формируют шихту из следующих компонентов, мас. ч: зерна α -кристаллов карбида кремния размерами 50–100 мкм 40–60, зерна кристаллов карбида бора размерами ≤ 35 мкм 40–60, смесь бакелитового лака с изопропиловым спиртом 5–20.

Из полученной шихты прессуют заготовку, термообработывают ее до получения пироуглерода, расположенного между зернами карбидов, обжигают заготовку в вакууме при 1450–1900 °С с образованием двух каркасов из реакционно-связанных зерен карбида кремния и расположенных между ними также реакционно-связанных зерен карбида бора. Причем связь зерен карбида кремния осуществляют осаждением β -кристаллов на α -кристаллы карбида кремния до зерна 80–150 мкм с образованием из последних мостиков между зернами карбида кремния, а связь зерен кристаллов карбида бора — осаждением облобок из кремния, боросилицидов и твердого раствора карбида кремния в карбиде бора с образованием мостиков из последних. При этом проводят силицирование заготовки 120–130 мас. ч. металлического кремния на 100 мас. ч. заготовки.

2. Керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора, изготовленный

способом по п.1, включает двухкаркасный композит из реакционно-связанных зерен α -кристаллов карбида кремния размерами 50–100 мкм и реакционно-связанных зерен кристаллов карбида бора размерами ≤ 35 мкм. Реакционные связи каркасов осуществлены взаимодействием компонентов при силицировании:

– для зерен α -кристаллов карбида кремния осаждением β -кристаллов на α -кристаллы карбида кремния до зерна 80–150 мкм с образованием мостиков из β -кристаллов между зернами карбида кремния;

– для зерен кристаллов карбида бора оболочкой из кремния, боросилицидов и твердого раствора карбида кремния в карбиде бора с образованием мостиков из последних, при этом материал получается состоящим из двойного каркаса B_4C-SiC с межзеренной фазой Si.

«Бюллетень». — 2012. — № 3. — С. 112

ОТЛИТОЕ ИЗ РАСПЛАВА ОГНЕУПОРНОЕ ИЗДЕЛИЕ

Нилика Р., Зантовски К.

Патент RU 2440953

МПК C04B35/484, C04B35/657

Изобретение относится к огнеупорным изделиям на основе диоксида циркония, которые могут быть использованы в ваннах стекловаренных печах и в сталелитейной отрасли в качестве стаканов при непрерывной разливке стали, плит для шибберных затворов и изнашивающихся деталей в зонах, подверженных воздействию особо высокой нагрузки. Отлитое из расплава огнеупорное изделие состоит из диоксида циркония, кристаллы которого стабилизированы оксидом магния и окружены по меньшей мере одной содержащей оксид магния кристаллической фазой. На долю содержащих оксид магния кристаллических фаз приходится от 0,5 до 10 мас. % в пересчете на общую массу огнеупорного изделия, на долю оксида магния приходится от 1 до 10 мас. % в пересчете на общую массу огнеупорного изделия. Содержащая оксид магния кристаллическая фаза представляет собой форстерит, энстатит, кордиерит или шпинель. Технический результат — получение изделий, обладающих повышенными коррозионной стойкостью и износостойкостью, в которых отсутствуют усадочные раковины.

«Бюллетень». — 2012. — № 3. — С. 112.

ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗУСАДОЧНОГО, ПОРИСТОГО, ОГНЕУПОРНОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Владимиров В. С., Илюхин М. А., Мойзис Е. С.,
Мойзис С. Е., Рыбаков С. Ю., Лукин Е. С.,
Попова Н. А.

Патент RU 2442761

МПК C04B38/02

Шихта для получения пористого, безусадочного, огнеупорного теплоизоляционного материала, включающая алюминий в качестве вспучивателя, периклаз и электрокорунд в качестве минеральных заполнителей, высокоглиноземистый цемент, модификатор и фосфатное связующее, отличается тем, что в качестве электрокорунда содержит смесь порошков различных марок при фракционном содержании порошков, мас. %: марка F280 со средним размером частиц $d_{ср} = 30\div 40$ мкм 18–25; марка F150 с $d_{ср} = 80\div 100$ мкм 13–15, марка F80 с $d_{ср} = 160\div 200$ мкм 22–25, марка F54 с $d_{ср} = 300\div 400$ мкм 7–10, а также периклаз в виде порошка марки ППТИ-92 непрерывного зернового состава с остатком на сетке 05 не более 15 % и в качестве модификатора — мертель плавленного периклазохромита МПХВ при следующем содержании компонентов, мас. %: алюминий 5,0–5,5, периклаз 15,0–28,0, высокоглиноземистый цемент не более 6,5, мертель плавленного периклазохромита 1,0–2,0, указанный электрокорунд до 100.

