





12-15 ноября 2013 Москва, ВВЦ, пав. 69, 75

19-я Международная промышленная выставка

Металл-Экспо'2013



Международная выставка металлопродукции и металлоконструкций для строительной отрасли МеталлСтройФорум'2013

*

Международная выставка оборудования и технологий для металлургии и металлообработки МеталлургМаш'2013



Международная выставка транспортных и логистических услуг для предприятий ГМК МеталлТрансЛогистик'2013

www.metal-expo.ru



Оргкомитет выставки: тел./факс +7 (495) 734-99-66

Генеральный информационный партнер: специализированный журнал «Металлоснабжение и сбыт»



УЧРЕДИТЕЛИ: Союз производителей Новых материалов, ООО «Интермет инжиниринг»

ИЗДАТЕЛЬ 000 «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

Основан в апреле 2002 г.

№ 5 МАЙ 2013

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ	БЕТАКГІЛОННАЯ КОЛЛЕГИЯ					
АБРАМОВ Е. П.	Главный редактор КРАСНЫЙ Б. Л. Зам. главного редактора КАЩЕЕВ И. Д.					
ГРИШПУН Е. М.						
ДИБРОВ И. А.	АКСЕЛЬРОД Л. М. АНТОНОВИЧ В.	МИГАЛЬ В. П. Мосина Т. В.				
ЗАЙЦЕВ В. А.	АНЦИФЕРОВ В. Н. БАРИНОВ С. М.	ОВСЯННИКОВ В. Г. ОЙСТРАХ А. В.				
ЗАКАРЯН О. К.	БЕЙЛИНА И. Ю. БЕЛОУСОВА В. Ю.	ОРДАНЬЯН С. С.				
ИВАНУШКИН А. Г.	БЕЛЯКОВ А. В. Буравов А. Л	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.				
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ВУТАВОВ А. Д. ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е. ПОМОРЦЕВ С. А.				
ЛУКЬЯНОВ В. Б.	ВИКУЛИН В. В. ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ПРИМАЧЕНКО В. В. Пыриков А. Н				
МОЖЖЕРИН В. А.	ВЯТКИН А. А. ГУРИН В. Н.	СЕМЧЕНКО Г. Д.				
ОДЕГОВ С. Ю.	ДАВЫДОВ С. Я. Лороганов в А	СИЗОВ В. И. Соков В. Н.				
САРЫЧЕВ В. Ф.	Догонинов Б. н. ДРУЖИНИН Г. М.	СОКОЛОВ В. А. Суворов с. А				
СКОРОХОДОВ В. Н.	КОНАКОВ В. Г.	Суздальцев е. И.				
ЭНТИН В. И.	КРАСОВИЦКИИ Ю. В. ЛУКИН Е. С.	ТАРАСОВСКИИ В. П. Травицкова А. Н.				

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

RECTIN

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 ВИНИТИ 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 24.05.13. Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная Офсетная печать. Усл. печ. л. 10,50 Уч.-изд. л. 10,29. Заказ 1331

© ООО «Интермет Инжиниринг», «Новые огнеупоры», 2013 г.

содержание

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Кабаков З. К., Чудинов Д. В. Применение тепловизора для измерения температуры корпуса чугуновозного мик-

Сизяков В. М., Бажин В. Ю., Патрин Р. К., Фещенко Р. Ю., Саитов А. В. Особенности разрушения подины высокоамперного электролизера 5

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Шарапова В. В. Перспективы применения комплексного техногенного сырья металлургического производства в ог-

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Аксельрод Л. М., Ряшин В. В., Поспелова Е. И., Марясев И.В. Применение торкрет-масс основного состава в промежуточных ковшах МНЛЗ, разработка новых составов......16 Кропачёв Д. Ю., Гришин А. А., Масло А. Д. Способы оперативного измерения температуры расплава металлов

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Плясункова Л. А., Келина И. Ю., Чевыкалова Л. А. Микроструктура и свойства керамоматричных композитов Арефпур А. Р., Монши А., Сайди А., Кайамиан Т. Влияние CaF₂ и MnO на вязкость и кристаллизацию шлакообразующей смеси при высокоскоростной непрерывной раз-Сатбаев Б. Н., Жарменов А. А., Кокетаев А. И., Шалабаев Н. Т. Технологические характеристики новых синте-Буряк В. В., Васильченко Г. Н., Чирка Т. В., Константинов С. М. Удельное электрическое сопротивление угле-

ЭКОЛОГИЯ

Красовицкий Ю. В., Архангельская Е. В. Медико-экологический мониторинг и токсикология пыли огнеупорного

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Зуев М. В., Лисиенко В. Г., Широков В. С., Засухин А. Л., Микурова М. И. Динамика энергетических затрат и энерго-экологические параметры применительно к электроста-

Статистика

Производство отдельных видов продукции черной ме-Производство отдельных видов прочих неметаллических минеральных продуктов в России в ноябре 2012 г. ... 62 Мировое производство чугуна в ноябре 2012 г. и за ян-Мировая выплавка стали в ноябре 2012 г. и за ян-Цены на некоторые виды огнеупорного сырья 66 Статистика по производству и потреблению огнеупоров в черной металлургии Японии в 2010-2011 гг. . . 67

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 69

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Гаврик Г. Г.	Международная	конференция	огнеупорщи-
ков и металлу	ргов (14—15 март	а 2013 г., Моске	3a)72

CONITENTS

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Kabakov Z. K., Chudinov D. V. Using the infrared camera for

Sizvakov V. M., Bazhin V. Yu., Patrin R. K., Feshchenko R. Yu., Saitov A. V. Fracturing behavior of the high-cur-

RAW MATERIALS

Sharapova V. V. The perspectives of application of metallurgical complex feedstock in the refractory industry. 9

MANUFACTURING AND EOUIPMENT

Aksel'rod L. M., Ryashin V. V., Pospelova Ye. I., Maryasev I. V. All-basic gun mixtures application in the tundish ladles of continuous casting machines, and the new composi-Kropachev D. Yu., Grishin A. A., Maslo A. D. The methods of immediate molten metal's temperature measurements for

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Playsunkova L. A., Kelina I. Yu., Chevykalova L. A. The microstructure and the properties of ceramic-matrix based ma-

Arefpour A. R., Monshi A., Saidi A., Khayamian T. Effect of CaF₂ and MnO on viscosity and crystallization behavior of

Satbaev B. N., Zharmenov A. A., Koketaev A. I., Shalabaev N. T. Processing characteristics of the new synthetic

Buryak V. V., Vasil'chenko G. N., Chirka T. V., Konstantinov S. M. Specific electric resistivity of carbonaceous mate-

ECOLOGY

Krasovitskii Yu. V., Archangel'skaya E. V. Medical and ecological monitoring and the refractory production's toxic dust

ECONOMICS AND MARKET

Zuev M. V., Lisienko V. G., Shirokov V. S., Zasukhin A. L., Mikurova M. I. The dynamic of the power consumption and the energy-environment parameters in application to the elec-

Statistics

The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy products in Russia in November 2012
The manufacturing of specific groups of other nonmetallic mineral product in Russia in November 2012
World production of iron in June and in November 2012 63
World production of steel in June and in November 2012 64
Price-list for variety of refractory raw materials 66
Statistics on the production and consumption of refractories in the steel industry of Japan in 2010–2011
INVENTIONS Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories
INFORMATION Gavrik G. G. The International Conference of Refractorists and Metallurgists (March 14–15, 2013, Moscow) 72

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Д. т. н. З. К. Кабаков, Д. В. Чудинов

ФГБОУ ВПО «Череповецкий государственный университет», г. Череповец Вологодской обл., Россия

УДК 669.184.41.017:536.5

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОВИЗОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КОРПУСА ЧУГУНОВОЗНОГО МИКСЕРА

Представлены результаты применения тепловизора для оценки теплового состояния чугуновозного миксера.

Ключевые слова: тепловизор, чугуновозный миксер, футеровка.

В настоящее время в доменном производстве начали использовать тепловизоры для контроля температуры поверхности кожуха агрегата. Распределение температуры отображается на дисплее тепловизора как цветовое поле, на котором каждому значению температуры соответствует определенный цвет. Как правило, на дисплее отображается поле температуры на участке поверхности, видимом в объективе.

Для подачи жидкого чугуна из доменного цеха к конвертерному по железнодорожным пука к ней, а также участки, на которых имеется повреждение кожуха или огнеупорной кладки. Диапазон измеряемых данной камерой температур составляет 0-210 °C, погрешность измерений ±2 % [2].

С помощью тепловизора измеряется температура в 20 зонах: по 10 на каждой стороне миксера (рис. 2). Результаты измерения тепловизора показаны на рис. 3. В результате анализа распределения температуры в каждой зоне миксера установлено максимальное значение температуры:

Номер зоны	1	2	3	- 4	5	6	7	8	9	10
Температура, °С	146	164,2	137,5	150,9	186,4	189,7	180,9	187	173,4	186,7
Номер зоны	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Температура, °С	173,7	185,3	165,4	190,2	167,6	187,5	152,4	168,4	155,9	165,0

тям в ОАО «Северсталь» используют чугуновозный миксер вместимостью 600 т. Он имеет бочкообразную форму и внутри футеруется в три слоя шамотным и муллитокорундовым кирпичом. Общая схема миксера и его футеровки показана на рис. 1 [1]. Для контроля теплового состояния миксера в ОАО «Северсталь» используют тепловизор фирмы «Flir», США. С помощью этого тепловизора выявляются участки кожуха миксера, на которых температура может быть выше предельно допустимой по требованиям безопасности или близКак видно, максимальное значение температуры (185,3—190,2 °C) наблюдается в нижних частях миксера в зонах 6, 8, 10, 12, 14 и 16, причем зоны 6, 8, 10 и 12 находятся в районе больших цилиндров. Среднее значение температуры (165— 168,4 °C) наблюдается в зонах 18 и 20, которые располагаются в районе «бойной» зоны. Минимальное значение температуры (137,5—164,2 °C) наблюдается в зонах 1, 2, 3, 4 в районе торцевой части миксера.



Рис. 1. Схема чугуновозного миксера МП-600 и его футеровки: 1 — кожух миксера; 2 — шамотный кирпич, выложенный в два слоя; 3 — муллитокорундовый кирпич; 4 — малый цилиндр; 5 — большой цилиндр; 6 — «бойная» зона

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ



Рис. 2. Схема чугуновозного миксера МП-600 по зонам измерения



Рис. 3. Результаты распределения температуры в различных зонах миксера (1 – 20), полученные с применением тепловизора

Таким образом, установлено, что наиболее проблемные зоны с высокой температурой поверхности располагаются в нижней части передвижного миксера. Этот вывод согласуется с результатами измерения, полученными для стационарного миксера [3]. Высокая температура поверхности кожуха свидетельствует о износе футеровки и служит признаком для назначения ее ремонта.

Библиографический список

1. Доменное производство : справочник ; под ред. Е. Ф. Вегмана. — М. : Металлургия, 1989. — 496 с.

2. Рашкин, Ф. А. Использование тепловизора в доменном и кислородно-конвертерном цехах / Ф.А. Рашкин, В. Д. Кищук, С. Ю. Кивенцов, И. А. Майстренко // Сталь. — 2008. — № 9. — С. 12, 13.

3. Гавлич, С. О. Применение тепловизионного метода для исследования состояния миксеров / С. О. Гавлич, С. А. Пегишева // Металлург. — 2010. — № 7. — С. 65, 66. 🔳

> Получено 29.10.12 © 3. К. Кабаков, Д. В. Чудинов, 2013 г.



Д. т. н. В. М. Сизяков, д. т. н. В. Ю. Бажин, Р. К. Патрин, Р. Ю. Фещенко, А. В. Саитов

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:621.357.1

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПОДИНЫ ВЫСОКОАМПЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Обсуждены причины отключения на капитальный ремонт высокоамперного (300 кА) электролизера OA-300M1 на опытном участке Уральского алюминиевого завода. Срок службы электролизера составил 1550 сут. Приведены результаты исследования некоторых образцов футеровки электролизера, отобранных методом послойного темплета.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер, катодное устройство, футеровка, огнеупорные материалы, сухой барьерный слой (СБС).

В последние годы в алюминиевой промышлен-ности проведен ряд технических и технологических мероприятий, направленных на увеличение срока службы электролизеров для производства алюминия. В первую очередь это касается новой формы подины с графитированными и карбидкремниевыми материалами, дискретного питания глиноземом для создания устойчивой защитной настыли, автоматического регулировасостава электролита и современного ния оборудования для замены анодов. Срок службы высокоамперного алюминиевого электролизера ограничен в основном временем деградации материалов катода, которая происходит в результате нескольких факторов: химического и электрохимического износа, механических напряжений [1, 2].

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОН РАЗРУШЕНИЯ КАТОДНОГО УСТРОЙСТВА И ПРИЧИНЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

При визуальном обследовании катодного устройства электролизера ОА-300М1 обнаружен сильный износ подовых блоков с выработкой до 22 см. Основные причины отключения электролизера разрушение подины и прорыв металла в 22-й блюмс одиннадцатого катодного блока. Выявлено также, что межблочные швы электролизера практически не претерпевают изменений, поэтому наблюдается рельефный характер поверхности подины (рис. 1). Неоднородный уровень выработки подины можно объяснить наличием локализованных областей с высокой плотностью тока из-за его неравномерного распределения в подине, что связано с конструкцией подовой секции, с поперечным расположением двух блюмсов и местом расположения подового блока под анодом.

Другой причиной такого износа может быть турбулентность металла и электролита, которая влияет на механическую эрозию и химическую коррозию при образовании и растворении карбида алюминия, который оставляет после себя углубления [3, 4]. Отмечено, что степень эрозии по периферии катода больше, чем в его центральной части. Процессы образования и растворения Al₄C₃ происходят следующим образом:

$$4 \operatorname{Al}_{(\mathsf{x})} + 3 \operatorname{C}_{(\mathsf{TB})} = \operatorname{Al}_4 \operatorname{C}_{3_{(\mathsf{TB})}}, \tag{1}$$

 $4 \text{NaAlF}_{6_{(\text{IK})}} + 12 \text{Na}_{(\text{BC})} + 3 \text{C}_{(\text{TB})} = \text{Al}_4 \text{C}_{3_{(\text{TB})}} + 24 \text{NaF}_{(\text{IK})},$ (2)

$$Al_4C_{3_{(TB)}} + AlF_{3_{(pacTB)}} + 9F_{(pacTB)}^{-} = 3Al_3CF_{8(pacTB)}^{3-}.$$
 (3)

Эти химические процессы происходят в определенных зонах электролизера: на границе углерод – металл, на межфазных границах газ – электролит и электролит – металл. Поскольку карбид алюминия имеет ограниченную растворимость в электролите, то при достижении предела насыщения вновь образуется слой карбида на поверхности катода. Подобные процессы происходят и внутри пор углеродных материалов, что вызывает



Рис. 1. Поверхность подины электролизера ОА-300М1 после отключения



Рис. 2. Полости на поверхности подины на входной стороне



Рис. 3. Образец прореагировавшей огнеупорной футеровки



Рис. 4. Участок «линзы» под угольными блоками

внутренние напряжения в материале и приводит к разделению частиц. При непрерывном поступлении электролита взаимодействие усиливается, вызывая локальный износ подовых блоков. На это указывает наличие полостей внутри катодного угольного блока размерами 40–50 см, которые обнаружены в его поперечном разрезе (рис. 2). После сухой выбивки подины электролизера зафиксированы поперечные и продольные трещины толщиной 3-5 мм и глубиной до 15 см вдоль набивного шва между подовыми блоками. Основные причины их образования связаны с неравномерной усадкой набивной массы, вызванной ее местными перегревами из-за высоких температурных перепадов в процессе газопламенного обжига подины. Развитие трещин усиливается при химической коррозии во время пропитки швов компонентами электролита в процессе электролиза.

При исследовании определено линейное и объемное расширения углеродных блоков, значение которых составило соответственно 1,8 и 4,7 %. Это объясняется тем, что электролит взаимодействует с катодными блоками избирательно, что приводит к локальным вспучиваниям и вздутиям, в первую очередь вследствие объемного расширения (тепловое и «натриевое расширение»). Механизм этих процессов определяется диффузией натрия и интерметаллидов в катодных блоках после запуска электролизера, что приводит к насыщению материалов компонентами электролита [4, 5]:

$$Al_{(K)} + 3NaF_{(TB)} = AlF_{3_{(DACTB)}} + Na_{(BC)},$$
(4)

$$3Na_{(x)} + Na_3AlF_{6(x)} = 6NaF_{(pactb)} + Al_{(x)},$$
(5)

$$Na_{3}AlF_{6(pactb)} = 2NaF_{(pactb)} + NaAlF_{4(r)}.$$
(6)

Реакция (6) характеризует инфильтрацию электролита через катодную футеровку, что обеспечивает последующее взаимодействие с огнеупорной футеровкой с образованием Na- и Si-содержащих фаз [6-8]. Деградация теплоизоляционных алюмосиликатных огнеупоров определяется комбинацией фтористого и металлического натрия; этим объясняется различный состав прореагировавших слоев. Процесс инфильтрации расплава, взаимодействие с огнеупорными слоями футеровки, а также фронт реакции показаны на рис. 3.

Основные фазы, определенные при исследовании образца футеровки рентгенофазовым анализом, — NaAlSiO₄, криолит Na₃AlF₆ и Si_(тв), которые образуются в результате комбинированного взаимодействия огнеупорной футеровки и NaF и Na. Присутствие Si_(тв) свидетельствует о том, что произошла реакция восстановительного характера, так как натрий является сильным восстановительным агентом. Кроме того, в районе сухого барьерного слоя (СБС) обнаружены «линзы» (стекловидный многокомпонентный слой) больших размеров (~ 3,5 м²), насыщенные металлическим алюминием (рис. 4). На механизм формирования линзы влияют как свойства футеровочных материалов, так и концентрация растворенных фаз при пропитке электролита. С увеличением скорости этого процесса замедляются диффузия и конвекция компонентов электролита к нижним слоям огнеупорной футеровки при контакте с более вязким СБС. Размеры линзы увеличиваются с приходом новых порций расплава, что приводит к вспучиванию и изгибу блоков в некоторых участках подины.

ИЗУЧЕНИЕ ОТОБРАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОДИНЫ

При аутопсии электролизера был произведен отбор образцов отработанной футеровки методом послойного темплета по предварительно разработанной карте. Отбор проб с верхнего слоя производили только после очистки от пыли и электролита. По высоте периферийного шва и боковой футеровки образцы отбирали после извлечения каждого подового блока при демонтаже футеровки. Весь материал был пронумерован и тщательно изолирован от попадания влаги. После частичного измельчения проведены атомно-эмиссионный и рентгенофазовый анализы. Из полученных образцов были изготовлены аншлифы (рис. 5) для изучения с помощью оптической и электронной сканирующей микроскопии.

При подробном исследовании структуры с помощью оптического микроскопа «Axio Lab A1» (фирмы «Carl Zeiss», Германия) для каждого из образцов были установлены границы раздела фаз (рис. 6) и определены зоны внедрения электролита. Видно, что электролит интенсивно взаимодействует с огнеупором, проникая через его поры и вымывая мелкие металлизованные частицы. Об этом свидетельствует высокое содержание Si в электролитных линзах над слоем огнеупоров. Результаты картирования поверхности электролитной линзы на электронном сканирующем микроскопе JSPM-5400 приведены ниже:

Элемен	нm	1							(Со	д	гp	ж	ание, мас. %
С.														23,07
0														16,32
F														6,57
Na .														0,78
Al														36,91
Si														10,08
Κ														0,12
Ca .														0,11
Cr														0,63
Fe .														4,69
Ag .														0,71
Итого														100,00

Таким образом, наличие реакционного потока указывает на то, что по мере поступления расплава внутрь огнеупора скорость реакции снижается и происходит объединение с Al₂O₃ в сложные комплексы. Результаты химического анализа показали, что реакционный поток в основном состоит из NaAlSiO₄ и большого количества аморфной фазы, напоминающей стекло, а также слоистых структур белого цвета — алюмосиликатных форм Na₆KAl₇Si₉O₃₂ и Na₆Al₆Si₁₀O₃₂.



Рис. 5. Аншлифы футеровки электролизера: *a* — карбидкремниевый бортовой блок; *б* — прореагировавший огнеупор; *в* — электролитная линза



Рис. 6. Панорамный снимок раздела фаз образца огнеупора

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе изучения футеровки отключенного электролизера OA-300M1 получена новая информация о составах и структуре угольных и огнеупорных материалов, прореагировавших с расплавом. Картированием определено распределение элементов по поверхности послойно отобранных образцов футеровки. В настоящее время продолжается подробное исследование свойств отработанной футеровки с изучением механизма гетерогенного взаимодействия расплав — футеровочные материалы. Это в дальнейшем позволит разработать технические решения по модернизации некоторых узлов катодного устройства и выбрать рациональный состав футеровочных материалов для повышения срока службы электролизера.

Библиографический список

1. *Sorlie, M.* Cathodes in aluminum electrolysis. — 2nd Ed. Chapter IV / *M. Sorlie, H. A. Oye.* — Düsseldorf: Aluminum-Verlag GmbH, 1994. — P. 151–203.

2. *Fengqin, L.* Study on cathode property changes during aluminum smelting / *L. Fengqin, L. Yexiang* // Light Metals. - 2006. - P. 639-645.

3. *Patel, P.* Influence of internal cathode structure on behavior during electrolysis. Part III : wear behavior in graphitic materials / *P. Patel, M. Hyland, F. Hiltmann //* Light Metals. - 2006. - P. 633-638.

4. **Rafiei**, **P**. Electrolytic Degradation within Cathode Materials / *P*. *Rafiei*, *F*. *Hiltmann*, *B*. *Welch* // Light Metals. – 2001. – P. 747–752.

5. **Brisson, P.-Y.** Revisiting Sodium and Bath Penetration in the Carbon Lining of Aluminum Electrolysis Cell / *P.-Y. Brisson* // Light Metals. — 2005. — P. 727–732.

6. *Schöning, Ch.* The Stability of Refractory Oxides in Sodium-Rich Environments / *Ch. Schöning, T. Grande //* JOM. – 2006. – Vol. 58, № 2. – P. 58–61.

7. **Tschöpe, K.** Autopsies of spent pot linings — a revised view / *K. Tschöpe, Ch. Schöning, T. Grande* // Light Metals. — 2009. — P. 1085–1090.

8. **Pardo, Jean C.** Cathode performance evaluation at Votorantim Metals – CBA / Jean C. Pardo, Paulo da Silva Pontes // Light Metals. – 2012. – P. 1241–1246. ■

Получено 08.02.13 © В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин, Р. К. Патрин, Р. Ю. Фещенко, А. В. Саитов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



- Огнеупоры для черной промышленности
- Сырьевые материалы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Огнеупоры для нефтехимии
- Переработка лома огнеупоров

- Развитие основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, защита окружающей среды, рециклинг огнеупоров

К. т. н. **В. В. Шарапова**

Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье, Украина

УДК 666.762.14:622-156.002.68

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Приведены особенности химико-минерального состава шлама нормального электрокорунда и трансформация его составляющих в процессе окислительного обжига, а также анализ шамота из комплексного техногенного сырья и каолина. Указаны свойства образующегося муллита и стеклофазы, огнеупорность муллита из разных составляющих. Непременным условием получения в пересыпающемся слое качественных шамота и муллита является окисление низших соединений титана, содержащихся в шламе. Температура появления жидкой фазы 830–1130 °C. Примеси-минерализаторы снижают вязкость алюмосиликатного расплава.

Ключевые слова: техногенное сырье, шлам нормального элетрокорунда (ШНЭ), муллит, шамот, огнеупоры, нестехиометрический состав, степень муллитизации, огнеупорность, примеси-минерализаторы, вязкость, низшие соединения.

В связи с дефицитом некоторых видов сырья, используемого в производстве алюмосиликатных огнеупоров, для его экономии и снижения себестоимости готовых изделий, а также с учетом комплексного подхода к решению проблемы использования промышленных отходов и охраны окружающей среды представляет интерес изучение возможности применения техногенных источников минеральных ресурсов [1-4]. Разработка принципиально новых и совершенствование существующих схем производства алюмосиликатных огнеупоров на основе синтеза муллита с применением шлама нормального электрокорунда (ШНЭ) [2, 3] требует углубленного исследования особенностей химико-минерального состава как исходных материалов, так и продуктов их превращения при обжиге.

В настоящей работе приводятся результаты петрографических исследований минерального и фазового составов ШНЭ, особенностей микроструктуры и фазового состава готовых изделий МКРА, МКС-72, МЛС-62, полученных с использованием ШНЭ. Исследования проводили с применением современных методов технической петрографии на микроскопах в отраженном и проходящем свете со стандартным набором иммерсионных жидкостей ИЖ-98 при 400–1450-кратном увеличении. Использовали высокотемпературную петрографию с применением микроскопа МНО-2. Кроме того, применяли диагностическое травление в плавиковой и соляной кислотах, огнеупорность муллита определяли по ГОСТ 4070-2000 (ИSO 1893-89).

Известно, что химический и фазовый составы алюмосиликатных изделий определяются составом и свойствами сырья. Огнеупорность и температура начала размягчения алюмосиликатных изделий зависят не только от количества в них Al₂O₃, но и от общей суммы плавней и отчасти от их химической природы [3]. По своим физико-химическим свойствам ШНЭ, образующийся в ОАО «Запорожабразив» в количестве 250-300 т, представляет собой ценное комплексное техногенное месторождение и находится в открытом складировании. Согласно ТУ У 268-0022222-056:2006 в ШНЭ содержится не менее 86 % Al₂O₃, 3,82 % TiO₂, 2,51 % Fe₂O₃, 2,11 % SiO₂. Отличительной особенностью сырья является наличие примесей-минерализаторов — соединений железа и титана — в количестве, не превышающем их содержания в природном сырье и техническом глиноземе. Как показывают микроскопические исследования, примеси-минерализаторы как находятся в виде отдельных составляющих шлама, так и образуют включения, грубые дисперсии и твердый раствор в корунде. Шлам имеет серую окраску с фиолетовым оттенком и состоит в основном из мелких частиц размером менее 50 мкм. Однако встречаются обломки корунда и стеклофазы размерами 10-12 мм.

По данным микроскопического анализа, ШНЭ состоит главным образом из зерен электрокорунда (80 об. %), а также соединений титана и гид-

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ



ратных соединений железа (15 об. %). Встречаются гексаалюминат кальция, стекло, пластинки графита, дисперсные корольки ферросилиция. тиалит Al₂O₃·TiO₂ (рис. 1). Корунд находится в виде зерен неправильной обломочной формы, низший оксид Ti₂O₃ в виде твердого раствора в корунде (см. рис. 1, а, б) [3, 5]. При косом освещении полированных шлифов ШНЭ, изготовленных с использованием самотвердеющей пластмассы «Протакрил-М», в зернах корунда наблюдается рассеивание света — явление Тиндаля, заметно усиливающееся при применении масляной иммерсии. Явление обусловлено присутствием в ШНЭ примесей оксидов титана в виде дисперсной фазы. В некоторых обломках ШНЭ обнаружены по базальной отдельности кристалла тонкие пересекающиеся иголки рутила, имеются золотисто-желтые включения TiO. Отдельные зерна разъедены примесями, покрыты пленкой гидроксидов железа, которые придают зернам оранжевую или коричневую окраску.

Тиалит представлен удлиненными призматическими кристаллами с характерным плеохроизмом от серого и бесцветного цвета до ярко-голубого с показателем преломления более 1,97 (рис. 2). Кристаллы рутила редки (см. рис. 1, в). Встречаются отдельные неправильной формы пластинки анасовита Ti₃O₅; в тонких слоях они просвечивают синим цветом (см. рис. 1, д). Таким образом, ШНЭ в минералогическом отношении представляет собой сочетание многих соединений титана при преимущественном содержании субоксидов титана.

Пля экспериментального подтверждения перспективности использования ШНЭ в огнеупорной промышленности и оценки потенциальных возможностей шлама при синтезе муллита исследовали фазовые превращения шлама при обжиге на воздухе в интервале 400-1500 °C с выдержкой 3 ч при отборе пробы через каждые 100 °C. Нагрев до 400 °С приводит в основном к удалению гигроскопической влаги и дегидратации гидроксидов железа, в том числе лимонита. В интервале 600-700 °C анасовит окисляется до анатаза — высокотемпературной модификации TiO₂. Результаты иммерсионного анализа показали, что из непрозрачных, просвечивающих в тонких слоях синим цветом пластин анасовит преврашается в прозрачные желтоватые и буроватые кристаллы анатаза. Анатаз содержит в твердом растворе Fe₂O₃. При 800 °C начинает образовываться рутил. Процесс завершается при 1000 °С.

В полированных шлифах отчетливо наблюдается распад твердого раствора Ti_2O_3 в корунде. В трещинах на поверхности зерен Al_2O_3 образуются иголки рутила в результате окисления Ti_2O_3 при 1000–1200 °C. В интервале 1400–1500 °C вокруг зерен корунда образуется каемка остеклованного рутила. Окраска ШНЭ при нагреве изменяется от темной до светло-желтой. Проба порошкообразного ШНЭ спекается при 1500 °C. Стеклофаза является связующей составляющей и цементирует отдельные ингредиенты обожженного ШНЭ.

Изучение стеклофазы в иммерсионных препаратах показало, что она прозрачна или имеет бурый цвет, неоднородна, содержит поляризующие микролиты, высокопреломляющую фазу, мельчайшие непрозрачные частицы. Преломление стеклофазы колеблется в широких пределах $(N = 1,575 \div 1,735)$. Прозрачная разновидность стеклофазы представлена стеклом с N = 1,606. В пробах обожженного ШНЭ обнаружено стекло, близкое по составу к анортитовому с N, равным около 1,575. Стекло, содержащее гематит, имеет буро-красный цвет и высокий показатель преломления. В исследуемых пробах обожженного ШНЭ призматический тиалит не обнаружен. Детальный анализ прозрачных стекол светло-голубого цвета позволил установить процесс трансформации тиалита в стекло. Изредка наблюдаются реликты остаточного тиалита в центральной части осколков стекла. Полученные результаты петрографического анализа хорошо согласуются с данными авторов статьи [3] о превращениях ШНЭ при нагреве на воздухе, изученных на дериватографе фирмы МОМ.

Для рекомендации технологического процесса производства алюмосиликатных огнеупоров с применением ШНЭ исследовали образцы шамота,



Рис. 2. Тиалит в ШНЭ. ×400. Свет проходящий

полученного в пересыпающемся слое во вращающейся печи [2, 3]. Шамот на основе измельченного каолина ПЛКО и ШНЭ отличался значительной степенью муллитизации. Количество муллита в шамоте, полученном во вращающейся печи из ШНЭ и каолина, составляло 74 %. Длиннопризматический муллит размерами 32,4-48,6 мкм с N_q = 1,686 и N_p = 1,662, обладающий плеохроизмом, составляет основу шамота и сцементирован прослойками желто-бурого стекла с N = = 1,555÷1,558 (рис. 3). Повышенные показатели преломления муллита, желтый цвет, яркие поляризующие точки по границам кристаллов свидетельствуют о том, что муллит содержит в виде твердого раствора оксиды железа и титана [3, 6]. В ряде случаев в призмах муллита по торцу кристалла встречается TiO₂. Кроме того, в проходящем свете обнаружены как в сростках, так и в отдельных призмах муллита дисперсные ядра Al₂O₃, включения высокопреломляющей фазы.

Результаты оптического анализа показывают, что муллит нестехиометрического состава обладает гетероструктурой. Муллит из шамота, полученного из ШНЭ и каолина во вращающейся печи, в пересчете на оксиды имеет следующий состав, мас. % [3]: Al₂O₃ 73,29, SiO₂ 24,00, TiO₂ 1,83, Fe₂O₃ 0.34. MgO — следы. К₂O — следы. Как указывают авторы статьи [3], теоретическое отношение атомных масс Al/Si в муллите составляет 2,893, а для муллита, полученного из ШНЭ и каолина во вращающейся печи, — около 3,0, что указывает на образование твердого раствора Al₂O₃ в муллите. Однако следует отметить, что отношение Si/Al в муллите из ШНЭ и каолина равно 0,32, а в муллите стехиометрического состава — 0,392. Известно, что Ti^{4+} замещает Si^{4+} , а $Fe^{3+} - Al^{3+}$. Согласно оптическим данным, преломление муллита равно 1,686, что соответствует содержанию TiO₂ и Fe₂O₃ в нем до 3 % [6].

№ 5 2013



Рис. 3. Муллит в шамоте: *a* — темное поле, ×400; *б* — длиннопризматический муллит, масляная иммерсия, ×1450; *в* — оксиды титана по границе зерна муллита, масляная иммерсия, ×1450; *г* — монооксид кремния, ×800; *a*-*в* — свет отраженный; *г* — свет проходящий

Исходя из данных химического анализа, в нашем случае сумма TiO₂ и Fe₂O₃ в муллите составляет 2,17 %, что ниже, чем указано в статье [3]. Из этого следует, что в муллите присутствует в виде твердого раствора фаза, повышающая преломление муллита до 1,696. Поскольку показатели преломления обладают аддитивностью, а муллит содержит в основном такие элементы, как Al, Si, Ti, Fe, то на основании данных оптического и химического анализов можно утверждать, что муллит в виде твердого раствора содержит также низшие оксиды SiO (см. рис. 3, г), Al₂O около 0,83 %. О существовании твердого раствора SiO₂, SiO в муллите известно [7]. Согласно [8] SiO может образовывать твердые растворы с TiO, а TiO содержится в ШНЭ. Нельзя исключить, что в муллите из шамота, полученного обжигом во вращающейся печи из ШНЭ и каолина, в твердом растворе также содержится TiO. Следует отметить, что часть кристаллов муллита покрыта стекловидной микропленкой (до 1 мкм). Подобные явления отмечены в работе [9]. Микротвердость сростков муллита, сцементированного прослойками стекла, составляет 1234 *HV*. Существенно влиять на свойства менее ответственных муллитокремнеземистых огнеупоров пленка не будет.

Данные петрографического анализа хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа порошков муллита из шамота, полученного во вращающейся печи из ШНЭ и каолина, дистен-силлиманита и электрокорунда и на основе дистен-силлиманитового концентрата. Все три разновидности муллита имеют нестехиометрический состав. Наиболее отклоненными параметрами кристаллической решетки характеризуется муллит из шамота из ШНЭ и каолина (рис. 4).

Исследовали огнеупорность муллита, полученного из вышеуказанных составляющих. Огнеупорность муллита из шамота, полученного в пересыпающемся слое во вращающейся печи из ШНЭ и каолина, дистен-силлиманита и электрокорунда, на основе дистен-силлиманитового кон-



Рис. 4. Рентгенограмма муллита: *а* — из ШНЭ и каолина (1) и муллита стехиометрического состава (2); *б* — из дистен-силлиманита и электрокорунда; *в* — на основе дистен-силлиманитового концентрата

центрата, составляет соответственно 1785, 1790, 1780 °С. Из этого следует, что примеси-минерализаторы (соединения титана и железа в ШНЭ) существенно не влияют на огнеупорность муллита.

Для систем, состоящих преимущественно из кристаллических составляющих, свойства изделий определяются свойствами стекла. Поскольку стекло можно рассматривать как микронеоднородный переохлажденный расплав [10], детально была проанализирована стеклофаза, образующаяся при получении шамота во вращающейся печи. Известно, что показатель преломления алюмосиликатных стекол составляет 1,50–1,54 [7]. Стеклофаза имеет $N = 1,555 \div 1,600$, что позволяет предполагать наличие в стеклах примесей,



Рис. 5. Микролиты в алюмосиликатном стекле (*a*, *б*)

повышающих показатели преломления алюмосиликатной стеклофазы.

Для изучения тонкой структуры обнаруженного стекла и уточнения механизма образования муллита синтезировали стекла с составом, близким к составу стекла в шамоте во вращающейся печи, %: Al₂O₃ 14,30, SiO₂ 65,37, TiO₂ 2,83, Fe₂O₃ 5,40, CaO 6,30, MgO 4,66, K₂O 0,85 [2]. В основной стекловидной массе образца с преломлением 1,555-1,600 обнаружен скелетный в-кристобалит, захватывающий в свои внутрискелетные пространства более основное стекло, эмульсии, микролиты. Кроме того, в отдельных зонах обнаружено большое количество равномерно распределенных мелких изотропных мелких капель лешательеритового стекла. Из этого следует, что в данном случае не исключена возможность несмешиваемости в расплаве данного химического состава двух жидких фаз.

Исследование протравленного в концентрированной соляной кислоте при нагреве в течение 6 ч аншлифа синтезированного стекла показало, что оно состоит из кремнеземистого скелета с N = 1,46 и численных микролитов разнообразной формы (рис. 5). Результаты иммерсионного анализа отожженного стекла показали, что в нем имеются β -кристобалит, лешательерит, анортит CaSi₂Al₂O₈, кордиерит Mg₂Al₃Si₅AlO₁₈, псевдобру-



Рис. 6. Микроструктура огнеупора МКРА-50: *а* — корунд в связке, ×400; *б* — реакционная каемка по крупным зернам корунда, ×1450, масляная иммерсия. Свет отраженный

кит Fe₂TiO₅ (см. рис. 5), муллит Al₄OSi₂Al₂O₁₂ как с повышенными показателями преломления, так и с характеристиками обычной разновидности. Обнаружены единичные пластинки анасовита Ti₃O₅, TiO и прозрачное стекло. Малые количества анасовита, монооксида титана и муллита затрудняют диагностику этих фаз рентгенофазовым анализом [2].

Исследования синтезированного стекла на нагревательном микроскопе МНО-2 на оптической скамье показало, что температура начала размягчения стекла 880–900 °С, а конца плавления 1130 °С. Эти данные ниже на 70–260 °С температуры появления жидкой фазы в шестикомпонентной системе CaO-MgO-Al₂O₃-TiO₂-Fe₂O₃-SiO₂ [11]. Полученные результаты позволяют уточнить предложенный авторами [2] механизм синтеза муллита из ШНЭ и каолина. Возникновение центров кристаллизации и мельчайших кристаллов первичного муллита наблюдается при 900-1000 °C [11]. При 1000 °С начинается распад

твердого раствора Ti₂O₃ в электрокорунде ШНЭ. Пальнейшее повышение температуры приводит к росту кристаллов муллита. При 1100 °С образуется кристобалит. Образующаяся жидкая фаза в интервале 830-1130 °С является реакционной средой, в которой растворяются корунд и кристобалит. Увеличение жидкой реакционной среды и распад твердого раствора Ti₂O₃ в Al₂O₃ происходят практически одновременно. Увеличение доли стекла может тормозить процесс распада твердого раствора сесквиоксида титана в корунде ШНЭ с последующим окислением до рутила за счет образования поверхностной стекловидной корочки. Однако обжиг в пересыпающемся слое во вращающейся печи способствует нарушению сплошности стекловидной пленки и проникновению газообразных окислителей в глубь материала, интенсификации растворения ингредиентов за счет усиления конвекции в расплаве.

Вязкость является структурно-чувствительным фактором. Энергия активации вязкого течения титанатного расплава 100 кДж/моль. В оксидных расплавах титан находится в шестерной координации [12], образуя комплексные октаэдрические анионы [TiO₆]⁸⁻. На основании этого можно предположить, что соединения титана в ШНЭ наряду с оксидами железа снижают вязкость расплава, способствуя процессам массопереноса в жидкой фазе и формированию муллита.

Огнеупоры марки МКРА, полученные с использованием ШНЭ, плотные, мелкопористые. Количество муллита в изделии МКРА составляет 74,9 %, пористость 13,92 %, плотность 2,4 г/см³. Зерна шамота распределены практически равномерно, плотно сцементированы связующей массой. Зерна шамота практически не изменяются. Уплотняется только связка, представленная криптокристаллическим вешеством и стеклом. Мелкая фракция шамота, выкрошенные зерна ШНЭ выполняют также роль связки (рис. 6, а). Зерна шамота представлены в основном длиннопризматическим муллитом с прослойками стекла. Наблюдаются остаточные зерна шламового корунда (см. рис. 6). Они армируют тело огнеупоpa.

Изделия марки МКС-72 имеют плотные монолитные зерна шамота с округлыми порами. Однако пористость огнеупоров МКС-72 несколько выше, чем огнеупоров МКРА. Подробные сведения об изделиях МКС-72, изготовленных с применением ШНЭ, представлены авторами статьи [2]. Следует отметить также, что количество муллита в огнеупоре МЛС-62 на основе дистен-силлиманита составляет 75,11 %.

Результаты проведенных исследований не только представляют чисто научный интерес, но

и показывают целесообразность и перспективы применения ШНЭ при производстве огнеупорных изделий.

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров / В. А. Перепелицын, Н. В. Юксеева, Л. В. Острякова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 50, 51.

2. **Прутцков**, **Д**. **В**. Освоение технологии муллитокорундовых огнеупоров с применением шлама нормального электрокорунда / *Д*. В. Прутцков, В. Д. Троян, И. П. Малышев, Т. Ф. Шаповалова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 2. — С. 26–29.

3. **Прутцков, Д. В.** Синтез муллита из шлама нормального электрокорунда и каолина / <u>Д.</u> В. Прутцков, В. <u>Д.</u> Троян, И. П. Малышев [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 10. — С. 13–15.

4. Шинка, В. П. Шлам нормального электрокорунда — материал для огнеупорной промышленности / В. П. Шинка, М. Е. Узоровская // Огнеупоры. — 1989.— № 3. — С. 32, 33.

5. *Гасик, М. И.* Электроплавка алюмосиликатов / *М. И. Гасик, Б. И. Емлин, И. С. Климкович, С. И. Хитрик.* — М. : Металлургия. 1971. — 304 с.

6. **Карякин, Л. И.** Петрография огнеупоров / Л. И. Карякин. — Харьков : Металлургиздат, 1962. — 314 с.

7. **Беляков, А. В.** Твердые растворы оксида кремния в муллите / *А. В. Беляков* // Стекло и керамика. — 2003. — № 3. — С. 17–20.

8. *Шарапова, В. В.* Особенности химико-минерального состава набивного компенсационного слоя футеровки после службы / *В. В. Шарапова* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 3-5.

9. **Ковылов, В. М.** Материалы и изделия из огнеупорных стекловолокон системы Al₂O₃-SiO₂, покрытых стеклопленкой / В. М. Ковылов, Ю. И. Томилин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 10. — С. 39-42.

10. **Аппен, А. А.** Химия стекла / А. А. Аппен. — Л. : Химия, 1974. — 352 с.

11. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / *А. С. Бережной*. — Киев : Наукова думка, 1970. — 544 с.