Фосфатное связующее вводится в количестве 47–82 % сверх 100. В качестве связующего используют алюмоборофосфат или алюмофосфат, в качестве алюминия — высокодисперсный порошок со сферической формой частиц, их максимальный размер не превышает 50 мкм в диаметре.

Технический результат — снижение до минимума усадки материалов, увеличение предела прочности при сжатии при повышенных температурах применения. Получаемый на базе заявленной шихты материал может использоваться для получения как теплоизоляционного, так и рабочего слоев футеровки высокотепловых агрегатов различного назначения, доменных печей, в производстве легкого, жаростойкого, ячеистого, пористого бетона, а также для замены волокнистых корундовых плиточных материалов, при этом он значительно более дешевый и прочный.

«Бюллетень». — 2012. — № 5. — С. 227.

Обзор подготовлен редакцией журнала
«Новые огнеупоры»



УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ СЕМИНАР-СОВЕЩАНИЕ «ЭТАЛОННЫЕ И РАБОЧИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОФИЗИКИ»

В ОАО НПП «Эталон» (г. Омск) 19–20 марта 2013 г. в 11-й раз состоялся традиционный семинар, цель которого — трансляция практических и научных достижений ОАО НПП «Эталон» в области разработок и применения контактных и бесконтактных средств измерения температуры и других теплофизических величин, метрологического обеспечения измерительных средств.

На протяжении всех 11 лет семинар пользуется высокой популярностью и авторитетом, о чем свидетельствует неизменно большое количество участников с Дальнего Востока (Хабаровский ЦСМ, Владивосток, Новосибирск), Урала, Поволжья и из Центральной России. Постоянными участниками семинара являются представители Казахстана, Украины, Белоруссии. В последние годы в работе семинара участвуют on-line-слушатели с российской и зарубежной Internet-географией.

С первых лет семинар фактически является Международной научно-практической конференцией. На семинаре звучат выступления не только разработчиков и изготовителей от ОАО НПП «Эталон», представителей промышленных предприятий и метрологических лабораторий, но и ведущих ученых России и ближнего зарубежья в области методов и средств измерения температуры, теплофизики и средств их метрологического обеспечения. Регулярно в работе семинара принимали участие такие ведущие ученые, как А. И. Походун, М. С. Матвеев, А. Ю. Соколов (ВНИИМ им. Д. И. Менделеева), А. В. Костановский (Институт высоких температур РАН), В. Я. Черепанов (СНИИМ), В. А. Медведев (РОСТЕСТ-Москва), сотрудники НИИ НПО «Луч» и др. Бесспорно семинар открывает генеральный директор ОАО НПП «Эталон» Владимир Афанасьевич Никоненко. Его докладом задается деловая атмосфера семинара,

обозначаются ретроспективные достижения предприятия, их место в российской и мировой экономике, ставятся задачи на будущее.

Спецификой семинара 2013 г. являлись проблемы температурного мониторинга протяженных объектов в условиях вечномерзлых грунтов. Большой интерес вызвали доклады разработчиков от ОАО НПП «Эталон» Д. Ю. Кропачёва («Многозонные датчики температуры для мониторинга протяженных объектов в условиях вечномерзлых грунтов»), А. Ю. Неделько («Автономный логгер температуры высокомерзлых грунтов»), В. А. Флорина («Геотехнический мониторинг в условиях Крайнего Севера»). По этой же тематике были сделаны доклады сотрудников НИИ геофизики им. Булашевича УО РАН: А. К. Юркова (г. Екатеринбург), В. О. Доманского (НИИ криогенных ресурсов Тюм. НЦ СО РАН, С. В. Якушкина (Тюм. ГНГУ). Большой интерес слушателей вызвало представленное направление измерения температуры расплавов черных и цветных металлов до 1700 °С (доклад инженера II категории ОАО НПП «Эталон» О. А. Демидович «ИК-термопреобразователь» для измерения температуры расплавов металлов»).