12. **Резниченко, В. А.** Электрометаллургия и химия титанатов / В. А. Резниченко, В. С. Устинов, И. А. Карязин, А. И. Петрушка. — М. : Наука, 1982. — 278 с. ■

Получено 25.02.13 © В. В. Шарапова, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



К. т. н. Л. М. Аксельрод¹, В. В. Ряшин², Е. И. Поспелова³, И. Г. Марясев³

- ¹ Представительство ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия
- ² Представительство ООО «Группа «Магнезит», г. Магнитогорск, Россия
- ³ ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 666.762.32.044.28:621.746.329.047

ПРИМЕНЕНИЕ ТОРКРЕТ-МАСС ОСНОВНОГО СОСТАВА В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШАХ МНЛЗ, РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОСТАВОВ

Рабочий слой футеровки промежуточного ковша МНЛЗ обеспечивает функционирование агрегата на протяжении 10-ч разливки металла. Приведены этапы разработки составов второго поколения торкрет-масс торговой марки Dalgun. Представлены результаты петрографических исследований рабочего слоя футеровки периклазового и периклазофорстеритового составов после службы.

Ключевые слова: периклаз, торкрет-масса, промежуточный ковш, МНЛЗ.

введение

Промежуточный ковш МНЛЗ долгое время считался емкостью для распределения металла по ручьям и поддержания скорости разливки стали при смене сталеразливочного ковша. В настоящее время промежуточный ковш — это металлургический агрегат, наделенный самостоятельными функциями. В первую очередь он служит для рафинирования металла. Рабочий слой футеровки промежуточного ковша обеспечивает непрерывность процесса разливки без замены ковша; при этом рабочий слой футеровки не должен служить источником неметаллических включений в стали. Общепризнаны преимущества футеровки из неформованных огнеупоров на основе оксида магния.

С конца XX века на этапе увеличения производительности МНЛЗ в рабочем слое футеровки промежуточных ковшей на металлургических предприятиях СНГ взамен штучных алюмосиликатных изделий начали использовать торкрет-массы основного состава производства фирм Германии, Австрии, Турции, Словакии и других стран. Некоторое количество торкрет-масс изготавливали на российских огнеупорных предприятиях, в частности в ОАО «Комбинат «Магнезит». Применение торкрет-масс позволило снизить трудозатраты и время на подготовку промежуточных ковшей к разливке, снизить в стали долю неметаллических включений.

В последние годы наблюдается интенсивный рост серийности разливки (плавка на плавку) и соответствующих требований к массе, особенно на сортовых МНЛЗ. В 2008 г. сериями более 20 плавок осуществлялась разливка на 10 % МНЛЗ металлургических предприятий СНГ, в 2011 г. таких МНЛЗ было уже 30 % (речь идет о МНЛЗ с бесстопорной разливкой стали и с применением устройств быстрой замены нижнего стакана-дозатора на сталеразливочном ручье). Для ряда предприятий требование к обеспечению серийности 40 и более плавок — норма. Мировой опыт показывает, что и с точки зрения длительности эксплуатации и решения задачи минимального образования включений в промежуточном ковше преимущество за массами периклазового состава; при большей серийности рекомендуются массы периклазофорстеритового состава. Источником форстерита обычно является оливин, реже обожженный дунит, добавляемый в состав периклазовой массы.

В комплекс требований к выполнению футеровки из периклазовых масс, чаще торкрет-масс, входят также возможность нанесения массы на арматурный слой футеровки (бетонный многократного использования стойкостью 1000 плавок и более) за минимальное время, сохранение ее сплошности в период сушки и разогрева футеровки и минимальное время, необходимое для сушки торкрет-слоя (обычно до 5 ч), минимальная теплопроводность в рабочем состоянии. В период эксплуатации торкрет-футеровка (расходная футеровка) не должна спекаться на всю толщину и тем более с арматурным слоем бетонной футеровки промежуточного ковша.

ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Производство периклазовой торкрет-массы начато на приспособленном участке в одном из основных цехов комбината «Магнезит». Наряду с массой марки ПТМС для слябовых МНЛЗ с серийностью до 15 плавок разработано и освоено производство



Рис. 1. Термограммы нескольких образцов масс: ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; цифры в скобках — номера проб

масс марок ПМТ-85 и ПМТ-86 для разливки стали большими сериями.

Второе поколение торкрет-масс осваивали на специализированном производстве ООО «Магнезит-торкрет-массы» (2007 г.). Цех оснащен современным помольным и смесительным оборудованием, включая автоматизированную систему управления процессами дозирования и смешения с фиксацией состава каждого замеса (масса замеса 1 т). Разработаны две массы: периклазовая марки Dalgun P-803 и периклазофорстеритовая марки Dalgun P-802. Повышение качества масс, в том числе при серийности более 40 плавок на промежуточный ковш, способствовало увеличению числа потребителей. Соответственно разработано и освоено производство торкрет-масс марки Dalgun P-804 и ряда марок серии Dalgun PL.

Разработка новых составов масс — результат анализа условий службы промежуточных ковшей, исследований физико-химических процессов, протекающих в футеровке на всем протяжении ее существования, моделирования процессов в футеровке при разных температурах и при воздействии на нее металла и шлака. Для апробации технологии нанесения массы в полупромышленных условиях используется стенд, в составе которого эксплуатируется промышленная торкрет-установка, где осуществляются процессы нанесения торкрет-массы, сушки и разогрева футеровки.

К 2010 г. разработана методика выбора вещественного состава торкрет-масс с учетом рассчитываемых модулей основности шлака. Эта мето-

дика позволила обосновать формирование высокоогнеупорной составляющей футеровки на стации ее разогрева с целью увеличения стойкости на первых сериях разливки. Методика позволяет vчесть и другие особенности технологии потребителя. В течение ряда лет методика проходила апробацию, критерием было поведение футеровки в реальных производственных условиях. В настоящее время торкрет-массы создаются и изготавливаются под требования конкретного заказчика и в случае изменения условий эксплуатации подвергаются модернизации либо предлагается иная масса.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ

При серийности разливки через промежуточный ковш до 15 плавок периклазовые массы первого поколения полностью удовлетворяют требованиям потребителя. При разливке (плавка на плавку) более 20 плавок при остаточном слое футеровки толщиной до 35 мм фиксировали спекание этого слоя на всю толщину; иногда происходило спекание с арматурным слоем футеровки. Это, естественно, затрудняло операцию удаления остатков металла и расходной футеровки промежуточных ковшей после разливки.

Термические исследования масс показали (рис. 1), что в низкотемпературной области (от 35 до 200 °C) удаляется механическая и адсорбционная вода; в области средних температур (от 200 до 500 °C) происходит выгорание органических веществ, увеличивается открытая пористость и сни-



Рис. 2. Микроструктура рабочей зоны образца футеровки из массы ПТМС в шлаковом поясе (РЭМ, детектор BSE): 1 — периклаз; 2 — силикаты; 3 — поры

жается кажушаяся плотность: при более высоких температурах (от 550 до 820 °C) наблюдаются термическое разложение кристаллических соединений (карбонатов и компонентов связующего вещества), объемные изменения, преобразования в структуре. При 820-1100 °С образцы торкрет-масс инертны, изменения объема образцов не происходит. Дальнейшее повышение температуры сопровождается твердофазными химическими реакциями; наблюдаются взаимное растворение фаз (оксидов, соединений) с образованием новых фаз, плавление отдельных составляющих, полиморфные превращения отдельных фаз. Происходят снижение открытой пористости и уплотнение образца, изменение механических и физико-химических характеристик материала и приближение их к характеристикам спеченного равновесного материала. В этом состоянии футеровка подвергается воздействию расплава стали и жидкого шлака. Известно, что коррозия рабочего слоя футеровки осуществляется в первую очередь под воздействием шлака и в меньшей степени расплава металла. Жидкий шлак проникает в

поры, вступая в химическое взаимодействие с компонентами огнеупора, в первую очередь с легкоплавкими силикатами (монтичеллитом и мервинитом). Химический состав шлака: обычно преобладают оксиды кальция и кремния с CaO/SiO2 от 0,4 до 1,3 (для ШОС на основе скоксованной рисовой шелухи количество SiO₂ может превышать 80 % при содержании СаО <1 %); к наиболее агрессивным компонентам ШОС следует отнести оксиды щелочных металлов (К и Na) и фтор, каждого до 3 %. Оксиды щелочных металлов разрушают зерна периклаза, а фтор ускоряет спекание периклазовых футеровок, увеличивая теплопроводность. Легкоплавкие новообразования растворяются в шлаке, высокоогнеупорные новообразования и зерна периклаза вымываются, переходя в шлак.

Петрографические исследования образца футеровки из периклазовой массы ПТМС после разливки 15 плавок подтверждают механизм описываемого процесса. Футеровка находилась в контакте с наиболее распространенным шлаком промежуточного ковша — силикатной массой, состоящей из кальциевого и сложного алюмосиликата (табл. 1). В образце огнеупора выделены две зоны: наименее измененная (холодная) и измененная (рабочая) в контакте со шлаком.

Исследование образца футеровки массы ПТМС после разливки 19 плавок фиксирует ее спекание практически на всю толщину с интенсивной пропиткой футеровки силикатами (рис. 2) и уменьшением пористости массы, что неизбежно сопровождается ростом ее теплопроводности. В результате этого происходит диффузионное спекание компонентов торкрет-массы с алюмосиликатной составляющей арматурного слоя футеровки. В контактной зоне торкрет-массы с арматурным слоем футеровки (мощность зоны 4–5 мм) образуется мелкокристаллическая алюмомагне-

Зона	Мощность зоны, мм	Фазовый состав	Поры	Общая пористость, %
Холодная	3–5	Спеченный периклаз, монтичеллит, включения сложного алюмосиликата	Изолированные, округлые, редко сообщающиеся, корродированные	25–30
Рабочая	20–25	Спеченный периклаз, замоноличенный силикатной массой на основе монтичеллита, с присутствием до 3 % MnO и до 3 % Fe ₂ O ₃ ; на контакте с частицами периклаза присутствуют кристаллы алюмомагне- зиальной шпинели (<30 мкм), флюорита (<30 мкм) и перовскита (<15 мкм)	Изолированные, округлые размера- ми до 20-70 мкм	3–5
Шлаковая корочка	~5	Силикатная масса на основе грассуляра (кальцие- вый алюмосиликат), реже ларнит и сложный алюмосиликат, присутствуют зерна периклаза, вымытые из футеровки	_	_

Таблица 1. Характеристика образца периклазовой торкрет-массы марки ПТМС после службы

зиальная шпинель. Силикаты, поступающие из шлака и возникающие в футеровке, также вступают во взаимодействие с алюминатами кальция арматурного слоя футеровки с образованием анортита. При спекании удаление остатков металла и рабочего слоя футеровки из промежуточного ковша после разливки затруднено.

При разработке масс второго поколения были созданы условия для постоянного присутствия к окончанию процесса эксплуатации промежуточного ковша легко разрушающейся при кантовке холодной зоны расходной футеровки, находящейся в контакте с арматурным слоем футеровки. Комплексное создание таких условий включает:

 подбор новых периклазовых порошков (химический состав, пористость, гидратационная устойчивость) рационального зернового состава;

 использование различных комбинаций волокнистых (органических и керамических) материалов для улучшения адгезионных свойств масс, сохранения сплошности слоя торкрет-массы в период сушки и устранение спекания расходной футеровки на всю толщину в процессе эксплуатации;

 оценка влияния применяемого комплексного связующего на служебные свойства массы и корректировка, разработка при необходимости нового состава связующего для улучшения эксплуатационных свойств торкрет-слоя;

 использование новых материалов, повышающих металло- и шлакоустойчивость торкрет-масс (высокоплотные спеченные порошки, плавленый периклаз и т. д.);

 исследование влияния химического состава массы (наполнителя и матрицы, включая связку) на процесс образования легкоплавких соединений при взаимодействии со шлаком при температуре эксплуатации;

 влияние характера поровой структуры спекшейся торкрет-массы на теплопроводность и скорость проникновения шлака в глубь огнеупора с учетом градиента температур;

 скорость гидратации периклаза, процесс удаления влаги из материала и прогноз поведения массы после затворения водой до завершения процесса сушки футеровки;

 влияние процессов гидратации и дегидратации компонентов на деформационные изменения структуры и прочность торкрет-слоя;

 сравнительный анализ и оценка эксплуатационных свойств масс.

Основа нового поколения торкрет-масс — спеченный периклаз, сложенный крупными кристаллами периклаза с содержанием MgO не менее 92 %, CaO не более 2,5 %, SiO₂ не более 3 %, ΣR_2O_3 не более 3 % с потерей массы при прокаливании не более 0,15 % и степенью гидратации не более 3 %. Особое внимание уделено фракциям 0,5–0,1

и мельче 0,063 мм, ответственным за процесс спекания. Выбранные порошки позволили получить рост образцов из масс при 300 °С (температура сушки массы) на 0,8 %. Увеличение объема торкрет-массы в интервале от 30 до 300 °С положительно сказалось на формировании торкрет-слоя в процессе сушки, так как гарантировало отсутствие усадочных трещин. Изучение процесса сушки показало, что максимальное удаление влаги происходит на начальных этапах сушки при достижении температуры слоя 100 °С. Первый пик на термограмме, соответствующий выгоранию органического волокна масс, фиксируется при 340-350 °C, полное выгорание достигается при 550 °С. Следовательно, реально удаление связанной влаги происходит по сообщающимся порам. Поэтому выбран фракционный состав периклазового порошка с упаковкой зерен, обеспечивающей необходимые значения коэффициента паропроницаемости.

Установлено, что абразивное воздействие порошков рекомендованного состава снизило также абразивное воздействие массы на узлы торкрет-установки: подающие, транспортные и смесительные шнеки, героторный растворонасос, распылитель-пушку, увеличив ресурс службы этих узлов. При этом в процессе перемешивания массы в смесительной воронке установки отсутствуют водоотделение и расслоение.

Новый фракционный состав решил также две проблемы: снижение теплопроводности футеровки при температуре эксплуатации (1500-1600 °C) до 0,4-0,7 Вт/(м·К) и формирование поровой структуры, менее подверженной пропитке расплавом стали и шлаком. Несмотря на увеличенную пористость (35-40 %) и наличие крупных объединенных пор (от 100 до 400 мкм) при температуре до 1000 °С последние при температуре эксплуатации конвертера трансформируются в изолированные поры неправильной округлой формы с преобладающими размерами 20-50 мкм; в присутствии изолированных крупных пор размерами 100-120 мм. В этих условиях вязкость расплава в межзеренном пространстве увеличивается за счет обогащения расплава оксидом магния с замедлением процесса проникновения расплава в глубь огнеупора, а также под влиянием пристеночного эффекта. Замедлению процесса пропитки способствует также снижение доли легкоплавких силикатов (в основном монтичеллита) в матрице торкрет-масс. В сравнении с массой марки ПТМС общая доля легкоплавких силикатов снижена на 7-10 %. Дополнительным положительным моментом является использование качественно иных органических и минеральных волокон; это касается также размера и количества этих материалов.

Испытания масс типа Dalgun проводили на той же МНЛЗ, что и испытания масс марки ПТМС,

при разливке той же марки стали и с применением шлаковой смеси того же состава. При кантовке скрап, остатки шлака и расходная футеровка удалялись легко из-за мощного слоя неспекшейся холодной зоны. Состав футеровки из массы типа Dalgun (табл. 2) после разливки 16 плавок существенно отличается от состава футеровки из массы ПТМС первого поколения (см. табл. 1).

Помимо улучшения коррозионной устойчивости при использовании периклазовой массы второго поколения отмечено снижение расхода материала — в среднем на 0,3 т на футеровку — за счет меньшей плотности наносимого слоя при выполнении футеровки 45-т промежуточного ковша. На рис. З показана микроструктура рабочей зоны образца массы марки Dalgun после службы. При контакте с кислым шлаком основностью менее 0,75 с повышенным содержанием фтора и щелочей (такой основностью обладают и ШОС, в ней один из компонентов — скоксованная рисовая шелуха и ее аналоги) износ торкрет-массы увеличен. Кроме того, на участке у сливного носка вблизи зоны падения струи металла фиксируется более интенсивный износ, что естественно вследствие более интенсивного обновления шлака на контакте с футеровкой на этом участке.

Дальнейшее повышение стойкости к воздействию ШОС, учитывая постоянный рост серийности разливки металла через один промежуточный ковш, осуществлено с использованием форстеритсодержащей матрицы во время службы огнеупора в дополнение к подобранному фракционному составу торкрет-массы. Образование форстерита протекает интенсивно уже при 1000– 1200 °С и заканчивается при 1450 °С [1]. При



Рис. 3. Микроструктура рабочей зоны образца футеровки из периклазовой массы Dalgun в шлаковом поясе (РЭМ, детектор BSE): 1 — периклаз; 2 — монтичеллит; 3 — форстерит; 4 — перовскит

этом образующееся твердофазное соединение увеличивается в объеме не более чем на 1 %, поэтому не разрыхляет материал. Форстерит трудно спекается, не имеет модификационных превращений при нормальном давлении, плавление без разложения происходит при достаточно высокой температуре — 1890 °C.

Форстеритсодержащая футеровка испытана в тех же условиях, что и предыдущие торкрет-массы, при том же составе ШОС и разливке 20 плавок. Холодная зона мощностью 20 мм представлена зернами минеральной добавки, частицами периклаза округлой формы, пленками силикатов (рис. 4). По периферии минеральной добавки наблюдается каемка вторичного форстерита шириной 30 мкм. Пленки силикатов в основном представлены монтичеллитом, реже сложным алюмо-

			1 5	,
Зона	Мощность зоны, мм	Фазовый состав	Поры	Общая пористость, %
Холодная	15–20	Спеченный периклаз, монтичеллит, включения сложного алюмосиликата, общее содержание силикатной фазы на 9 % ниже, чем у массы ПТМС	Изолированные, округлые, сообщаю- щиеся, от 20–100 мкм до сдвоенных размера- ми 100–400 мкм; у границы с рабочей зоной сообщающиеся поры исчезают	35—40, снижается у границы с рабо- чей зоной
Рабочая	10-15	Спеченный периклаз, замоноличенный силикатной массой на основе монтичел- лита, с присутствием до 3 % MnO и до 3 % Fe ₂ O ₃ ; на контакте с частицами перикла- за присутствуют кристаллы алюмомагне- зиальной шпинели (до 30 мкм), флюорита (до 30 мкм) и перовскита (до 15 мкм)	Изолированные, округлые размерами до 20–50 мкм, встре- чаются до 120 мкм	3–5
Шлаковая корочка	5	Силикатная масса на основе грассуляра (кальциевый алюмосиликат), реже лар- нит и сложный алюмосиликат, присутст- вуют зерна периклаза, вымытые из футе- ровки	_	_

T C O	24	~		-
	Yanavtonuctuva	<u> </u>	TODVDOT-MOCCLI MO	Whi
			IUUNUEI-MALLDI MA	TUDI

силикатом, еще реже наблюдаются кристаллы алюмомагнезиальной шпинели и перовскита. Общая пористость зоны 34-38 %. Процесс образования форстерита по периферии в рабочей зоне мощностью 10 мм выражен более явно — размер его каемок достигает 60 мкм и они нередко переходят в самостоятельную фазу. В частицах периклаза по данным РЭМ содержание Fe₂O₃ увеличивается до 3-5 % за счет диффузии ионов железа из добавки в периклаз. В пленках силикатов встречаются включения флюорита. Рабочая зона характеризуется меньшей пористостью (10-15%). что на 10 % больше, чем пористость аналогичного образца из периклазовой массы. С образованием в матрице торкрет-массы форстерита созданы условия для повышения вязкости расплава в межзеренном пространстве при проникновении в него компонентов шлака, что препятствует спеканию, а также активному проникновению силикатов в глубь огнеупора.

Регулирование процесса спекания с использованием модификаторов определяется их составом и количеством. «Некоторые добавки при высоких температурах образуют жидкую фазу, другие при спекании в твердой фазе повышают энергетическое состояние материала. Катионы спекающей добавки имеют заряд (валентность) выше, чем у спекаемого материала (оксида). Если при этом ионный радиус катиона спекающей добавки меньше размера пустот в кристаллической решетке спекаемого оксида, то происходят внедрение спекающей добавки в кристаллическую решетку и повышение ее энергетического уровня, что и обусловливает лучшую спекаемость»*. В работах А. С. Бережного показан механизм образования силикатов в многокомпонентной системе. По его данным, до образования легкоплавких трехкомпонентных соединений монтичеллита CaO·MgO·SiO₂ и мервинита 3CaO·MgO·2SiO₂ образуется целая серия промежуточных продуктов. Первичным продуктом реакции в смесях MgO, Al₂O₃ и SiO₂ в твердой фазе является шпинель, скорость образования которой наибольшая. При температуре порядка 1000 °C образуется небольшое количество форстерита. При большом количестве SiO₂ появляется кордиерит; он является главным образом продуктом реакции кремнезема со шпинелью: $2MgAl_2O_4 + 5SiO_2 = Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Кордиерит образуется с малой скоростью при 1200-1250 °C. После исчезновения периклаза глинозем реагирует с монтичеллитом, в результате чего образуются мелилитовые твердые растворы. Далее образуются анортит и кордиерит; последний уже за счет непосредственной реакции с форстеритом.



Рис. 4. Микроструктура холодной зоны образца футеровки из форстеритсодержащей массы Dalgun (РЭМ, детектор BSE): 1 — минеральная добавка; 2 — периклаз; 3 — монтичеллит + сложный алюмосиликат; 4 — форстерит; 5 — алюмомагнезиальная шпинель

Кремнезем при воздействии на форстеритовые огнеупоры прежде всего реагирует с периклазом до образования форстерита. Затем происходит реакция форстерита с монтичеллитом и шпинелью, причем в конце концов образуются метасиликаты и кордиерит. Таким образом, сначала происходит образование двойных соединений, а затем тройного. В тройной системе силикатов монтичеллит получается при введении в шихту готового силиката (например, форстерита). В этом случае реакции будут идти по принципу замещения менее активных металлов на более активные в соответствии с известным электрохимическим рядом активности металлов. Скорость образования монтичеллита особенно велика, когда часть оксида магния замещена оксидом кальция. Необходимо учитывать химический состав используемых сырьевых материалов, включая добавки, оценивать перспективы фазовых изменений в материале огнеупора в процессе его эксплуатации.

Создана методика привнесения минеральных добавок в состав шихты торкрет-масс основного состава, определены тугоплавкие и легкоплавкие соединения и их количество в эксплуатируемой футеровке. На основании полученных данных были определены фракционный состав и оптимальные количества добавок для создания новых вариантов торкрет-масс. пригодных к эксплуатации в различных условиях. Влияние присутствующих в компонентах шихты элементов и их взаимодействия, а также фазовых изменений на служебхарактеристики материала во ные время эксплуатации позволило скорректировать количество и выбор других компонентов в шихте производимых масс. На этом этапе помимо добавок, придающих футеровке шлакоустойчивость, выявили существенную значимость связующих материалов. В разработанной технологии изготовления торкрет-масс основного состава существенную роль играет связующее несмотря на то, что

^{*} Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1988. — 528 с.

его доля в шихте составляет 5–7 %. В процессе разработки и подбора связующего оценивали его влияние на процессы укладки массы, поведение в сушке, спекание при температуре эксплуатации и коррозионную устойчивость. Одна из поставленных задач включала требование заказчика к изготовлению нескольких футеровок промежуточных ковшей в смену с использованием одной торкрет-машины и снижения времени на сушку и разогрев ковша. На основании результатов лабораторных исследований были выбраны три типа связующего материала, замаркированные как JB, GN и TD.

Для сравнительной оценки свойств новых связующих их применяли в периклазовых составах без добавок с использованием периклазовых порошков одного качества и учетом ранее полученных результатов, касающихся выбора оптимального фракционного состава массы. Испытания составов масс, содержащих выбранные связующие,

проводили в одних условиях при контакте со шлаком. состоящим в основном из геленита Са₃Al₂Si₂O₁₀, алюмината кальция, марганецсодержащей шпинели и микровключений фторида кальция, в период разливки металла. Результаты анализа микроструктуры масс представлены в табл. З. В образцах футеровки после эксплуатации выделены две зоны: холодная и рабочая. Все образцы с разным содержанием силиката различаются значением общей пористости и характером поровой структуры. В образце со связкой ЈВ мощность рабочей зоны наименьшая (15 мм). В образце со связкой GN толщина спекшегося слоя максимальна (25 мм), а в образце со связкой TD носит промежуточный характер (20 мм). Характерный вид рабочей зоны торкрет-массы показан на рис. 5.

По результатам лабораторных исследований и полупромышленных испытаний выбрана связка JB, максимально удовлетворяющая многочислен-

Таблица 3. Характеристика образцов периклазовой торкрет-массы с различными связками после службы

	-	-		1
Зона	Мощность зоны, мм	Фазовый состав	Поры	Общая пористость, %
		Образец со связкой ЈВ		
Холодная	15	Спеченный периклаз, монтичеллит в виде пленок шириной до 10 мкм, зерна периклаза окружены силикатной матрицей, состоящей из монтичеллита и форстерита	Закрытые, изолирован- ные размерами до 50–100 мкм и изги- бающиеся, тупиковые шириной 25–60 мкм	- 25–30
Рабочая	20–25	Спеченный периклаз, между зерен силикат- монтичеллит, ближе к рабочей поверхности представлен ларнитом и геленитом, вблизи холодной зоны монтичеллитом, периклаз насыщен марганцем (до 2 % MnO)	Изолированные, округлые размерами до 25-150 мкм	15
		Образец со связкой GN		
Холодная	20	Аналогичный образцу со связкой JB	Закрытые, изолирован- ные размерами до 400 мкм и изгибаю- щиеся, тупиковые ши- риной 100 мкм	- 20
Рабочая	25	Спеченный периклаз, силикат представлен монтичеллитом, содержащим 3–6 % MnO, и форстеритом, в периклазе 2–3 % MnO; по мере приближения к холодной зоне кон- центрация MnO снижается до 0	Закрытые, изолирован- ные размерами 20–100 мкм	
		Образец со связкой TD		
Холодная	20	Зерна спеченного периклаза, погруженные в силикатную матрицу, состоящую из монти- челлита, реже форстерита	Изолированные размерами до 70 мкм, сообщающиеся 30–100 мкм, крупные с ответвлениями 100–400 мкм, соеди- няющиеся с сообщаю- щимися	30
Рабочая	22	Спеченный периклаз, силикат представлен монтичеллитом, содержащим 4-6 % MnO, и форстеритом, в периклазе 2-4 % MnO, по мере приближения к холодной зоне кон- центрация MnO снижается до 0	Изолированные, неправильной формы размерами 25–200 мкм	_

22

ным условиям изготовления и эксплуатации футеровки у заказчика. Применение новой связки в сочетании с остальными компонентами массы (с фиксированным составом наполнителя и матрицы, органическим и неорганическим волокном) позволило снизить влажность масс и ускорить процесс сушки торкрет-слоя, уменьшить затраты энергии при сушке. Уменьшена длительность торкретирования за счет изготовления слоя толщиной 100 мм за два прохода. Обычно при толщине слоя массы 50-60 мм и прогревании до 40 °С от тепла арматурного слоя футеровки достаточно 15 мин до полного отвердевания по всему объему. Отсутствуют оползание массы со стен при нанесении торкрет-слоя и усадочные трещины в процессе сушки и разогрева футеровки промежуточного ковша. Длительность изготовления футеровки снизилась на 30 мин. При испытании подобранных составов масс с новым связующим зафиксировано увеличение стойкости футеровки, экс-



Рис. 5. Образец торкрет-массы после службы

плуатируемой в условиях шлакового режима (CaO/SiO₂ <0,8). Новое связующее содержит компоненты, которые являются катализатором реакции образования форстерита. Если обычная реакция форстеритообразования в массах начинает активно протекать при достижении 1200 °C, то в последнем случае реакция начинается при дости-

Таблица 4.	Характеристика	образцов і	периклазовой	торкрет-массы	модифицированного со-
става (обр	азец I и II)				

Зона	Мощность, мм	Фазовый состав	Поры	Общая пористость, %
		Образец І		
Холодная	10	Спеченный периклаз, минеральная добавка. Все зерна и частицы спеченного периклаза и минеральной добавки окружены вторичной связующей матрицей, являющейся продуктом взаимодействия вяжущих материалов с осталь- ными компонентами массы	Изгибающиеся, ту- пиковые шириной до 200 мкм	40
Переходная	30	Спеченный периклаз, в поровом пространстве силикатная пленочная масса (монтичеллит) с единичными включениями алюмомагнезиальной шпинели и перовскита. От рабочей зоны к наи- менее измененной имеются 3 подзоны: пористо- стью 10 % (поры изолированные округлые), 20 % (поры изолированные изогнуто-вытянутые) и 32 % (поры изгибающиеся и соединяющиеся размерами до 200 мкм). Четкого перехода между подзонами нет	От сообщающихся до закрытых	16
Рабочая	10	Спеченный периклаз, форстерит, силикатная матрица на основе твердых растворов форстери- та с редкими включениями монтичеллита и сложного алюмосиликата. Все соединения в зоне насыщены MnO (2-3 %), особенно периклаз и монтичеллит (до 10 %)	Изолированные, округлые размерами до 400 мкм	5
		Образец II		
Холодная	6-10	Спеченный периклаз, форстерит, силикатная масса на основе монтичеллита с единичными включениями алюмомагнезиальной шпинели и перовскита	Изгибающиеся, соединяющиеся раз- мерами до 200 мкм, реже округлые до 80 мкм	30
Переходная	30	Спеченный периклаз, форстерит, уплотнение за счет силикатов; две подзоны от рабочей зоны пористостью 7 %, у наименее измененной зоны пористостью 18 %	От сообщающихся до закрытых	12-14
Рабочая	10	Спеченный периклаз, форстерит, силикатная матрица на основе твердых растворов форстери- та с редкими включениями алюмомагнезиальной шпинели	Закрытые, изолиро- ванные	6-8



Рис. 6. Микроструктура холодной зоны (РЭМ, детектор BSE): *1* — периклаз; *2* — монтичеллит; *3* — минеральная добавка; *5* — форстерит; *6* — железистая шпинель. *a* — ×25; *6* — ×100



Рис. 7. Микроструктура переходной зоны (РЭМ, детектор BSE): 1 — минеральная добавка; 2 — форстерит; 3 — монтичеллит; 4 — периклаз; 5 — алюмомагнезиальная шпинель; 6 — связующее (следы); 7 — перовскит. *a* — ×25; δ — ×100

жении 650 °C, т. е. на начальном этапе разогрева футеровки.

Различающиеся условия подготовки промежуточных ковшей к разливке металла на металлургических предприятиях потребовали модифицировать связующее ЈВ. Учтены оборудование, длительность сушки и разогрева, скорость изготовления и толщина футеровки, схема, технология изготовления, оборачиваемость ковшей. Для производства масс были выбраны две модификации связующего ЈВ. Первый вариант обеспечивает быстрое отверждение, низкое водопотребление и низкую текучесть масс, второй — текучесть со средним, более плавным отверждением, но длительность отверждения слоя толщиной 60 мм не превышает 30 мин.

Результаты петрографического анализа двух образцов футеровки промежуточных ковшей из масс с использованием модифицированного связующего позволили выделить в них три зоны (табл. 4): холодную — наименее измененную зону (рис. 6), переходную — зону насыщения силикатами (рис. 7) и рабочую — контакт с агрессивной средой (рис. 8), что отличало эти образцы от всех ранее исследованных. Присутствует локально

шлаковая корочка, контактирующая с рабочей поверхностью огнеупора, в которой часто локализованы зерна алюмомагнезиальной шпинели и присутствует марганцовистый форстерит с содержанием MnO до 8 %. В рабочей зоне наблюдается перерождение огнеупора. Минерально-фазовый состав образцов: периклаз 27-29 % (образец I), 28-30 % (образец II), остатки минеральной добавки в обоих образцах 1-2 %, форстерит 38-42 % (образец I) и 35-40 % (образец II), монтичеллит в обоих образцах до 8 %, алюмосиликаты в обоих образцах 3 %, алюмомагнезиальная шпинель от 16 до 18 %. Следует отметить, что образование шпинели происходит только внутри футеровки в зоне контакта со шлаком; в зоне контакта с металлом подобных образований нет. В образцах форстеритовая матрица в совокупности со шпинелью увеличивает стойкость и шлакоустойчивость. На рабочих поверхностях обоих образцов футеровки после службы толщина шлаковой корочки не превышает 2 мм и наблюдается только в самых широких частях. Остальная поверхность ровная, без шлака, что указывает на минимальную смачиваемость футеровки шлаковым расплавом в процессе ее эксплуатации. Оценка влияния торкрет-массы

24



Рис. 8. Микроструктура рабочей зоны (РЭМ, детектор BSE): *1* — периклаз; *2* — форстерит; *3* — монтичеллит; *4* — алюмомагнезиальная шпинель; *5* — магнезиоферрит. *a* — ×25; *б* — ×100

на качество металла с написанием актов показала, что состав крупных включений соответствовал составу неметаллических включений, встречающихся в серийных плавках на этапе подготовки металла к разливке. Включений, источником которых могла быть торкрет-масса, не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение получили торкрет-массы марок Dalgun P-801, Dalgun P-802, Dalgun P-803, Dalgun P-804 и Dalgun PL-85. В меньших объемах под индивидуальные условия разработаны и поставляются массы марок Dalgun P-703, Dalgun PK-87, Dalgun PKO-75, Dalgun PL-65 и PL-75. Каждая марка разработана под определенный модуль основности с учетом щелочей ($M_0 = (MgO + CaO + K_2O + Na_2O)/(SiO_2 + Al_2O_3)$), в контакте с которым находится футеровка.

Торкрет-массы марок Dalgun P-803 и P-801, Dalgun P-703, Dalgun PK-87 работают в контакте со шлаком основного состава или состава, приближенного к основному, с CaO/SiO₂ от 0,75 до 1,00 и обеспечивают разливку стали в течение 14—35 ч. Торкрет-массы марок Dalgun P-802 и P-804, Dalgun PKO-75, Dalgun PL-75 и PL-65 рекомендованы для эксплуатации в промежуточных ковшах с кислым шлаком (CaO/SiO₂ <0,75) и позволяют разливать сталь в течение 30-50 ч.

Данные представлены по результатам мониторинга эксплуатации футеровки промежуточных ковшей на многих металлургических предприятиях. При разработке масс отошли от тенденции поставок только периклазофорстеритовых масс для длинных серий, на новых массах периклазового состава Dalgun P-703 и Dalgun PK-87 достигнута стойкость 30 ч разливки, что соответствует длинным сериям по ряду предприятий.

Разработанные составы масс изготавливаются Группой «Магнезит» в ООО МТМ (г. Сатка).

Потребителями являются более 20 металлургических предприятий. Продукция в полной мере отвечает современным требованиям потребителя, а также обеспечивает необходимую стойкость футеровки промежуточных ковшей и безаварийную разливку металла. Использование в производстве масс порошков специального фракционного состава, соблюдение точного количественного и качественного составов минеральных добавок, связующих в значительной мере повлияли на эксплуатационную надежность торкрет-масс на всех стадиях подготовки промежуточных ковшей МНЛЗ к разливке. Отсутствие спекания масс на всю толщину торкрет-слоя позволяет обеспечить также низкую теплопроводность слоя футеровки — от 0,4 до 0,7 Вт/(м·К) при 1500-1600 °С, что максимально приближено к теплоизоляционным материалам. Применение торкрет-масс Группы «Магнезит» позволяет разливать серии до 50 плавок без спекания с арматурным слоем футеровки промежуточного ковша.

Группа «Магнезит» осуществляет комплексное обеспечение потребителя огнеупорами. В частности, поставляются теплоизоляционные материалы, сухие массы высокоглиноземистого состава для арматурного слоя футеровки, периклазовые и периклазофорстеритовые торкрет-массы, металлоприемники, перегородки и плиты для «бойной» зоны как основного, так и корундового состава, сухие массы для футеровки крышек промежуточных ковшей и т. д. Кроме того, осуществляется инжиниринговое обеспечение — от выполнения проекта и поставки материалов до поставки, эксплуатации и ремонта оборудования, необходимого для проведения футеровочных работ на промежуточных ковшах МНЛЗ. ■

> Получено 26.09.12 © Л. М. Аксельрод, В. В. Ряшин, Е. И. Поспелова, И. Г. Марясев, 2013 г.

Д. Ю. Кропачёв, А. А. Гришин, А. Д. Масло

ОАО НПП «Эталон», г. Омск, Россия

УДК 669.15.017:536.5

СПОСОБЫ ОПЕРАТИВНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВА МЕТАЛЛОВ ДЛЯ НУЖД МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Рассмотрены различные методы измерений температуры расплавов черных и цветных металлов, преимущества и недостатки данных методов.

Ключевые слова: измерение температуры расплава металла, термопреобразователь, оптоволоконный пирометр.

Развитие литейного производства машиностроительных предприятий неотъемлемо связано с их оснащением как технологическим оборудованием для производства плавки и литья различных марок металлов, так и с оснащением современными приборами контроля качества выполнения технологических процессов плавки. Большая часть измерений приходится на долю контроля и регулирования температуры как при плавке, так и при разливке металла.

На сегодняшний день в данном секторе металлургии широко используют переносные штанги со сменными одноразовыми пакетами платиновой группы различных конструкций, предназначенные для оперативных замеров температуры. Одним из основных недостатков данных устройств является очень короткий промежуток времени замера (порядка 3-7 с) при благоприятных условиях. Точность измерений температуры расплавленных металлов, в которых первичным звеном являются одноразовые термопреобразователи, определяется сходимостью показаний термопреобразователя, погрешностью измерения и регистрации выходного сигнала датчика, методической погрешностью и, наконец, погрешностью градуировки.

Температура плавления большинства черных металлов лежит в диапазоне 1400–1700 °С. Для измерений температуры в данном диапазоне, как правило, используют термопары платиновой группы ТПР (тип В) с диапазоном измеряемых температур 600–1800 °С и вольфрам-рениевые ТВР (тип А) с диапазоном 1000–2500 °С. Следует отметить, что пределы допускаемых отклонений ТЭДС от HCX 2-го класса допуска для таких термопреобразователей согласно ГОСТ Р 8.585 от 800 до 1800 °С рассчитывают по формулам

 $\pm \Delta t = 0,0025t$ для ТПР,

 $\pm \Delta t = 0,005t$ для TBP,

26

где $\pm \Delta t$ — предел допускаемых отклонений термопреобразователя, °C; t — измеряемая температура, °C.

Таким образом погрешность самого термопреобразователя при измерении температуры расплава черных металлов при 1600 °C составит ±4 °C для ТПР и ±8 °C для ТВР; однако это при идеальных условиях измерения. Сюда не входят погрешность вторичного прибора, снимающего и преобразующего в температуру показания с термопреобразователя, а также методическая погрешность самого процесса измерения. Исходя из этого, суммарная погрешность измерений температуры расплава стали вышеописанным методом, как правило, составляет ±(6-20) °C для ТПР и ±(10-30) °C для ТВР.

Авторы настоящей статьи предлагают опробованный способ оперативного измерения температуры различных марок сталей, чугунов, а также цветных металлов, в основе которого лежит пирометрический метод измерений. Естественно, достоверность результатов измерения температуры жидких металлов пирометрическим способом в условиях задымленности, наличия шлака на поверхности, изменяющегося коэффициента излучательной способности зеркала расплавленного металла остается по-прежнему актуальной. Инженерами НПП «Эталон» найден ряд изобретательских решений, позволяющих устранить вышеперечисленные недостатки, и опробованы готовые решения на реальных промышленных объектах.

Для измерения температуры расплавов был разработан оптоволоконный пирометр ПД-6, отличающийся от классических пирометров тем, что приемник ИК-излучения и блок обработки сигнала разнесены с помощью высокотемпературного оптоволоконного кабеля, выдерживающего температуру до 200 °C. Таким образом, при-



Рис. 1. Измерение температуры расплава стали в индукционной печи



Рис. 2. Чехол после службы в расплаве металла



Рис. 3. Устройство для оперативного измерения температуры расплава металла

емник ИК-излучения с оптоволоконным кабелем может находиться в зоне измерений с повышенной температурой и электромагнитными помехами, где другие электронные приборы выходят из строя.

Для устранения влияния коэффициента излучательной способности на показания пирометра

ПП-6 в расплаве металла с помошью специального чехла формируется полость с коэффициентом излучательной способности, близким к коэффициенту излучательной способности модели АЧТ, что повышает точность измерений пирометрическим способом. Поскольку применяемый чехол, предназначенный для измерения температуры стали, оптически прозрачен в диапазоне от 300 до 2500 нм, пирометр фактически «смотрит» непосредственно сквозь прозрачный чехол на полость, образованную в расплаве металла. Благодаря такому решению существенно снижается длительность термической реакции измерений до 4-7 с с момента погружения в расплав чехла. На рис. 1 показан процесс измерения температуры расплава стали в индукционной печи с помощью одного из вариантов конструкции чехла. Процесс измерений длился около 30 с, хотя показания установились спустя 4-7 с после ввода чехла в расплав. Скорость ввода чехла в расплав не нормировалась.

В качестве контрольного датчика для замера использовали термоэлектрический преобразователь ТПР 5.182.004, помещенный в кварцевую пробирку. Разность показаний между ними не превысила 4 °С при измеряемой температуре 1586 °С. Из рис. 2 видно, что разрушение чехла в расплаве не произошло. Разрушение происходит после замера, в момент остывания металла. При его наличии на поверхности чехла образуется металлическая корочка, которая и приводит к его разрушению.

Для удобства измерений температуры расплава металла в индукционных печах инженерами предприятия конструкция была переработана и видоизменена (рис. 3). Следует отметить, что такая конструкция позволяет легко менять различные типы чехлов и использовать ее для измерения температуры как черных металлов, так и цветных в интервале 400-1800 °С. Конструкция позволяет также уменьшить финансовые затраты, связанные с износом классических датчиков температуры, так как при выходе из строя замене подлежит лишь съемный чехол, стоимость которого существенно ниже стоимости термоэлектрических преобразователей платиновой группы. ■

Получено 03.04.12 © Д. Ю. Кропачёв, А. А. Гришин, А. Д. Масло, 2012 г.

27

К. т. н. Л. А. Плясункова, к. т. н. И. Ю. Келина, Л. А. Чевыкалова

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

УДК 666.762.93.018.9-486

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ Si₃N₄-SiC_f

Рассмотрены проблемы создания керамоматричных композитов (КМК) в системе Si₃N₄—SiC_f в условиях горячего прессования. Приведены результаты экспертной оценки физико-механических свойств и исследования микроструктуры композитов методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Комплексный анализ микроструктуры позволил выявить особенности ее формирования в КМК и поведения волокон SiC_f различных типов в условиях разработанной технологии. Дальнейшее повышение уровня свойств КМК в данной системе следует искать в создании межфазного слоя оптимального состава, контролирующего сцепление волокна и матрицы.

Ключевые слова: керамоматричные композиты (КМК), горячее прессование, композиция [Si₃N₄-Y₂O₃], механическая смесь Si₃N₄+MgO.