В работе семинара приняли участие 4 доктора и 5 кандидатов технических наук из вузов Омска, Екатеринбурга и СО РАН. Подробно были освещены особенности конструкций контактных и бесконтактных средств измерения температуры и установок их метрологического обеспечения. Проведены экскурсии для участников семинара на рабочие места разработчиков и в цехи к изготовителям и метрологам ОАО НПП «Эталон».

*Участник семинара, д. т. н., профессор, зав. кафедрой
«Технология электронной аппаратуры» ОмГТУ
В. А. Захаренко*

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

MS&T'13®

**Materials Science & Technology
2013 Conference & Exhibition
October 27-31, 2013 | Montreal, Quebec Canada**

ABSTRACTS

UDC 669.162.275.2:669.162.212

Alkali-containing slag's corrosive activity against the blast furnace's refractory lining

Togobitskaya D. N., Khamkhot'ko A. F., Tsivataya N. A., Stepanenko D. A. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 7–11.

The damaging mechanism and fracture behavior caused by the alkali-containing slag's influence were investigated in the article for the blast furnace refractory materials. The investigating analysis is given for corrosive activity of alkali-containing slag against the blast-furnace's refractory lining and physical and chemical criteria and evaluation model are offered for the estimation of alkali-containing slag's aggressive action. Ref. 14.

Key words: refractory linen, alkalis, slag, blast furnace, viscosity, surface tension.

UDC 666.762.1:622.778.017.2

Dry enrichment of kyanitic ore

Urvantsev A. I., Kashcheev I. D. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 12–14.

The enrichment process of kyanitic ore according to the dry technology is regarded in the article. This technology allows the energy consumption decreasing from 300–400 till 15–25 kW·h per 1 ton comparing to the flotation method. The dry electric separation allowed the obtaining of concentrate containing 59–60 % of Al_2O_3 , yielding at the same time the pure quartz («tails»). Ref. 6. Tab. 2.

Key words: kyanite, enrichment, energy efficiency, electric separation,

UDC 621.867.87

Theoretical investigation of container discharging for today's container pneumatic transport and the pneumatic transportation of tomorrow

Davydov S. Ya., Kosyrev N. P., Valiev N. G., Simisinov D. I., Kurochkin V. A. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 15–24.

At the load-and-unload areas the containers are moved forcedly on a non-stop basis by the driving gear consisting of continuously rotating wearing plate. The method for the defining of the container's number in the container's pneumatic transport system is developed in the article. The traffic pattern of the material particles is given for the determination of the container's angular velocity. The formula for the finite velocity of the container's groups in the pipe conduit is presented provided their non-stop motion in the container pneumatic transport. The pipeline transportation for the movement of the workers from quarry to the Plant is offered as the pneumatic transport of tomorrow. Ill. 13. Ref. 7. Tab. 7.

Key words: container pneumatic transport, unload area's length, angular velocity, emptying process, split material, pipeline, passenger pneumatic transport.

UDC 669.046

The influence of jet-flare enhancement for the metal heating on the improving of both thermal performances and lining working conditions

Lisienko V. G., Shleimovich E. M. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 25–32.

The domestic developments of jet-flare heating and its foreign modifications in forms of DTF and Oxy fuel heating systems are reviewed in the article. The advantages of these methods are regarded, and in particular the sharp decreasing of needed quantity of refractory materials and the significant improvement of the lining's service conditions are mentioned. The various designs of jet-flare heating kilns and the peculiarities of their thermal performance are presented. It is shown that the coefficient of thermal efficiency for modern kilns with jet-flare heating can reach 65 %, and the nitrogen oxide's emission in these kilns even under the air heating up till 650 °C doesn't exceed 30 ppm. The efficiency of additional oxygen using in the kilns heated with natural gas under its different prices is evaluated. The dependence of supply volumes for natural gas, oxygen as well as for the sum natural gas + oxygen on the oxygen concentration in the air for burning are given in the article. The possibilities of the cost-effective gas-oxygen burners using in the melting furnaces are regarded. Ill. 14. Ref. 13.

Key words: heating kiln, jet-flare heating, DFI-heating technology, heating systems Oxy-fuel, decreasing of lining temperature, saving of refractory materials, saving of fuel, productivity improvement, nitrogen oxide's emission, natural gas, oxygen.

UDC 666.762.812

The multilayer carbon nanotubes forming out of vegetal resources in order to modify the carbon-containing refractories

Onishchenko D. V., Reva V. P. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 33–36.