введение

Техническая керамика — это обширный класс прогрессивных монолитных материалов, которые обладают термодинамической стабильностью, инертностью по отношению к воздействиям многих химически агрессивных сред, высокими показателями механических свойств (упругость, твердость, прочность), а также широким диапазоном изменения теплофизических характеристик в зависимости от состава. Однако особенности межатомных связей ионно-ковалентного типа определяют главный недостаток керамики, ограничивающий ее применение, — хрупкость.

Одним из направлений решения этой проблемы в настоящее время признано создание армированных керамоматричных композитов (КМК). Наряду с активно разрабатываемыми в мире КМК с матрицей на основе SiC интерес представляют и композиты с матрицей Si₃N₄, армированной волокнами карбида кремния (SiC_f). Использование в качестве матрицы нитридкремниевой керамики позволяет получать наивысшие значения прочности и вязкости разрушения, а волокна из карбида кремния обладают высокой стойкостью к окислению и хорошей совместимостью с большинством матричных материалов.

В настоящей работе исследовали микроструктуру и свойства КМК в системе Si₃N₄-SiC_f, полученных горячим прессованием.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве матрицы использовали ультрадисперсную порошковую композицию [Si $_3N_4$ -Y $_2O_3$], полученную плазмохимическим синтезом (ПХС), а

также механическую смесь Si₃N₄ + MgO, в которой Si₃N₄ был получен методом самораспространяюшегося высокотемпературного синтеза (СВС). Микроструктура монолитного материала [Si₃N₄-Y₂O₃] представляет собой высокоплотную матрицу, образованную зернами игольчатой, призматической и неопределенной морфологии размерами 0,5-1,0 мкм с эффектом самоармирования удлиненными зернами β-Si₃N₄ (1-6 мкм); с тугоплавкой межзеренной фазой, представленной фазами 10Y₂O₃·9SiO₂·Si₃N₄ и Si₃N₄·Y₂O₃; с высокой степенью кристалличности (до 96%) (рис. 1, а). Микроструктура монолитного материала на основе Si₃N₄ + MgO также состоит из игольчатых зерен размерами 1-5 мкм и крупных зерен вытянутой формы длиной 7-20 мкм (в поперечнике 2-5 мкм). Мелкие зерна группируются вокруг крупных зерен, что также создает эффект самоармирования материала (рис. 1, б). Свойства монолитных материалов на основе Si₃N₄ представлены в табл. 1.

В качестве армирующих элементов при создании КМК использовали волокна SiC_f отечественного и зарубежного производства [1, 2]. Как видно из табл. 2, отечественные волокна характеризуются примерно таким же уровнем свойств, что и волокна марки Nicalon. Волокна марки Hi(s) содержат значительно меньшее количество кислорода, что существенно повышает их термическую стабильность. Большей термостойкостью обладают волокна марки Тугаппо, в состав которых входит модифицирующая добавка титана. Для волокон SiC_f характерно плотное строение. По данным [3], они состоят из кристаллитов поликристаллического β-SiC размерами 0,7–10 нм. Кристаллиты



Puc. 1. Микроструктура монолитного материала на основе $[Si_3N_4-Y_2O_3](a)$ и Si_3N_4 + MgO (b)



Рис. 2. Морфология непрерывных волокон SiC_f: a — Tyranno TM-S1HO8PX; δ — Nicalon Hi(s); e — Nicalon NLM-200; *г* — производства ВНИИПВ

не имеют преимущественной ориентации в каком-либо направлении. На поверхности зарубежных волокон наблюдаются дефекты в виде образований неопределенной морфологии (рис. 2, а-в). Поверхность экспериментальных волокон отечественного производства гладкая и не содержит явно выраженных дефектов (рис. 2, г).

Композиты Si_3N_4 -SiC_f изготавливали способом горячего прессования препрегов, полученных пропиткой волокон SiCf суспензией порошка

Таблица 1. Характеристики монолитных матричных материалов										
Состав и способ получения исходных порошков	Плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Вязкость разрушения, МПа·м ¹⁷²	Микротвердость, МПа						
[Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃], ПХС	3,45	750	7	17000-20000						
Si_3N_4 + MgO, CBC	3,10	600	5	14000-15000						



Рис. 3. Структура препрега в КМК Si₃N₄-SiC_f



Рис. 4. Распределение матрицы Si_3N_4 между SiC_f в KMK Si_3N_4 -SiC_f



Рис. 5. Ориентация SiC_f в матрице параллельно (*a*) и перпендикулярно (*б*) усилию горячего прессования

матрицы в водном растворе полимера на малогабаритной установке ОТГ 35 в графитовых прессформах при 1700–1850 °С, давлении 20–25 МПа в среде азота с выдержкой в течение 1 ч. При использовании в качестве исходного сырья механической смеси нитрида кремния с оксидом магния температура и давление составляли 1600–1700 °С и 10–15 МПа соответственно.

На полученных образцах КМК проведена экспертная оценка физико-механических свойств и исследована микроструктура методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроскопе EVO 40 XVP с энергодисперсионным спектрометром «Roentec-Quantax QS1», Германия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования микроструктуры препрегов показали, что во всех композитах достигается полное смачивание волокон матричным порошком (рис. 3), что обеспечивает изолированность между собой волокон слоем матрицы толщиной 1–10 мкм в процессе синтеза (рис. 4). Также в процессе горячего прессования сохраняются заданная ориентация, форма и геометрические размеры SiC_f (рис. 5). Очень важным с точки зрения

улучшения прочностных характеристик КМК является состояние волокон SiC_f, которые подвергаются воздействию высоких температур в процессе горячего прессования. Исследования с помощью электронной микроскопии показали, что в процессе синтеза композитов в волокнах происходят увеличение размера пор и рост кристаллитов β-SiC от 20 до 100 нм (рис. 6). Увеличение пористости связано с процессами окисления, которые происходят выше 1200 °С в результате взаимодействия кислорода, входящего в состав волокон, с карбидом кремния по реакции SiC + O₂ = = SiO + CO с образованием нестабильного монооксида кремния. Это приводит к потере углерода. а вследствие этого к понижению прочности волокон [4].

В волокнах Nicalon Hi(s) и Тугаппо TM-S1HO8PX кристаллиты равномерно распределены в объеме волокна, имеют сферическую форму и образуют агломераты размерами примерно до 200 нм (рис. 6, a, δ). В волокнах Nicalon NLM-200 кристаллиты не имеют четко выраженной морфологии, а размер агломератов составляет более 1 мкм (рис. 6, e). Микроструктура волокон SiC_f производства ВНИИПВ различается в зависимости от использованной матрицы. В композитах с

30





Рис. 6. Микроструктура волокон SiC_f: *a* — Nicalon Hi(s); δ — Тугаппо ТМ-S1HO8РХ; *в* — Nicalon NLM-200; *г*, ∂ — производства ВНИИПВ в КМК с матрицей Si₃N₄ + MgO (*г*) и [Si₃N₄ – Y₂O₃] (∂); *а*-*г* — ×10000; ∂ — ×70000

матрицей Si₃N₄ + MgO кристаллиты в волокнах образуют агломераты неопределенной морфологии размерами от 200 до 400 нм (рис. 6, e), а в композитах с матрицей [Si₃N₄-Y₂O₃] размер агломератов менее 200 нм (рис. 6, d). Во всех волокнах присутствуют поры, которые распределяются по границам агломератов. В КМК с матрицей Si₃N₄ + MgO волокна SiC_f имеют наибольший раз-

мер пор, в композитах с матрицей $[{\rm Si}_3{\rm N}_4{\rm -}{\rm Y}_2{\rm O}_3]$ — наименьший.

Исследования показали, что все используемые волокна в различной степени претерпевают структурные изменения в процессе синтеза композитов, что является понижающим фактором для достижения высоких значений механических характеристик. Следует отметить, что в меньшей

T C D	N/	~	
	Yanavtonuctuvu		2 VNONUUR
	Λαυακιευητιήκη	ουποκοπ καυονά	а кремпил

Показатели	«UBE Industries», Ltd, Япония	«Nippon Carbon», Япония	«Nippon Carbon», Япония	ГП ВНИИПВ, Россия
Марка	Tyranno	Nicalon	Nicalon	_
Сорт	TM-S1HO8PX	NLM-200	Hi(s)	—
Состав	Si-Ti-C-O	Si-C-O	Si-C-O	Si-C-O
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,7–2,8	2,5-3,0	2,5-3,0	2,0-3,5
Модуль упругости, ГПа	170-180	180-200	300-350	250
Содержание кислорода, %	12	12	0,5	18
Плотность, г/см ³	2,3-2,4	2,5	2,5	—
Примеси, %	Ti (1,5–3,0)	—	—	—
Диаметр, мкм	8-10	12-15	10-15	17-22





Рис. 8. Типичные рентгеновские спектры волокон SiC_f в КМК с матрицами $Si_3N_4 + MgO(a)$ и $[Si_3N_4 - Y_2O_3]$ (б)





степени этот процесс проявляется в образцах с матрицей $Si_3N_4 + MgO$, армированной волокнами Tyranno TM-S1HO8PX с добавкой титана, который повышает температуру разупрочнения, и волокнами Nicalon Hi(s), которые содержат минимальное количество кислорода. Наименьшему деструктурированию подвержены отечественные волокна SiC_f в композитах с матрицей [Si₃N₄-Y₂O₃].

Исследования с помощью СЭМ границы раздела между волокном и матрицей показали, что между ними во всех композитах наблюдается плотный контакт на уровне химического взаимодействия, однако формирование интерфазы при этом не установлено (рис. 7). По данным РСМА в процессе синтеза композитов происходит диффузия иттрия или магния, входящих в состав исходных матриц, из межзеренной фазы в объем волокон SiC (рис. 8).

Матрица Si₃N₄ + MgO в зоне контакта с волокнами претерпевает морфологические изменения (рис. 9, *a-e*). На поверхности зерен наблюдаются выделения неопределенной морфологии размера-

Рис. 9. Микроструктура матрицы $Si_3N_4 + MgO$ в зоне контакта с волокнами SiC_f (*a*-*г*) и матрицы $[Si_3N_4-Y_2O_3]$ с волокнами SiC_f ВНИИПВ (*д*): *a* — Nicalon NLM-200; *б* — Nicalon Hi(s); *в* — Тугапло TM-S1HO8PX; *г* — производства ВНИИПВ; *a*-*г* — ×70000; *д* — ×40000

ми около 50 нм. Вероятнее всего, это связано с процессами окисления, которые происходят из-за присутствия кислорода в составе волокон. Наиболее активно окисление матрицы проходит в КМК с волокнами SiC_f Nicalon NLM-200, Тугаппо TM-S1HO8PX и ВНИИПВ с максимальным количеством кислорода. В меньшей степени этому процессу подвержены волокна Nicalon Hi(s), так как содержание кислорода в них составляет всего 0,5 %. Матрица [Si₃N₄-Y₂O₃] в зоне контакта с волокнами SiC_f ВНИИПВ не претерпевает морфологических изменений в процессе синтеза КМК (рис. 9, *д*).

Анализ механических свойств образцов показал, что максимальное значение вязкости разрушения получено в КМК $Si_3N_4-Y_2O_3-SiC_f$ (ВНИИПВ), оно составляет 8,2 МПа·м^{1/2} и обеспечивается прежде всего свойствами матрицы и частично волокнистых слоев (табл. 3). Несмотря на неудовлетворительное состояние структуры волокон и плотный контакт волокон с матрицей, волокнистые слои в силу своих высоких исходных

Таблица З.	Механические	свойства	KMK
Si ₃ N ₄ –SiC _f			

Состав КМК	σ _{изг} , МПа	<i>К</i> _{1<i>c</i>} , МПа∙м ^{1/2}
$Si_3N_4 + MgO$	600	5,0
$[Si_3N_4 - Y_2O_3]$	750	7,0
$Si_3N_4-Y_2O_3-SiC_f$ (ВНИИПВ)	520	8,2
Si_3N_4 –MgO–SiC _f (Tyranno)	530	5,0
Si_3N_4 -MgO-SiC _f (Nicalon NLM-200)	540	4,0
Si_3N_4 -MgO-SiC _f (Nicalon Hi(S))	530	5,0
Si_3N_4 -MgO-SiC _f (ВНИИПВ)	380	4,2

прочностных характеристик все же выступают в качестве элементов, механически препятствующих распространению трещины, затупляя ее вершину и снижая тем самым концентрацию напряжений при разрушении. При этом предел прочности при изгибе σ_{изг} в этих композитах меньше, чем у монолитной керамики, и составляет 520 МПа.

Переход от матрицы [Si₃N₄-Y₂O₃] к матрице Si₃N₄ + MgO, температура спекания которой ниже на 100-150 °C, существенно сказался на снижении дефектности волокнистого слоя - исчезли полости, пустоты, сгустки стеклофазы, которые проявлялись при более высоких температурах спекания. Однако с точки зрения повышения прочности и вязкости разрушения желаемый результат не был достигнут.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что технология горячего прессования обеспечивает достижение заданной структуры в КМК Si₃N₄-SiC_f: изолированность между собой волокон в монослое слоем матрицы: сохранение формы, геометрических размеров и заданной ориентации волокон, что позволяет конструировать материалы и изделия. Однако улучшение механических характеристик возможно только при использовании химически чистых волокон с применением на них интерфейсных покрытий.

Библиографический список

1. Матвеев, В. С. К инвестированию уникальных волокон / В. С. Матвеев, В. П. Бондарь // Химические волокна. — 1996. — № 1. — С. 4–9.

2. Цирлин, А. М. Волокна на основе керамико-образующих полимеров / А. М. Цирлин, Г. А. Будницкий, 3. Ф. Егорушкина // Химические волокна. — 1996. -№ 1. — C. 4–9.

3. Конкин, А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А.Конкин. — М.: Химия, 1974. — 375 с.

4. Варшавский, В. Я. Керамические волокна / В. Я. Варшавский // Химические волокна. — 1993. — № 1. — C. 1−6.

Получено 09.01.13 © Л.А.Плясункова, И.Ю.Келина, Л.А.Чевыкалова, 2013 2



HOBLE OFHEYNOPLI ISSN 1683-4518
А. Р. Арефпур¹, А. Монши¹, А. Сайди¹, Т. Кайамиан²

¹ Факультет материаловедения, филиал Наджаф Абад Исламского университета Азад, г. Исфахан, Иран

² Химический факультет Технологического университета Исфахана, г. Исфахан, Иран

УДК 666.76-492.2:[669.18.046.5:621.746

ВЛИЯНИЕ СаF₂ И MnO НА ВЯЗКОСТЬ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ШЛАКООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКЕ

Шлакообразующие смеси (ШОС) используются как сырьевые материалы в сталеплавильном производстве. В настоящей работе в составе ШОС применяли TiO₂, Na₂CO₃, MnO и ZnO для снижения содержания CaF₂ или его замены; CaF₂ использовали для получения порошка, подобного промышленному, используемому при разливке стали. Для изучения вязкости образцов ШОС использовали вискозиметр с бороздками (groove viscometer), а для анализа поведения образцов при кристаллизации — методы рентгеновской дифракции XRD и растровой электронной микроскопии SEM. Результаты исследований показали, что на XRD-рентгенограммах некоторых образцов присутствует куспидин. Установлено, что образующиеся в стеклофазе белые кристаллы куспидина позволяют регулировать вязкость ШОС, необходимую для образования смазывающей прослойки между стенками кристаллизатора и оболочкой стального слитка. При использовании в составе ШОС MnO в количестве около 4 мас. % (кроме MnO, входящего в химический состав образца) наряду с F⁻ в количестве около 2 мас. % получен низкофтористый образец ШОС, который может служить заменой образца ШОС, обычно используемого при непрерывной разливке стали.

Ключевые слова: непрерывная разливка стали, шлакообразующие смеси (ШОС), вязкость, кристаллизация.

введение

Более 90 % стали в мире производится с ис-пользованием непрерывной разливки [1, 2]. Шлакообразующие смеси (ШОС) играют важную роль в обеспечении стабильности процесса непрерывной разливки при любой ее скорости, внося вклад в выход и качество произведенной стали [3, 4]. ШОС содержат преимущественно кремнезем, оксиды кальция и алюминия, щелочных и щелочно-земельных металлов, углерод и F⁻ [5-7]. Основные задачи ШОС — образование смазывающей прослойки между стенками кристаллизатора и оболочкой стального слитка и регулирование теплоотвода от слитка к кристаллизатору [8-10]. Разумеется, ШОС выполняют другие функции в процессе непрерывной разливки стали, включая защиту расплавленной стали от окисления, ее теплоизоляцию и поглощение включений [11-13].

Как указано выше, одним из компонентов, составляющих ШОС, является F⁻, который используется для регулирования вязкости, необходимой для смазывания прослойки между стенками кристаллизатора и оболочкой стального слитка, и контроля температуры затвердевания расплава [14]. Фтор F⁻ вводится в составе таких соединений, как CaF₂, в ШОС, которые выделяют SiF₄ и HF [15]. Эти газы, в свою очередь, способствуют коррозии оборудования, используемого при непрерывной разливке, и приносят проблемы, связанные с окружающей средой и здоровьем [14, 15]. Фторид кальция в ШОС образует кристаллическое соединение — куспидин 3CaO·2SiO₂·CaF₂, который обеспечивает образование смазывающей прослойки (управляемой вязкости) и таким образом улучшает условия непрерывной разливки [13-15]. Фторид кальция был использован в этой работе для получения порошка, подобного промышленному. Кроме того, TiO₂, Na₂CO₃, MnO и ZnO были использованы в составе ШОС пля снижения содержания CaF₂ или его замены. Для исследования вязкости образцов был использован вискозиметр с бороздками, были проведены XRD-анализ контрольного образца, расплавленного контрольного образца и образцов 1 и 4, а также SEM-анализ расплавленного контрольного образца и образца 4 для изучения их поведения при кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов

Для изготовления лабораторных образцов был использован контрольный образец — промышленный порошок, используемый при непрерывной разливке стали с высокой скоростью. Химический

состав этого порошка (контрольного образца) приведен ниже, мас. %:

$\Delta m_{\text{прк}}$	15-18	MgO	5 - 6
С _{общ}	7-9	$(Na_2O + K_2O)$	6-8
С _{своб}	4,5-6,5	MnO	4 - 6
$SiO_2 \ldots \ldots \ldots$	28,0-29,5	Фтор (F ⁻)	3 - 4
Fe_2O_3	1,0-2,5	S^{2-}	<0,3
Al_2O_3	3-5	H ₂ O (120 °C)	<0,8
CaO	26 - 28		

В соответствии с составом контрольного образца портландцементный клинкер применяли как основной компонент для изготовления лабораторных образцов. Химический состав портландцементного клинкера, мас. %: SiO₂ 21,78, Al₂O₃ 5,41, Fe₂O₃ 3,14, CaO 64,32, MgO 1,89, K₂O 0,73, Na₂O 0,28, SO₃²⁻ 0,01. Портландцементный клин-

Таблица 1. Состав лабораторных образцов, г*					
Образец	MnO	Na ₂ CO ₃	CaF_2	ZnO	TiO ₂
1	2,97	7,26	4,100	_	_
2	2,97	8,12	2,050	_	1
3	2,97	9,83	_	_	2
4	4,97	7,26	2,050	_	—
5	5,47	7,26	1,025	_	—
6	5,97	7,26	_	_	—
7	2,97	9,00	2,050	_	—
8	2,97	10,00	1,025	_	—
9	2,97	11,00	_	_	—
10	2,97	7,26	2,050	2,0	—
11	2,97	7,26	1,025	2,5	—
12	2,97	7,26	—	3,0	—
* В каждом образце содержится 22,82 г портландце- ментного клинкера, 10,64 г SiO ₂ , 2,36 г MqO.					

кер был использован по одной причине: он не содержит никаких сульфатов. Для изготовления образцов были использованы также другие минералы и добавки, такие как SiO₂, MnO, MgO, Na₂CO₃, CaF₂, ZnO и TiO₂.

Цель исследования — изучить влияние таких соединений, как CaF₂, TiO₂, ZnO, Na₂CO₃ и MnO, на вязкость ШОС; с другой стороны, углерод, присутствующий в составе ШОС, не влияет на вязкость ШОС, но весьма эффективен для регулирования скорости плавления в условиях непрерывной разливки стали [16, 17]. В соответствии с этим контрольный образец подвергли обезуглероживанию в течение 24 ч при температуре 580 °С на воздухе для того, чтобы его вязкость можно было бы сравнить с вязкостью лабораторных образцов [18]. Химический состав обезуглероженного контрольного образца приведен ниже, мас. %:

СаО	35.99	K ₂ O	0.199
SiO ₂	31,06	Cr_2O_3	0,075
Na ₂ O	8,78	P_2O_5	0,063
MnO	5,95	NiO	0,085
Al_2O_3	5,59	CuO	0,028
MgO	5,58	SrO	0,025
F ⁻	4,50	ZnO	0,022
Fe_2O_3	2,67	Cl^-	0,018
SO_3^{2-}	0,387	ZrO_2	0,012
TiO_2	0,275	$\Delta m_{\rm прк}$	0,63

Принимая во внимание составы контрольного образца, портландцементного клинкера, обезуглероженного контрольного образца и основность контрольного образца (CaO/SiO₂ = 0,94), изготовили 12 порошкообразных образцов массой по 50 г. Состав образцов приведен в табл. 1 (из расчета массы образца 50 г). Химический состав образцов без учета $\Delta m_{прк}$ приведен в табл. 2. Для гомогенизации образцов порошки смешивали в бе-

Таблица 2. Химический состав лабораторных образцов (на прокаленное вещество), %*

Образец	CaO	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F^{-}	ZnO	С	TiO ₂
1	36,52	32,36	2,56	1,48	6,16	5,78	8,94	0,34	4,14	_	1,70	_
2	34,08	32,95	2,61	1,51	6,30	5,90	10,20	0,35	2,11	_	1,94	2,11
3	30,63	32,60	2,58	1,50	6,21	5,82	12,13	0,35	_	—	2,33	4,17
4	33,80	32,70	2,60	1,50	10,41	5,84	9,03	0,34	2,09	—	1,72	—
5	32,76	33,20	2,62	1,52	11,64	5,93	9,17	0,35	1,06	—	1,74	—
6	31,70	33,72	2,67	1,54	12,90	6,02	9,32	0,36	_	—	1,77	—
7	34,37	33,23	2,63	1,52	6,33	5,94	11,33	0,35	2,13	—	2,17	—
8	33,18	33,61	2,66	1,54	6,40	6,00	12,73	0,35	1,08	—	2,43	—
9	31,96	34,00	2,70	1,56	6,50	6,07	14,15	0,36	_	—	2,72	—
10	33,80	32,70	2,60	1,50	6,23	5,84	9,03	0,34	2,09	4,19	1,72	—
11	32,76	33,20	2,62	1,52	6,32	5,93	9,17	0,35	1,06	5,31	1,74	—
12	31,70	33,72	2,67	1,54	6,42	6,02	9,32	0,36	—	6,50	1,77	—
* В кажд	* В каждом образце содержится 0,004 % S.											

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ



Рис. 1. Схематическое изображение определения вязкости расплавленных образцов 1–3 (*a*), 4–6 (б), 7–9 (*в*), 10–12 (*г*) в сравнении с расплавленным контрольным образцом (molten reference sample)

гунах тонкого помола. Порошкообразные образцы загружали в чаши бегунов с этанолом пропорционально массе образцов. Затем порошки перемешивали в бегунах при частоте 600 об/мин в течение 300 с. Гомогенизированные порошкообразные образцы с этанолом помещали в сушилку на 3 ч при 110 °С. Для сравнения вязкости подготовленных порошкообразных образцов с вязкостью контрольного образца 1 г каждого образца прессовали под давлением 3 МПа. Прессованный образец имел диаметр 13 мм и высоту 2 мм и подходил для размещения в бороздках вискозиметра.

Сравнение вязкости образцов

Прессованные лабораторные образцы были установлены на плите вискозиметра с бороздками вместе с прессованным контрольным образцом. Плита была размещена под углом 45° и помещена в печь. Поскольку вискозиметр с бороздками может разрушаться при высоких температурах, печь вначале подогревали до 400 °С, а затем комплект образцов нагревали при этой температуре в течение 30 мин. После этого температура в печи была повышена с 400 до 1150 °С. Все образцы расплавились при 1150 °С. Печь была отключена при этой температуре, образцы охлаждались с печью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вязкость образцов

Следует отметить, что контрольный образец, как и лабораторные, расплавился при 1150 °С. Этот образец был обозначен как расплавленный контрольный образец, и его вязкость сравнивали с вязкостью лабораторных образцов. Содержание F⁻ в контрольном образце составляет 3-4 мас. %, что эквивалентно 6-8 мас. % CaF₂. Образец 1 (рис. 1, *a*), содержащий 4,14 мас. % F⁻ (8,2 г фтора) и 8,94 мас. % Na₂O (без TiO₂), имеет вязкость, очень близкую к вязкости расплавленного контрольного образца. Таким образом, добавка фтора способна регулировать вязкость ШОС. Образец 2 (см. рис. 1, *a*), содержащий 2,11 мас. % F⁻, 10,20 мас. % Na₂O и 2,11 мас. % ТiO₂, обладает меньшей вязкостью, чем расплавленный контрольный образец, и, кроме того, сильно растекается по плите вискозиметра. Можно предположить, что при его использовании вместо контрольного образца создать оптимальную прослойку между оболочкой стального слитка и стенками кристаллизатора не удастся. Образец 3 (см. рис. 1, *a*) без F⁻, содержащий 4,17 мас. % TiO₂ и 12,13 мас. % Na₂O, отличается очень высокой вязкостью в сравнении с вязкостью расплавленного контрольного образца и очень низкой смазывающей способностью. При сопоставлении расплавленного контрольного образца с тремя лабораторными 1–3 видно, что введение в состав ШОС 4,17 мас. % TiO₂ и 12,13 мас. % Na₂O вместо F⁻ привело к уменьшению влияния в ШОС корректирующих и смазывающих факторов. Взаимосвязанное влияние таких оксидов, как TiO₂ и Na₂O, в образце 3 обусловило образование стеклофазы и в результате этого повышение вязкости.

Образец 4 (рис. 1, б) содержал 10,41 мас. % MnO и 2,09 мас. % F⁻. В этот образец с 4,18 мас. % MnO ввели дополнительно 6,23 мас. % MnO для определения влияния добавки на вязкость и смазывающую способность. Вязкость образца 4 оказалась примерно такой же, как у расплавленного контрольного образца. Другими словами, в образце 4 за счет снижения содержания F⁻ примерно на 52,0-69,5 мас. % получена вязкость, аналогичная вязкости расплавленного контрольного образца. Образец 5 содержал 11,64 мас. % MnO и 1,06 мас. % F⁻. В этот образец с 6,32 мас. % MnO ввели дополнительно 5,32 мас. % MnO. Вязкость при этом увеличилась, смесь не стала текучей и подобной расплавленному контрольному образцу. В образце 6 без F⁻, содержащем 12,90 мас. % MnO, не наблюдали значительной смазывающей способности даже при полном отсутствии фтора в его составе и введении добавки MnO — фактически в образец 6 с 6,42 мас. % MnO было добавлено 6,48 мас. % MnO. При этом наблюдалась не только повышенная вязкость образца 6, но и высокая энергия поверхности, позволяющая образцу принимать сферическую форму без растекаемости. Следовательно, увеличение содержания добавки MnO от 6,48 до 12,90 мас. % снижает вязкость ШОС, однако введение более 14 мас. % MnO увеличивает ее.

В образцах 7-9 (рис. 1, в) оценивали влияние Na₂CO₃ на состав ШОС. Образец 7 содержал 11,33 мас. % Na₂O (9 г Na₂CO₃), в образце 8 количество Na₂CO₃ увеличилось с 9 до 10 г, а количество CaF₂ идентично 2,05 г и, наконец, в образце 9 был полностью удален CaF₂ и количество Na₂CO₃ увеличилось с 10 до 11 г. Как видно из рис. 1, в, смазывающая способность всех трех образцов значительно увеличилась по сравнению с расплавленным контрольным образцом. Такие соединения, как Na₂O, приводят к снижению вязкости и увеличению смазывающей способности через разрыв связей силикатной сетки (структуры) [19]. Перелив расплавленных материалов всех трех образцов через бороздки вискозиметра обусловлен избыточной смазывающей способностью. По-видимому, увеличение количества добавки Na₂CO₃ в образцах 7–9 способствовало избыточной смазывающей способности, превышающей стандартный уровень, в сравнении с расплавленным контрольным образцом. Таким образом, использование Na₂CO₃ в больших количествах вместо CaF₂ в химическом составе ШОС не привело к желаемым результатам.

В образцах 10-12 (см. рис. 1, г) ZnO в составе ШОС использовали вместо F⁻; в образце 10 содержалось 2,09 мас. % F⁻ и 4,19 мас. % ZnO, в образце 11 1,06 мас. % F⁻ и 5,31 мас. % ZnO, в образце 12, из состава которого удален F⁻, взамен использовали 6,50 мас. % ZnO. Как видно из рис. 1, г, вязкость всех трех образцов существенно увеличилась. Другими словами, с ростом содержания ZnO от 4,19 до 5,31 мас. % и от 5,31 до 6,50 мас. % растекаемости этих трех образцов не происходило. Таким образом, в состав образцов 10-12 необходимо вводить или менее 4 мас. %, или более 6,5 мас. % ZnO, чтобы определить фактическое влияние ZnO на вязкость ШОС. Этот вопрос, однако, требует дальнейшего изучения. При рассмотрении вязкости всех 12 образцов относительно вязкости расплавленного контрольного образца пришли к заключению, что похожую вязкость имели образцы 1 и 4.

Кристаллизация образцов

Исследование кристаллизации расплавленного контрольного образца, а также образцов 1 и 4 проводили с применением рентгеноструктурного XRD-анализа контрольного образца, XRD- и SEMанализов расплавленного контрольного образца, XRD-анализа образца 1, XRD- и SEM-анализов образца 4. XRD-анализ контрольного образца (рис. 2) показал присутствие волластонита CaSiO₃, SiO₂, Na₂CO₃, CaF₂, Al₂O₃, MnSiO₃, CaMg(SiO₃)₂ и CaAl₂O₄; волластонит — преобладающая фаза в этом образце. Рассматривая состав портландцементного клинкера и химический состав волластонита контрольного образца, можно прийти к выводу, что портландцементный клинкер является подходящим компонентом для изготовления лабораторных образцов. Это связано с тем, что около 88 мас. % его химического состава включают CaO и SiO₂, которые являются основой состава волластонита в контрольном образце. После расплавления контрольного образца волластонит, как преобладающая фаза, расплавлялся наряду с другими материалами; во время затвердевания в расплаве были получены и идентифицированы XRD-анализом такие фазы, как окерманит, геленит, куспидин, нефелин и Mn₃O₄. На рис. 3 показаны результаты XRD-анализа расплавленного контрольного образца.

Микрофотографии расплавленного контрольного образца (рис. 4) показывают присутствие в



Рис. 2. Рентгенограмма контрольного образца: ▲ — волластонит CaSiO₃; ■ — SiO₂; ◆ — флюорит CaF₂; ▼ — Al₂O₃; ● — MnSiO₃; □ — Na₂CO₃; ⊕ — CaMg(SiO₃)₂; ◇ — CaAl₂O₄



Рис. 3. Рентгенограмма расплавленного контрольного образца: ▲ — геленит Ca₂Al₂SiO₇; ■ — куспидин Ca₄F₂Si₂O₇; ● — нефелин NaAlSiO₄; ◆ — окерманит Ca₂MgSi₂O₇; △ — Mn₃O₄

нем стеклофазы. Кристаллы в стеклофазе этого образца сформировались при затвердевании, обусловленном насыщением стекла кремнеземом. Можно предположить, что это свойство ШОС при



Рис. 5. Рентгенограммы образцов 1 (*a*) и 4 (б): \blacktriangle — геленит Ca₂Al₂SiO₇; \blacksquare — куспидин Ca₄F₂Si₂O₇; \bullet — нефелин NaAlSiO₄; \blacklozenge — окерманит Ca₂MgSi₂O₇; O — Ca₃SiO₅; \bigtriangleup — Mn₃O₄

непрерывной разливке стали приводит к регулируемой вязкости. Образец 1, который имел вязкость, близкую к вязкости расплавленного контрольного образца, в большом количестве содержал куспидин 3CaO·CaF₂·2SiO₂; наблюдались также другие фазы, такие как геленит, нефелин, окерманит и Mn₃O₄ (рис. 5, *a*). XRD-анализ образца 1 показал, что он имеет примерно такой же состав, что и расплавленный контрольный образец, поскольку главной доминирующей фазой в образ-



Рис. 4. SEM-микрофотография расплавленного контрольного образца: *a* — ×3000; *б* — ×9000



Рис. 6. SEM-микрофотографии образца 4: *a* — ×3000; *б* — ×9000

це 1 был куспидин. В этом случае образование куспидина также приводит к регулируемой вязкости.

Подобным образом образец 4, имеющий такую же вязкость, как и расплавленный контрольный образец, содержал геленит, куспидин и окерманит, а также другие фазы — Ca₃SiO₅ и Mn₃O₄. Рентгенограммы образцов 4 и расплавленного контрольного очень похожи. При введении добавки MnO в образец 4 наблюдали образование кристаллической фазы Mn₃O₄, которая может способствовать возникновению желаемой кристаллизующейся прослойки наряду с куспидином и регулированию вязкости ШОС. На рис. 5, б показана рентгенограмма образца 4. SEM-микрофотографии образца 4 (рис. 6) показывают, что в его стеклофазе образовались белые кристаллы, которые обеспечивают регулирование вязкости образца 4, желаемую смазывающую способность и создание оптимальных условий разливки стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

40

1. Портландцементный клинкер наряду с CaF₂ в образце *1* обеспечил вязкость, сопоставимую с вязкостью расплавленного контрольного образца, что было установлено на вискозиметре с бороздками.

2. При проведении XRD-анализа образцов 1 и 4 установлено, что куспидин был преобладающей фазой подобно расплавленному контрольному образцу. С другой стороны, куспидин — кристаллическое соединение, обеспечивающее контролируемую вязкость ШОС и оптимальные условия разливки стали.

3. Изучение SEM-изображений образца 4 показало, что в стеклофазе образовались белые кристаллы, обеспечивающие регулирование вязкости образца 4, достижение желаемой смазывающей способности и создание оптимальных условий разливки стали.

4. Использование MnO в количестве 4 мас. %, кроме содержащегося в химическом составе образца 4 MnO наряду с F⁻ в количестве до 2 мас. %, обеспечивает получение образца с низким количеством фтора, который может послужить заменой контрольного образца ШОС, применяемого при непрерывной разливке стали.

5. По мере снижения содержания фтора и увеличения содержания MnO более 4 мас. % энергия расплавленной поверхности будет расти, и ШОС не будет играть роль смазки.

6. Такие оксиды, как Na₂O из Na₂CO₃, способствуют интенсивному образованию стеклофазы, поэтому следует избегать их введении в состав ШОС вместо фтора.

Библиографический список

1. *Turkdogan, E. T.* Fundamentals of steelmaking / *E.T. Turkdogan.* — Cambridge : The University Press, 1996. — P. 138–179.

2. *Mueller, M.* Structural dependence of alkali oxide activity in coal ash slage / *M. Mueller, W. Willenborg, K. Hilpert, L. Singheiser //* VII International Conference on molten slage, fluxes and salts, The South African Institute of Minig and Metallurgy, 2004.

3. *Nakamoto, M.* A Model for Estimation of Molten Silicate Slag / *M. Nakamoto, J. Lee, T. Tanaka* // ISIJ International. — 2005. — Vol. 45, № 5. — P. 651–656.

4. *Sridhar, S.* Estimation Models for Molten Slag and Alloy Viscosities / *S. Sridhar.* // JOM. — 2005. — P. 46–48.

5. *Brooks, R. F.* The measurement of viscosity of alloys — a review of methods, data and models / *R. F. Brooks*,

A. T. Dinsdale, P. N. Quested // Meas. Sci. Technol. — 2005. — Vol. 16. — P. 354–362.

6. *Shu, Q.* Viscosity Estimation for Slags Containing Clacium Fluoride / *Q. Shu, J. Zhang //* Journal of University of Science and Technology Beijing. — 2005. — Vol. 12. — P. 221.

7. *Riboud, P. V.* Fundamental study of the behavior of casting powders / *P. V. Riboud, M. Larrecq //* ISIJ International. – 1996. – Vol. 36. – P. 522–525.

8. **Orrling, C.** Observations of the melting and solidification behavior of mold slags / *C. Orrling, A. W. Cramb, A. Tilliander* [et al.] // Iron and Ssteelmaker. -2000. - Vol. 27, \mathbb{N} 1. - P. 53–63.

9. *Feldbauer, S.* Physical properties of mold slags that are relevant to clean steel manufacture / *S. Feldbauer, I. Jimbo, A. Sharan, Y. Kashiwaya* // Proceedings 78th Steelmaking Conference, Nashville, Iron & Steel Society, 1995. — P. 655–667.

10. *Mills, K. C.* Mould flux behavior in continuous casting / *K. C. Mills, S. Sridhar, A. S. Normanton* [et al.] // The Brimacombe Memorial Symposium, 2000. — P. 781–794.

11. **Riboud, P. V.** Improvement of Continuous Casting Powders / P. V. Riboud, Y. Roux, L. D. Lucas [et al.] // Fachber. Hüttenprax. Metallweiterverarb. — 1981. — Vol. 19. — P. 859.

12. **Urbain, G.** Viscosity of Silicate Melts / G. Urbain, F. Cambier, M. Deletter, M. R. Anseau // Transaction and Journal of British Ceramics Society. — 1981. — Vol. 80. — P. 139.

13. *Turkdogan, E. T.* Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses / *E. T. Turkdogan.* — The Metals Society, 1983. — P. 11.

14. **Seetgraman, S.** Estimation of Viscosities of Ternary Silicate Melts using the Excess Gibbs Energy of Mixing / *S. Seetgraman, D. Sichen, F. Z. Ji* // Metallurgical and Materials Transaction. – 2000. – Vol. 31B. – P. 105.

15. *Zhang, L.* Review and Modeling of Viscosity of Silicate Melts : Part I. Viscosity of Binary and Ternary Silicates Containing CaO, MgO and MnO / *L. Zhang, S. Jahanshahi //* Metallurgical and Materials Transactions. — 1998. — Vol. 29B, Issue.1. — P. 177.

16. *Koul, M. K.* Mould powder Technology / *M. K. Koul, S. Sankaranarayanan, D. Apelian, W. L. McCauley //* Press of Northeast University of Technology, 1988. — P. 2–14.

17. **Pat. No. US00641402B1 United States**, Molding powder for continuous casting of steel and a method for continuous casting of steel / Morita A., Omoto T., Iwamoto Y., 2002.

18. **En-fa**, **W.** Effect of carbon properties on melting Behavior of mold fluxes for continuous casting of steels / *W. En-fa*, *Y. Yin-dong*, *F. Chang-lin* [et al.] // Journal of Iron and Steel Research International. — 2006. — Vol. 13, N_{2} 2. — P. 22–26.

19. **Wen, G.** Development of Fluoride-free Mold Powders for Peritectic Steel Slab Casting / *G. Wen, S. Sridhar, P. Tang* [et al.] // ISIJ International. — 2007. — Vol. 47. — P. 1117–1125. ■

Получено 21.02.12 © А. Р. Арефпур, А. Монши, А. Сайди, Т. Кайамиан, 2013 г. © Пер. — **И. Г. Очагова** (ОАО «Черметинформация»), 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



V международная конференция

26-29 ноября 2013 г. Москва, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН»

«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

Д. т. н. Б. Н. Сатбаев, д. т. н. А. А. Жарменов, д. т. н. А. И. Кокетаев, Н. Т. Шалабаев

Астанинский филиал РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», г. Астана, Республика Казахстан

УДК 666.762.3.044.28:669.333.3

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ

Приведены результаты исследования зернового состава огнеупорных масс для получения плотных шпинельнопериклазовых огнеупоров. Результаты исследований проверены при испытаниях огнеупорного бетона и обмазки, изготовленных в г. Усть-Каменогорске по технологии РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан». Указаны преимущества применения огнеупорного бетона и обмазки в футеровке дозирующих ковшей по сравнению с кирпичной футеровкой и хромомагнезитовой и цементной обмазкой.

Ключевые слова: футеровка конвертера, износ футеровки, шпинельнопериклазовый огнеупор, зерновой состав огнеупорных масс, огнеупорный бетон, обмазка, футеровка дозирующих ковшей, АО «Жезказганский медеплавильный комбинат».

Алюмосиликатные, высокоглиноземистые и периклазохромитовые мертели не обеспечивают герметичности кладки, и, вызывая ее преждевременное разрушение, отрицательно влияют на качество металла. В связи с этим актуальными проблемами являются разработка и организация производства неформованных огнеупорных материалов для максимальной стойкости футеровки тепловых агрегатов черной и цветной металлургии.

Основные факторы износа хромомагнезитового (XM), периклазохромитового (ПХСП) и хромитопериклазового термостойкого (ХПТ) огнеупоров, применяемых в футеровке конвертера, можно сгруппировать следующим образом.

- 1. Химическое воздействие жидких расплавов.
- 2. Физическое воздействие расплава.

3. Атмосферное влияние, химическое воздействие газовой фазы.

4. Тепловое и механическое воздействие.

В реакционной зоне в результате химического взаимодействия огнеупора с продуктами конвертирования вместо высокоогнеупорных минералов в значительном количестве образуются соединения с более низкой огнеупорностью. По мере обогащения огнеупора оксидами железа и кремнеземом происходит переход высокотемпературной фазы (форстерита) в более легкоплавкие магнезиальножелезистые и оливиные; из периклаза образуются железосодержащие шпинелиды и силикаты, шпинели алюмомагнезиального состава. Химическое воздействие железисто-силикатных и медьсодержащих расплавов, сопровождаемое образованием более легкоплавких соединений, значительно способствует эрозионному износу огнеупоров. Кроме химического взаимодействия с металлами возможно также взаимодействие огнеупора с оксидами металлов, выражающееся во взаимном растворении. Если в системе имеются эвтектики, плавящиеся ниже рабочей температуры расплава, то при плавке на воздухе обязательно будет происходить активное разъедание футеровки с образованием шлака.

Сильнейшее воздействие на срок службы огнеупоров оказывают различные по своему составу шлаки. Значительный износ возникает при проникновении шлаков, имеющих низкую вязкость и кислотный состав. В конвертере тепловые удары являются одним из сильнейших факторов износа, вызываемых загрузкой холодных присадок. Измерения, проведенные с помощью термоэлементов в зоне фурм конвертера, показали, что в этой зоне наблюдаются температурные градиенты, превышающие 200 °С/мин.