The advanced technology is presented in the article for multilayer carbon nanotubes forming out of renewable vegetal feedstock, namely out of sphagnum moss and «Katerina CV» corn ear wastes. It is shown that in course of mechanical and chemical treatment of amorphous carbon, which had been synthesized by pyrolysis out of brown sphagnum, the carbon nanotubes can be created. The nanotubes yield is from 19 % after 7 hours of the mechanical activation and up till 75 wt. % after 27 hours of the same treatment. When the amorphous carbon obtained out of corn ears waste undergoes the mechanical treatment, the nanotubes yield is 11 and 12 wt. % at the same treatment's duration. Ill. 4. Ref. 12. Tab. 2.

Key words: brown sphagnum, corn ears waste, pyrolysis, amorphous carbon, mechanical activation, carbon nanotubes.

UDC 661.66

The investigation of porous structure, permeability and strength for UPA-3 and UPA-4 materials

Butyrin G. M., Protsenko A. K., Mostovoi G. E. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 37–44.

The resulting investigation are presented for materials UPA-3 and UPA-4 made out on base of knitted and textile fillers having various textile carbon fiber structures (based on polyacrylonitril's oxide and viscose). The changing of porous structure, gas permeability and mechanical properties of these materials were studied according to the prestressing reduction ratio and to the compacting duration by pyrolytic carbon and graphite. Ill. 4. Ref. 20. Tab. 6.

Key words: porous structure, density, porosity, porous traps, conveying porous, gas permeability, ultimate strength in compression, ultimate tensile strength, ultimate bending strength, heat conductivity, compacting by pyrolytic carbon and graphite.

UDC 666.974.2

The investigation of replacement effect of microsilica for the metakaolin-based addition in the heat-resistant concrete

Stonis R., Pundiene I., Antonovich V., Kligis M., Spudulis E. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 45–50.

The comparative study is presented in the article for the influence of both microsilica and metakaolin-based additions on the hydration of alumina cement and on the cement stone structure forming after the hardening and burning. It was established that metakaolin-based addition being combined with alumina cement provides the cement's mineral's passing into solution more intensively than the microsilica addition does, and also that the hydration of the composite with metakaolin-based addition goes quicker than that of the composition with microsilica addition does. The metakaolin-based addition comparing to the microsilica addition improves the mechanical properties of the heat-resistant fire-clay-based concrete, the ultimate strength in compression after the hardening and sintering of the samples with metakaolin additions higher by 5–27 % than that for the samples with microsilica addition. Ill. 10. Ref. 16. Tab. 1.

Key words: alumina cement, metakaolin, microsilica, heat-resistant concrete.

UDC 666.266.6

The investigation of the possibility to low the pre-crystallization temperature of the lithium-aluminum-silicate glass and its using for the radio-technical parts production

Suzdal'tsev E. I., Kharitonov D. V., Ermolaev A. S. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 51–55.

The investigations are carried out in the article for the possibility to use the lithium-aluminum-silicate glass which was crystallized in low temperature kiln (below 1000 °C) to manufacture the radio-technical and electronic products. Ill. 6. Ref. 7. Tab. 2.

Key words: glass ceramics, lithium-aluminum-silicate glass, thermomechanical analysis, x-ray phase analysis, microstructure.

UDC 666.762.11:666.3/7.002.68

Use of Recycled Ceramic Materials in the Manufacturing of a Triaxial Refractory

Dal Bó M., Hotza D. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 56–64.

In this study, a formulation for a triaxial refractory material using internally produced waste materials as main components. A mixture design and response surface analysis was applied to decrease the laboratory work by obtaining an optimized formulation area, in which the required characteristics of the final product are achieved. Moreover, the cost/benefit relationship may be improved in the formulation stage, and a significantly better understanding of the processing-microstructure-properties interactions of a refractory product may be gained. Among other raw materials, recycled materials from the manufacture of refractory plates were used: coal ash, furnace sand, waste glaze, and roll-milled high-alumina refractory. The methodology was able to help finding a region of the triaxial diagram in which the product characteristics meet the specifications required for the use of refractory materials, such as linear shrinkage and flexural strength after firing. The optimized composition resulted in a substantial cost reduction when compared to the refractory currently used, besides contributing to the environment. Ill. 12. Ref. 32. Tab. 3.

Key words: waste recycling, ceramic tiles, refractories, mixture design, triaxial refractory.

UDC 666.762.1-492.2.017:620.186

Investigation of aluminum oxide powders formed by means of chemical dispersion of alumina-magnesium alloys

Shlyapin A. D., Omarov A. Yu., Tarasovskii V. P., Trifonov Yu. G. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 65–67.

The investigating results are given in the article for petrographic analysis of the aluminum oxide powders formed through the chemical dispersion of aluminum-magnesium alloys with 6 and 12 % of magnesium. The powders have been washed out by means of vacuum filtration and dried at 60–80 °C. Heat treating was carried out at 1400 °C with soaking time 1 hour. The comparative analysis of the results obtained is presented, and the particularities of both phase composition and material structure are described. Ill. 3. Tab. 3.

Key words: aluminum oxide, vacuum filtration, drying, heat treatment, petrographic analysis, structure, phase analysis.

UDC 533.6:628.511

Way and means of energy consumption decreasing for dust-exhaust systems when loose materials transferring

Logachev I. N., Logachev K. I., Averkova O. A. // *New Refractories*. — 2013. — No. 6. — P. 68–72.

The theoretical foundations for the dust-exhausted systems energy consumption decreasing is regarded in the article. The arrangement of ways and means is developed for minimization of the air consumption coming into the aspiration hood through the leakages and for lowering of the air volume coming into the hood via the loading chute. Ill. 3. Ref. 10.

Key words: aspiration hood, transferring of the loose materials, dust-exhausted systems energy consumption decreasing.

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. Реферат и ключевые слова желательно представлять также в английском варианте. Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. 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. Все материалы статьи редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по e-mail, допускается оформление изображений только в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, CDR. Изображения (за исключением диаграмм Excel), введенные в файлы формата doc, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издательскому авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы получают 1 экземпляр журнала или оттиск своей статьи, 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, опубликованный в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Новые огнеупоры», в формате PDF высылается авторам по e-mail.

Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- Формат документа до обреза 215×300 мм, после обреза: ширина 205 мм, высота 290 мм. Необходимая прибавка (на обрез) по 5 мм со всех сторон.
- Значимые элементы (текст или изображение) должны отстоять не менее чем на 7 мм от края документа (205×290 мм). Разрешение, необходимое для печати, 300 dpi, формат документа TIF, jpeg, цветовая модель CMYK.

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. Both the abstracts and key words should be also presented in English. Bibliographical list should be drawn up in accordance to the standard GOST 7.1–2003. Please 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 presented 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 TIF format (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, CDR. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of doc format are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to the Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the journal or one copy of the article as the compensation, the copy can be sent to the main author or to any other author (by authors' direction). 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. The article published in the journal «Novye Ogneupory» forwarded also to the author by e-mail in pdf format.

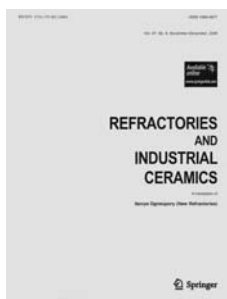
Technical requirements to advertising in the journal «New Refractories» (for every page)

- Format of a document to the edge 215×300 mm, after the edge: width 205 mm, height 290 mm. Necessary addition (for the edge) 5 mm on every side.
- Important elements (text or images) should be placed not less than 7 mm from the edge of document (205×290 mm). Resolution required for printing is 300 dpi, document format is TIF, JPEG, color model CMYK.

ВНИМАНИЕ!



Springer



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:

www.springerlink.com/content/1083-4877.

Редакция

VGH AG

Гибкость – это наше преимущество.

Мы в совершенстве владеем искусством технического инжиниринга. Оцените и Вы высочайшее качество нашей работы в области оптимизации огнеупорных решений и разработки эксклюзивных огнеупорных материалов согласно Вашим требованиям.

VGH AG – Ваш компетентный партнер в металлургической промышленности.



РЕКЛАМА

VGH Viktoria Garten Hüttenindustribedarf AG
Barmer Straße 17 · 58332 Schwelm · Germany
Tel: +49(0)2336 4711-0 · Fax: +49(0)2336 4711-11
E-Mail: info@vgh-ag.com · www.vgh-ag.com

VGH 



РЕГИОНАЛЬНАЯ
ТОРГОВО-
ПРОМЫШЛЕННАЯ
КОМПАНИЯ



Комплексные решения по разработке, производству, поставкам и шеф-монтажу огнеупоров и высокотемпературной теплоизоляции



**для металлургии, энергетики,
нефтехимии и машиностроения**

Россия, 620026, г.Екатеринбург, ул.Белинского, 18 этаж,
т. +7 (343) 278-27-88, www.baramist.ru ; www.rtpk.ru