Для изучения взаимодействия огнеупоров с полиметаллическими штейнами и компонентами холодных присадок, определения основных факторов износа проводили петрографические и химические исследования образцов огнеупоров марок ХМ, ХПТ и ПХСП. Образцы отбирали из фурменной зоны конвертера, в которой максимально выражено воздействие шлако-штейнового расплава, и из торца конвертера. При переработке обычных штейнов в огнеупоре после эксплуатации условно отмечаются три зоны, различающиеся по составу и структуре и не имеющие четких границ: рабочая, переходная и наименее измененная. Мощность рабочей зоны в огнеупоре ХМ 2-5 мм; в огнеупорах ХПТ и ПХСП рабочая зона практически отсутствует из-за износа сколами,

мошность переходной зоны около 40 мм. Рабочая зона огнеупора ХМ характеризуется повышенным количеством силикатов и замещением вторичным шпинелидом зерен периклаза. Зерна хромшпинелида имеют реакционную каемку; наблюдается частичное растворение зерен периклаза в силикатных фазах шлакового расплава, который проникает по трещинам и порам. По всему сечению переходной зоны огнеупора ХМ видны включения металлов, куприта. Крупные зерна хромшпинелида покрыты трещинами, которые заполнены купритом и силикатами. Оксиды меди и металлов не вызывают заметной коррозии зерен периклаза. Значительно большую корродирующую роль играют силикаты. Химический износ огнеупора ХМ обусловлен растворением периклаза в силикатах и разрушением зерен хромшпинелида.

Огнеупоры ПХСП после службы характеризовались обилием трещин (до 2 мм) и микротрещин. В переходной зоне даже на глубине 35-40 мм наблюдались участки силикатов. В связи с проникновением в эту зону шлакового расплава происходят начальное разрушение структуры, которое выражается в заметном распаде агрегатных зерен периклаза на отдельные слагающие их зерна, и разрушение наиболее крупных зерен хромшпинелида на мелкие корродированные обломки, сцементированные силикатами. Зерна периклаза, особенно в связке, также содержат значительное количество шпинелидов. Чистыми остаются только зерна в центре огнеупора. Включения металла и куприта видны по всему сечению материала, участки включений в количестве до 10-15 % (в среднем 2-3 %) частично заполняют поры и микротрещины.

При высоком содержании примесей (Pb до 25 %, Zn 12-14 % и др.) проводится дополнительное переокисление (передув) меди в первом периоде конвертирования с получением химически активного шлака на основе оксида меди. Этот шлак обладает низкой температурой плавления (930 °C), высокой текучестью, прекрасно смачивает и пропитывает огнеупоры по порам и трещинам. Медь и ее соединения (Cu₂O, Cu₂S, Cu₃Sb) не вызывают существенного химического перерождения хромшпинелида и периклаза, а изменяют в первую очередь текстуру огнеупора, вызывают знакопеременные усилия, способствуя износу огнеупоров смачиванием. Высокое содержание свинца (до 21 %) в переходной зоне огнеупоров объясняется присутствием его в низкоплавких стеклах, мигрирующих под воздействием градиента температуры в глубь огнеупора. При этом более благоприятным к миграции низкоплавких стекол оказывается огнеупор ХМ, содержащий повышенное количество SiO₂.

Основным критерием устойчивости огнеупора является отношение содержания основных огнеупорных компонентов (MgO, CrO₃) в наименее измененной зоне до и после службы. По этому показателю в ряду огнеупоров XM — ПХСП — ХПТ наиболее устойчивыми являются последние. Результаты петрографических исследований также подтверждают более высокую эксплуатационную стойкость огнеупоров XПТ, на которую указывает меньшее количество микротрещин.

Наиболее приемлемой температурой расплава конвертера, обеспечивающей меньший износ футеровки и достаточную продувку конвертера воздухом с высоким содержанием, является интервал 1200-1250 °C. Горячий ход плавки объясняется наличием большого количества цинка в штейне и образованием в связи с этим железистой шпинели ZnO·Fe₂O₃. Этим же объясняется трудность получения и поддержания магнетитового гарнисажа на футеровке, так как оксид цинка растворяет оксид железа из гарнисажа. Для уменьшения разъедающего свойства цинковых шлаков рекомендуется в материал футеровки конвертера вводить хромомагнезитовую крошку или материалы с высоким содержанием глинозема. Оксид цинка при этом образует с глиноземом тугоплавкое устойчивое соединение, более прочное, чем с оксидом железа. Такой шлаковый гарнисаж надежно защищает футеровку конвертера от корродирующего воздействия штейна с высоким содержанием цинка.

Важным фактором, обеспечивающим равномерный износ огнеупорной футеровки конвертеров, является технология ее выполнения, предусматривающая усиление фурменной и надфурменной зон, применение высокостойких огнеупоров ХПТ и ПХСП, а также набивных смесей и кладочных растворов, при условии предварительного разогрева футеровки после ремонта. Наибольший эффект при проведении кладки конвертера, вращающихся вельц-печей и раздаточных ковшей наблюдается при применении самоспекающихся огнеупорных бетонов и торкрет-масс, обеспечивающих лучшее сцепление кладки и ее монолитность, уменьшающих проникновение расплава в швы футеровки. Это достигается тем, что самоспекающийся огнеупорный шамотный бетон содержит алюминий АПВ-1, шамот, жидкое стекло, сульфат магния и шамотный мертель МШ-45. Предлагаемое содержание компонентов в самоспекающемся огнеупорном шамотном бетоне позволяет улучшить его огнеупорные свойства при самоспекании за счет экзотермических реакций, протекающих между сульфатом магния, жидким стеклом, кремнеземом шамотного мертеля и восстановителем — алюминием, с получением необходимого количества в огнеупорном бетоне тугоплавкого оксида алюминия:

$$4Al + 3Na_2SiO_3 = 4NaAlO_2 + Na_2O + 3Si.$$
 (1)

Образовавшийся по реакции (1) Na₂O вступает во взаимодействие с оксидом алюминия из шамотного мертеля и выделяющимся по обратимой реакции

$$Na_2O + 2Al_2O_3 = 2NaAlO_2.$$
 (2)

Как следует из реакций (1) и (2), составляющие компоненты предлагаемого состава выполняют активную роль в процессе спекания экзотермической смеси. Продукты реакции обогащаются высокоогнеупорными низкопористыми и высокоплотными соединениями и оксидами типа NaAlO₂, а также избыточным количеством оксида алюминия, повышая тем самым температурную прочность футеровки без раковин и пустот и обеспечивая высокую степень спекания огнеупорного состава футеровки при высоких температурах службы.

В процессе обжига и спекания масс протекают физико-химические процессы, связанные с разрушением минералов исходной породы, с реакциями между компонентами смеси, с образованием стабильных огнеупорных фаз. Порядок процессов зависит во многом от минерального состава, химической природы минералов, соотношения фаз и других факторов; знание этих процессов и умение управлять ими позволяют получать огнеупоры с заданными свойствами. При обжиге сырья в интервале низких температур (200-400 °C) происходит удаление адсорбционной влаги. Дальнейшее повышение температуры до 600-900 °С ведет к выделению конституционной воды и разрушению кристаллической решетки исходных минералов. На этой же стадии происходит взаимодействие между компонентами смеси. Экзотермические реакции между окислителем и восстановителем приводят к спеканию (срастанию зерен) уже при 850-900 °С, в то время как при обычной технологии процесс спекания достигается лишь при 1600-1900 °C, когда появляется жидкая фаза за счет расплавления всех компонентов, в том числе тугоплавких.

Известно, что зерновой состав огнеупорных масс влияет на свойства изделий, а также на их поведение при сушке и обжиге. Грубозернистые материалы применяют в производстве многих видов огнеупоров. Они образуют каркас огнеупора, который при обжиге не подвергается значительным уплотнениям, не испытывает больших объемных изменений; такие изделия сохраняют с небольшими отклонениями свою первоначальную форму. Особенно эти явления ярко выражены при применении плавленых порошков. Для получения высокоплотных изделий применяют тонкозернистые материалы для заполнения пустот каркаса, образованного крупными гранулами заполнителя. При спекании тонкомолотой составляющей происходят уплотнение и упрочнение изделий. Количество этой фракции существенно влияет на плотность огнеупора. Если количество тонкозернистой составляющей меньше оптимального, то пустоты каркаса крупной фракции остаются незаполненными, а если больше оптимального, то каркас крупной фракции раздвигается. В этих случаях максимальное уплотнение не достигается из-за сильного объемного изменения (усадки) тонкой фракции во время обжига изделий.

Для получения плотных изделий керамическим способом из плавленых материалов было исследовано влияние количества тонкомолотой составляющей фракции 0,063-0,088 мм на плотность упаковки текстурных элементов огнеупора [5]. Исходными материалами для лабораторных изделий были плавленый периклазошпинелидный материал, полученный из шихты, содержащей 85 % магнезита и 15 % обогащенного хромита, и шпинельнопериклазовый плавленый материал, полученный из шихты, состоящей из 60 % хромитовой руды и 40 % магнезита. Плавленый периклазошпинелидный материал дробили на фракции 3-5, 1-3 и 0,5-1 мм, шпинельнопериклазовый — на фракцию 2 мм с последующим измельчением до фракции мельче 0,063 мм. При подготовке шихт из плавленых порошков в первую очередь перемешивали крупные фракции, которые увлажняли раствором сульфитно-спиртовой барды плотностью 1,23 г/см³. После этого в смесь вводили тонкомолотую составляющую фракцию мельче 0,063 мм и тщательно перемешивали. Влажность шихты 1,8 %. Из шихты под давлением 200 МПа прессовали образцы в виде цилиндров диаметром и высотой 35 мм. Часть образцов высушивали и прокаливали при 400 °С до полного выгорания временного связующего, другую часть образцов обжигали при 1780 °C с выдержкой 4 ч.

Снижение открытой пористости наблюдается у образцов из шихты с содержанием 20 % фракции мельче 0,063 мм. С увеличением или уменьшением количества тонкомолотой оставляющей открытая пористость образцов увеличивается. Причем наименьшей пористостью обладают образцы как после сушки, так и после обжига из шихты фракции 0,5–5,0 мм с 20 % тонкомолотой составляющей. Образцы после обжига имели высокие физико-керамические показатели. Температура начала деформации под нагрузкой образцов выше 1750 °С, предел прочности при сжатии 40-60 МПа.

Текстура образцов с 40 % тонкомолотой составляющей характеризуется присутствием агрегатов из зерен периклаза размерами 0,5–5,0 мм и связки. В них хорошо развита сеть канальных пор, размер которых колеблется в пределах 20–120 мкм при среднем значении 62,3 мкм. Канальные поры находятся между крупнозернистой и тонкомолотой составляющей. Такие поры образуются в результате спекания, агрегатирования и отрыва тонкомолотой составляющей от агрегатов из зерен периклаза. Это подтверждается также высокой открытой пористостью изделий, достигающей 18 %.

Агрегаты состоят из зерен периклаза размерами 100-800 мкм. Границы агрегатов пронизаны вкраплениями шпинели. Связь между зернами периклаза в агрегатах в основном прямая, реже силикатная. Показатель преломления периклаза колеблется в пределах 1,735-1,737. Связка, цементирующая агрегаты из зерен периклаза, состоит из зерен периклаза размерами 20-80 мкм, шпинели в виде густой вкрапленности в периклазе, шпинельных пленок и силикатов, представленных в основном монтичеллитом и форстеритом с нормальными оптическими константами и незначительным количеством стекла с N = = 1,513÷1,519. Характерной особенностью образцов с 40 % тонкомолотой составляющей является присутствие значительного количества шпинели в связке — 32,7 %, что обусловило образование связей периклаз – шпинель – периклаз (30,2 %), периклаз – периклаз (15,7 %). На связь периклаз - силикат - периклаз приходится 20 %, на связь периклаз - пора - периклаз 34,1 %.

Изделия с 20 % тонкомолотой составляющей имеют слабо развитую канальную пористость. Связка распределена равномерно между агрегатами из зерен периклаза в огнеупоре. В них средняя ширина канальных пор составила 32,4 мкм, что обусловило их низкую открытую пористость, равную 12,1 %. Микроскопическое изучение огнеупоров с 20 % тонкомолотой составляющей показало, что в них агрегаты из зерен периклаза аналогичны вышеописанным, однако они в меньшей мере пронизаны вкраплениями шпинели. Связка также состоит из округлых зерен периклаза, шпинели и силикатов. Подсчет степени развития межзеренных связей показал, что на связь периклаз - периклаз приходится 24,2 %, а на связь периклаз – шпинель – периклаз 21,7 %.

Таким образом, исследование влияния зернового состава огнеупорных масс на свойства огнеупоров показало, что для получения плотных шпинельнопериклазовых огнеупоров рационально применять плавленые периклазошпинелидные порошки фракции 5–0,5 мм, плавленую шпинельнопериклазовую составляющую фракций 5–3 мм (32 %), 3–1 мм (32 %), 1–0,5 мм (16 %) и 20 % тонкомолотой составляющей.

Для проверки описанных выше выводов в период с 30.08.2012 г. по 05.10.2012 г. в плавильном цехе АО «Жезказганский медеплавильный завод» были проведены испытания дозирующих ковшей с применением огнеупорного бетона и обмазки, изготовленных в г. Усть-Каменогорске по технологии РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан». Общее количество огнеупорных материалов 10 т. Приготовление рабочего раствора бетона и обмазки, заливку дна рабочего ковша бетоном, нанесение обмазки на бетон и сушку проводили согласно инструкции. Для разливки были подготовлены четыре ковша — № 28, 29, 20 и 30. На внутреннюю поверхность ковшей № 28 и 29 была наварена арматура для усиления прочности бетонной основы. Общее время на подготовку ковша к разливке составляет 43-45 ч. После сушки на поверхности бетона появились отдельные микротрещины, которые в дальнейшем постоянно замазывали обмазкой. При разливке образования шлака на поверхности ковша не наблюдалось. Замена ковшей во время разливки не производилась. Отрыв оставшейся после разливки меди производился ломом без затруднений, настыль легко удалялась вместе со слоем обмазки; бетонная основа оставалась без разрушения. Разрушения бетонной основы размерами 100×90 мм и глубиной 15 мм появились после 2-3 разливок в приемной либо сливной части ковша, размерами 150×200×20 мм — после 6-8 разливок, размерами 200×300×30 мм — после 10-12 разливок.

После каждой разливки при необходимости производили реставрацию бетонной основы в зонах разрушения, а затем наносили новый слой обмазки. Реставрированные участки бетонной основы на некоторых ковшах сохранялись в течение 1-3 разливок. Повторную сушку ковшей после нанесения обмазки проводили согласно регламенту в сушильных камерах в течение 5-6 ч. Полученные результаты приведены в таблице.

В настоящее время ковши № 28 и 29 отработали по 15 разливок, ковши № 20 и 30 — по 13 разливок. Бетонная основа в удовлетворительном состоянии, ковши к дальнейшей эксплуатации пригодны. Рекомендуется разогрев дозирующих ковшей перед разливкой производить не более 10 мин: пламя горелки направлять на сливную плиту ковша, а не в приемную часть во избежание преждевременного разрушения и сгорания обмазки. Обмазку наносили также на 4 дозирующих

Результаты проведения испытаний в АО «Жезказганский медеплавильный завод»				
Номер разливки	Состояние ковша после разливки			
	Ковш № 28			
1, 2	В приемной части ковша нитевидные трещины			
3	Трещины поперек и вдоль приемной части, мелкие трещины по бокам и торцу, в центральной части выработки 70×80×10 мм и 100×60×15 мм, ковш реставрировали			
4	Состояние ковша удовлетворительное, после реставрации приемная часть без разрушений, имеет мелкие трещины			
6	В приемной части трещины, выработка 40×40×15 мм, реставрация			
8	Выработка за приемной части 150×50×10 мм, ковш реставрировали			
9, 10	После реставрации разрушений нет			
11	Разрушение в носовой части ковша, состояние удовлетворительное			
12	Ковш не проходил сушку в камере. Разрушение сливной части до основания ковша 150×250×30 мм, реставрация			
13	Разрушение в сливной части 250×200 мм и глубиной 30 мм, реставрация			
14	Ковш после реставрации, разрушений нет, состояние удовлетворительное			
	Ковш № 29			
1	Тонкие трещины по полотну и бокам			
2	Мелкие трещины по всему полотну, выработка в приемной части 200×300×25 мм			
3, 4	Приемная часть без разрушения, на сливной части мелкие трещины.			
6	Разрушение в сливной части размерами 150×100 мм и глубиной 15 мм, реставрация			
8	После реставрации разрушений нет			
9, 10	Трещины по полотну и бокам, состояние удовлетворительное			
11	Реставрированный слой частично разрушен, состояние удовлетворительное			
12	Ковш не проходил сушку в камере. Сливная часть имеет выработку до основания 200×200×30 мм, при- емная часть имеет выработку 100×150 мм, Состояние неудовлетворительное, ковш реставрирован			
13, 14	Разрушений нет, состояние удовлетворительное			
	Ковш № 20			
1	В середине приемной части имеет выработку 150×200×15 мм, по одной трещине на боковых и торце- вой частях			
2	Трещины в сливной части, в приемной части реставрированная часть разрушилась			
3	Выработка в приемной части 100×90×15 мм, реставрация			
4	Выработка в приемной части (100×100×15 мм)			
6	В сливной части разрушение до дна ковша (200×300×20 мм), по бокам мелкие трещины			
7	После реставрации разрушений нет, состояние ковша удовлетворительное			
8	Между сливной и приемной частями разрушение 400×200 мм и глубиной до дна ковша			
9	Оголение дна со сливной частью 150×150 мм и глубиной 20—30 мм, стенки удовлетворительные, реставрация			
10	Состояние ковша удовлетворительное. Правая стена имеет скол 150×80 мм после механических ударов при выбивке металла. В целом состояние отличное, ковш реставрирован			
11, 12, 13	Без разрушений, состояние удовлетворительное			
	Ковш № 30			
1	Имеет поперечную трещину в приемной части ковша (температурный шов)			
2, 3, 4	Состояние ковша хорошее, без разрушений			
6, 7, 8	Разрушение края боковой части (сбит цепью при удалении металла)			
9	Состояние удовлетворительное, без разрушений			
10	Ковш не проходил сушку, в камере имеется разрушение, выработка в сливной части ковша 200×100 мм, 150×100 мм, состояние удовлетворительное. Ковш восстановлен			
11	Состояние удовлетворительное, небольшое разрушение боковой части на сливе ковша			

ковша — № 3, 4, 8, 24, футерованных шамотным кирпичом КРМ-4,5. После разливки настыль также легко удалялась, кирпичная кладка сохранялась. Общее время на подготовку к разливке дозирующего ковша, футерованного кирпичом КРМ-4,5 на хромомагнезитовом растворе с обмазкой, составляет 38-40 ч. В настоящее время ковши с экспериментальной обмазкой отслужили по 5 разливок; кирпичная кладка в хорошем состоянии.

Преимущества применения огнеупорного бетона и обмазки по сравнению с кирпичной футеровкой и хромагнезитовой и цементной обмазкой:

• обмазка позволяет сохранить футеровку на протяжении 15 разливок и более;

• при разливке образования шлака на поверхности ковша не наблюдается;

• удаление оставшейся после разливки меди производится без затруднения, бетонная или кирпичная кладка в целом сохраняется.

Недостатки заключаются в том, что первоначальная подготовка ковшей более трудоемкая, требуется двойная сушка в сушильных печах.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Библиографический список

1. *Питак, Н. В.* Огнеупорные и тугоплавкие конструкционные материалы / *Н. В. Питак* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 8. — С. 50, 51.

2. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1987. — 367 с.

3. **Кривандин, В. А.** Металлургическая теплотехника / *В. А. Кривандин, И. И. Неведомская*. — М. : Металлургия, 1986. — С. 109–114.

4. *Butcher, Ian.* New technology impacts on raw materials for refractories / *Ian Butcher* // Metallurgia. — 1998. — Vol. 65, № 10. — P. 319.

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

Zharmenov, A. A. Development of refractory materials prepared by SHS technology / A. A. Zharmenov, S. Sh. Kazhikenova, B. N. Satbaev, O. A. Nurkenov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 294.

> Получено 04.03.13 © Б. Н. Сатбаев, А. А. Жарменов, А. И. Кокетаев, Н. Т. Шалабаев, 2013 г.

56th IN	NTERNATIONAL COLL	OQUIUM ON REFRACTORIES	5 2013		
56-й ОГН	международный ЕУПОРЫ ДЈ	коллоквиум по огнеу 19 промышле	порам 2013 ННОСТИ		
25-26 ce	ентября 2013 г.		Аахен, Германия		
<u>темы:</u>	 ★ Стекло ★ Цемент, известь, гипс ★ Керамика ★ Обжиг ★ Химические процессы ★ Огнеупорное сырье 	 Формованные и неформованные огнеупоры Управление качеством Служба огнеупоров в футеровке Износ и коррозия Рециклинг 			
	www.feuerfest-kolloquium.de/kolloquium-2013				

¹ ПАО «Укрграфит», г. Запорожье, Украина

² Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев, Украина

УДК 621.3.028:546.26-492.2

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведен анализ существующих данных по удельному электрическому сопротивлению (УЭС) углеродных материалов и методов его исследования. Разработана установка для измерения УЭС сыпучих углеродных материалов гранулометрического состава от 0 до 20 мм в диапазоне 20–1000 °C. Получены данные УЭС однокомпонентной шихты с различными вещественным и фракционным составами.

Ключевые слова: удельное электрическое сопротивление (УЭС), углеродные материалы, коксовая мелочь, оборотная однокомпонентная шихта, измерительная установка.

ель работы — разработка установки для определения удельного электрического сопротивления (УЭС) сыпучих материалов, исследование углеродного материала гранулометрического состава от 0 до 20 мм в диапазоне 20–1000 °С.

Формирование структуры углеграфитовых изделий определяется сырьевыми материалами. Углеродные материалы являются не только сырьем для изготовления электродной и углеграфитовой продукции, но и активным сопротивлением загрузки печи графитации, восстановителем и теплоизоляцией. Удельное электрическое сопротивление угольной шихты значительно влияет на равномерность распределения электрической мощности в рабочем пространстве печи, а следовательно, на качество продукта и энергетические затраты производства.

Значительный вклад в исследование УЭС угольных материалов (бурых, каменных углей) внес А. А. Агроскин [1], который установил зависимость УЭС от размера частиц кокса, давления и температуры. А. А. Агроскин [2] приводит данные по УЭС углей и сланцев в диапазоне температур от комнатной до 900 °С, которые составляют от 10^2-10^3 до 10^9-10^{10} Ом·см. Эти значения являются приближенными и кроме температуры зависят также от многих других факторов.

С. В. Шулепов [3] исследовал УЭС нефтяных коксов фракции 0,4-0,5 мм при комнатной температуре; кокс был подвергнут предварительной термообработке до 1570 К под давлением 40 бар. На всем интервале температур термообработки наблюдается уменьшение УЭС от 1,2·10⁷ до 2·10⁻⁴ Ом·м. При этом в диапазоне 300-673 К УЭС почти не изменяется и равно УЭС сырого кокса, при 673-1073 К наблюдается резкое падение УЭС; диапазон 1073—1573 К характеризуется слабым уменьшением УЭС и переходом в дальнейшем в плато, которое простирается до 2273—2373 К. Выше 2373 К С. В. Шулепов отмечает вторичный интенсивный спад УЭС углеродистых порошков, который связан с возникновением трехмерной структуры графита.

А. И. Лутков [4] приводит данные по УЭС засыпки из непрокаленного и графированного пекового кокса разного фракционного состава, нахопяшегося под разным давлением. Удельное электрическое сопротивление непрокаленного кокса фракции мельче 5 мм под давлением 2 кПа в диапазоне 400-1300 К изменяется от 28000 до 8000 Ом·мм²/м, а кокса фракции 5−15 мм в диапазоне 400-2500 К — от 5000 до 490 Ом·мм²/м. Проведенные опыты на графитированном пековом коксе под давлением 2 кПа при 400-1300 К для фракции мельче 5 мм показали уменьшение его УЭС от 21000 до 6000 Ом·мм²/м, на пековом коксе фракции 5-15 мм — от 1600 до 620 Ом·мм²/м. Кроме того, А. И. Лутков приводит данные по УЭС для графитированного пекового кокса фракции 5-15 мм под давлением 16 кПа в диапазоне 400-2500 К, которые характеризуются асимптотическим уменьшением от 1000 до 480 Ом·мм²/м.

В. Д. Знамеровский [5] для установления влияния УЭС разных видов пересыпочных углеродных материалов (антрацита, сырого и графированного каменноугольного кокса) на формирование температурного поля печи графитации провел исследование на математической модели; УЭС выбранных материалов в диапазоне 0-2500 °C характеризуется нисходящей кривой. Уменьшение УЭС с повышением температуры антрацита начинается со значения 20000 Ом·мм²/м,

В. В. Буряк¹, к. т. н. Г. Н. Васильченко², Т. В. Чирка², к. т. н. С. М. Константинов²



Рис. 1. Схема установки для определения УЭС углеродных материалов

сырого каменноугольного кокса — с 8500 Ом·мм²/м, графированного каменноугольного кокса — с 4000 Ом·мм²/м. При 2500 °С УЭС этих углеродных материалов составляет 900 Ом·мм²/м.

Фундаментальные исследования и разработки методики определения электрических свойств углей были проведены в 70—80-х годах XX столетия. Следует отметить, что свойства углей зависят не только от места их добычи, но и от других факторов (гранулометрического состава, давления, температуры), что привело к появлению в литературе данных, которые не отвечают конкретным технологическим условиям современного производства.

Из-за отсутствия установки для высокотемпературного измерения УЭС углеродных дисперсных материалов за основу была взята установка [4], которая позволяет проводить измерения в интервале 20–2500 °С. Для измерений были использованы графитовые токоподводы, которые зажимали материал в полом цилиндре нитрита бора. Исследуемый материал нагревался путем пропускания через него электрического тока. Недостатком этой установки является значительная потеря тепла через боковые стенки полого цилиндра, которая приводит к перепадам температуры по объему засыпки и увеличению погрешности измерения УЭС. Для устранения этого недостатка в конструкцию установки были внесены изменения, что позволило достичь большей точности измерения.

СХЕМА УСТАНОВКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ УЭС УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для практического использования данных по УЭС установка должна обеспечивать следующие условия измерения: гранулометрический состав используемого материала не более 20 мм; диапазон измерения температуры от 20 до 1000 °C; диапазон создаваемого давления от 1 до 50 кПа.

Разработанная экспериментальная установка (рис. 1) представляет собой вертикальную керамическую трубу (полый цилиндр), на внешней поверхности которой размещен спиральный нагреватель 1. Внутреннее пространство полого цилиндра образует измерительную ячейку 2, внутри которой исследуемый углеродный материал усилием F зажимается сверху и снизу графитовыми

электродами 3. Электроды 3 имеют размеры, которые соответствуют поперечному сечению трубы, и подвергаются нагрузке извне сжимающим механизмом. Измерительная ячейка 2 окружена торцевой теплоизоляцией 4 для уменьшения тепловых потерь в осевом направлении и радиальной теплоизоляцией 5, которая размещена с внешней стороны спирального нагревателя. Достижение необходимого температурного режима и равномерного температурного поля по объему исследуемого материала осуществляется с помощью регулирования мощностей спирального нагревателя 1 и внутреннего источника энергии исследуемого материала. Задание мощности спирального нагревателя и тока, проходящего через исследуемый материал, осуществляется с помощью регуляторов 6 и 7 соответственно.

Температура исследуемого материала определяется как среднее значение показателей двух хромель-алюмелевых термопар 8, одна из которых устанавливается на внутренней стенке керамической трубы посредине высоты исследуемого материала, а вторая — по оси трубы. Значения падения напряжения на торцах исследуемого материала и электрического тока, который через него проходит, поступают на блок сбора и обработки данных, который состоит из коммутирующего устройства 9, аналого-цифрового преобразователя 10 и блока обработки и регистрации данных (ПК) 11.

При пропускании через исследуемый материал тока *I*, падении напряжения *U* на участке фиксированной длины *l* образца материала с площадью поперечного сечения *S* УЭС (р) вычисляется по известной формуле, которая вытекает из закона Ома:

 $\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{S}{l}.$

Расчет погрешности измерения

Для разработанной установки были рассчитаны относительная систематическая и случайная погрешности, а также погрешность отнесения. Остатки систематической погрешности (далее систематическая погрешность) включают приборные погрешности измерения напряжения, электрического тока, температуры, геометрических размеров измерительной ячейки:

 погрешность определения напряжения (с учетом контактного электрического сопротивления)

$$\delta_{np}(U) = 2.4\%;$$

– погрешность определения силы электрического тока $\delta_{np}(I) = 0,1\%$;

- суммарная погрешность определения геометрических параметров $\delta_{np}(L) = 0.3$ %. Суммарная относительная погрешность определения УЭС

$$\delta_{\text{CHCT}}(\rho) = \sqrt{\delta_{\pi p}^2(U) + \delta_{\pi p}^2(I) + \delta_{\pi p}^2(L)} = 2.5 \%$$

Ошибка отнесения, связанная с неточностью определения температуры, ее неравномерностью по объему:

$$\delta_{\text{OTH}}(\rho(t)) = \frac{\partial \rho}{\partial t} \sqrt{\delta_{\text{HepaBH}}^2(t) + \delta_{\text{Hp}}^2(t)} = 2\%$$

при погрешности определения температуры

$$\delta_{\pi\pi}(t) = 1,0\%,$$

ошибка отнесения, связанная с неопределенностью определения давления, составляет

$$\delta_{\rm oth}(\rho(p)) = \frac{\partial \rho}{\partial p} \sqrt{\delta_{\rm HepaBH}^2(p) + \delta_{\rm \pi p}^2(p)} = 3\%.$$

Случайная относительная погрешность, рассчитываемая как среднеквадратичная, не превышает 1 %. Полная относительная погрешность определения УЭС составляет

$$\delta(\rho(p)) = \sqrt{\delta_{\text{CHCT}}^2(\rho) + \delta_{\text{CHY4}}^2(\rho) + \delta_{\text{OTH}}^2(\rho(t)) + \delta_{\text{OTH}}^2(\rho(p))} = 5 \%$$

с доверительной вероятностью W = 0,68.

Исследование УЭС углеродных материалов

На величину УЭС углеродных сыпучих материалов значительно влияют контакты между частицами [4], в результате чего возникают трудности измерения УЭС. Давление заметно влияет на электрические свойства дисперсных углеродных систем. Проведенные измерения демонстрируют зависимость УЭС каменноугольного кокса фракции мельче 10 мм от приложенного механического давления при комнатной температуре (рис. 2). При повышении давления до 37 кПа УЭС кокса асимптотически уменьшается от 50000 до 13000 Ом·мм²/м (см. рис. 2), что можно объяснить уплотнением зернистых и порошковых частиц при увеличении приложенного давления. Поверхность частиц дисперсного углеродного материала покрыта неровностями, через которые осуществляется контакт между отдельными частицами. При увеличении давления такой контакт начинает деформироваться, площадь контактирующих поверхностей увеличивается при росте нагрузки на контакт, что приводит к уменьшению контактного электросопротивления [4].

Для исследования УЭС были выбраны материалы, которые представляют значительный практический интерес для технологических процессов в печах графитации в качестве высокотемпературной теплоизоляции: коксовая мелочь, синтетическая теплоизоляционная шихта, имею-

щая большие значения УЭС и высокую огнеупорность. Удельное электрическое сопротивление теплоизоляционной шихты влияет на равномерность распределения электрического тока и температурного поля в печи графитации и, как следствие, на качество получаемой продукции. Исследование смесей разных соотношений свежей коксовой мелочи и однокомпонентной оборотной шихты позволяет изучить характер поведения УЭС в диапазоне 20-1000 °С.

Исследование УЭС углеродных материалов было проведено при давлении 27 кПа, что соответствует технологическим условиям работы печей графитации. Исследовали коксовую мелочь и оборотную однокомпонентную шихту гранулометрического состава от 0 до 10 мм. На рис. 3 показаны результаты измерения УЭС синтетической теплоизоляционной шихты, а также смесей свежей (коксовой мелочи) и оборотной однокомпонентной шихты в соотношении соответственно 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 и 0:100.

Однокомпонентная шихта имеет наибольшие значения УЭС при 100 %-ном содержании в ней коксовой мелочи. Начальное значение УЭС шихты не превышает 70 кОм·мм²/м. С ростом температуры наблюдается монотонное уменьшение УЭС, которое при 900 °С становится менее 17 кОм·мм²/м. В диапазоне от 100 до 650 °С зависимость УЭС от температуры хорошо описывается прямой, выше 650 °C аппроксимирующая кривая приобретает асимптотический характер. Наличие в смеси 100 % оборотной однокомпонентной шихты характеризуется начальным значением УЭС, которое приблизительно в 25 раз меньше, чем при наличии в смеси 100 % свежего материала; выше 900 °C значения УЭС становятся менее 900 Ом·мм²/м. Таким образом, каждое увеличение доли оборотной однокомпонентной шихты в смеси на 25 % приводит к уменьшению УЭС в 2—3 раза.

Характер полученных кривых обусловлен непрерывным уплотнением дисперсного материала в процессе нагревания вследствие переукладки частиц, вызванной их термическим расширением. Уплотнение дисперсных систем увеличивает количество контактирующих частиц в единице объема и площадь контакта между ними, что снижает УЭС дисперсных углеродных материалов на всем исследуемом температурном диапазоне. Температурная зависимость УЭС дисперсных углеродных материалов определяется в основном увеличением истинной площади контакта частиц при нагревании.

Дополнительные исследования, проведенные на каменноугольной коксовой мелочи фракций мельче 2, 2–4, 4–6 и 6–8 мм позволили оценить



Рис. 2. График зависимости УЭС каменноугольного кокса от приложенного механического давления



Рис. 3. Сведенные графики результатов измерения УЭС однокомпонентной шихты (1-5) разного состава (1 — свежая/оборотная 100/0; 2 — свежая/оборотная 75/25; 3 — свежая/оборотная 50/50; 4 — свежая/оборотная 25/75; 5 — свежая/оборотная 0/100) и синтетической шихты (6)



Рис. 4. График зависимости УЭС коксовой мелочи разного фракционного состава от температуры: 1 — фракция 6–8 мм; 2 — 4–6 мм; 3 — 2–4 мм; 4 — мельче 2 мм

влияние размера частиц на УЭС в зависимости от температуры. При комнатной температуре наибольшее значение УЭС имеет коксовая мелочь фракции мельче 2 мм (700 кОм·мм²/м), наименьшее (48 кОм·мм²/м) — фракции 6-8 мм (рис. 4). Выше было отмечено, что наибольшее влияние на величину УЭС углеродных материалов оказывает размер частиц, точнее контактное электрическое сопротивление. Наибольшие значения УЭС имеют порошкообразные системы с большим количеством межчастичных контактов, которые характерны для фракции мельче 2 мм. При росте размеров частиц до 8 мм в исследуемой коксовой мелочи влияние электрических свойств становится соизмеримым с контактным УЭС. Из рис. 4 видно, что с ростом температуры УЭС исследуемого углеродного материала разного фракционного состава уменьшается до 13,9–16,5 кОм·мм²/м (при 910 °C); выше 800 °С кривые имеют более пологий характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана установка, которая позволяет проводить измерения на материалах гранулометрического состава не более 20 мм в диапазоне 20–1000 °С при приложенном давлении 1–50 кПа. Суммарная относительная погрешность измерений не превышает 5 %. Проведенные исследования показали обратно пропорциональную зависимость УЭС с ростом температуры.

Исследованные варианты однокомпонентной шихты имеют тенденцию роста УЭС с увеличением содержания свежей коксовой мелочи, причем увеличение ее количества на каждые 25 % приводит к росту УЭС в 2–3 раза. Наибольшие значения УЭС наблюдаются в однокомпонентной шихте из свежего материала (коксовой мелочи) — в диапазоне 20–1000 °С они изменяются от 70 до 17 кОм·мм²/м. Получена зависимость УЭС углеродных материалов от давления; ход кривой объясняется влиянием сжимающих усилий на увеличение площади контакта и уменьшение его УЭС. Проведенные опыты определения УЭС коксовой мелочи фракций мельче 2, 2–4, 4–6 и 6–8 мм показали уменьшение УЭС с увеличением размера частиц.

Библиографический список

1. *Агроскин, А.А.* Тепловые и электрические свойства углей / *А. А. Агроскин.* — М. : Металлургиздат, 1959. — 315 с.

2. *Агроскин, А. А.* Определение электросопротивления углей и сланцев при нагревании / *А. А. Агроскин, М. С. Петренко //* Заводская лаборатория. — 1948. — № 7. — С. 807-812.

3. *Шулепов, С. В.* Физика углеграфитовых материалов / *С. В. Шулепов.* — М. : Металлургия, 1972. — 256 с.

4. *Лутков, А. И.* Тепловые и электрические свойства углеродных материалов / *А. И. Лутков.* — М. : Металлургия, 1990. — 176 с.

5. **Знамеровский, В. Ю.** Влияние удельного электросопротивления пересыпки на температурный режим печи графитации / В. Ю. Знамеровский, В. В. Яшкина // Цветные металлы. — 1985. — № 2. — С. 39-41.

> Получено 27.07.12 © В. В. Буряк, Г. Н. Васильченко, Т. В. Чирка, С. М. Константинов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Д. т. н. Ю. В. Красовицкий, к. т. н. Е. В. Архангельская

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, Россия

УДК 614.71:504.3.054.001.8

МЕДИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ И ТОКСИКОЛОГИЯ ПЫЛИ ОГНЕУПОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Рассмотрены токсикологическое воздействие пыли огнеупорного производства на организм человека, а также возникающие при этом заболевания — пневмокониозы, обусловленные вдыханием значительного количества (до 10 %) свободного диоксида кремния и вызывающие силикоз и рак легких. Клиника рака и силикоза существенно осложняется присутствием в пыли MgO, FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, что подтверждается результатами медико-экологического мониторинга ситуации. Рассмотрены меры законодательного, организационно-технического, экономического и технологического характера, которые могут стать серьезной альтернативой распространению заболеваний онкологической этиологии. Предложена оригинальная схема обеспечения современных стандартов качества воздуха в производстве огнеупоров.

Ключевые слова: пыль огнеупорного производства, силикоз, пылеулавливание, инвентаризация выбросов, стандарты качества воздуха.

роблема аэродинамического усовершенствования систем и аппаратов пылеулавливания в производстве огнеупоров тесно связана с токсикологическим воздействием пыли на организм человека и состоянием техносферы. При этом возникают достаточно острые медицинские, социальные и технологические ситуации, неизбежно получающие экономический резонанс. Пыль огнеупорного производства может быть причиной возникновения не только пневмокониоза, но и других заболеваний дыхательной системы, кожи и слизистых оболочек. К ним относятся пылевой бронхит, бронхиальная астма, пневмонии, поражения слизистой оболочки носа и носоглотки, конъюнктивиты, кожные поражения — шелушение, огрубение, угри, фурункулез, а иногда экземы, дерматиты.

В зависимости от вида пыли, вызывающей развитие пневмокониоза, различают и соответствующие виды пневмокониоза:

 силикоз-пневмокониоз, обусловленный вдыханием кварцевой пыли, содержащей свободный диоксид кремния [1–5];

 силикатоз-пневмокониоз от вдыхания пыли минералов, содержащих диоксид кремния в связанном состоянии с различными элементами: алюминием, магнием, железом, кальцием и др.;

 металлокониоз-пневмокониоз от воздействия пыли металлов;

 карбокониоз-пневмокониоз от воздействия пыли металлов;

 – карбокониоз-пневмокониоз от воздействия углесодержащей пыли каменного угля, кокса, графита, сажи; пневмокониоз от смешанной пыли, обусловленный:

воздействием смешанной пыли, содержащей значительное количество свободного диокида кремния (от 10 % и более);

воздействием смешанной пыли, не содержащей свободного диоксида кремния, или пыли с незначительным его содержанием (до 5–10 %).

Наиболее часто встречается силикоз. Возникает он у рабочих огнеупорных предприятий, подвергающихся воздействию производственной пыли, содержащей свободный кристаллический или аморфный диоксид кремния. Развивается силикоз обычно при стаже работы 5 лет и более у работающих в условиях высокой запыленности, нередко при выполнении тяжелого физического труда. Для развития силикоза особенно опасна производственная пыль, в которой более 10 % свободного диоксида кремния. При длительном вдыхании пыли силикатов развиваются силикатозы, клиническая картина которых имеет некоторые особенности, обусловленные физико-химическими свойствами соответствующих видов пыли. К осложнениям силикоза относится рак легких. В этой связи обращают на себя внимание компьютерный мониторинг и оценка онко-экологической ситуации в районе расположения огнеупорных предприятий [1], сигнализирующие о росте различных локализаций рака техногенного происхождения. При этом ситуация в жилых районах, окружающих такие предприятия, квалифицируется как критическая за счет больших объемов пылевых выбросов в атмосферу. Клинико-рентгенологическая картина, течение и осложнения при



Схема разработки стратегии для достижения и сохранения современных стандартов качества воздуха в производстве огнеупоров с учетом аэродинамических способов повышения эффективности пылеулавливания

раке легкого и пневмокониозах, обусловленные воздействием пыли огнеупорного производства, зависят от содержания в ней свободного диоксида кремния. Клиника рака и силикоза существенно осложняется при наличии в пыли MgO, Fe₂O₃, FeO, Al₂O₃. Наряду с пневмокониозом нередко наблюдаются риниты, фарингиты, бронхиальная астма. Присутствующие в пыли раздражающие вещества нередко вызывают поражение глаз.

Для предупреждения этих заболеваний важны меры законодательного характера; борьба с образованием и распространением пыли; меры индивидуальной и медицинской профилактики [1, 2]. Важным мероприятием по уменьшению загрязненности воздуха является создание высокоэффективных аппаратов для обеспыливания производственной и наружной техносфер. Таким образом, мероприятия законодательного, организационно-технического, экономического и технологического характера в своей совокупности могут стать серьезной альтернативой распространению заболеваний онкологической этиологии и обеспечить надежные перспективы оздоровления условий труда в огнеупорном производстве [3–5].

Общие положения по охране окружающей среды, система государственного и общественного контроля над охраной природы и организацией работы в промышленности, перечень важнейших мероприятий, а также правила, нормы и методики по защите воздушного бассейна описаны в справочной литературе [3–5]. К сожалению, реальное положение и состояние воздушной среды в непосредственной близости от предприятий ог-

неупорного производства не соответствует правилам, нормативам и положениям, приведенным в законодательных актах [1]. В этой связи заслуживают пристального внимания законодательство, нормирование и организация защиты воздушного бассейна в США. Реальной и эффективной основой защиты воздушного бассейна здесь является баланс между затратами на уменьшение загрязнения атмосферы и выигрышем, получаемым благодаря этому. Методика анализа обобщенной концепции «затраты – выигрыш» для конкретного производства изложена в публикации [1]. Эта методика позволяет установить оптимальное соотношение затрат и экономического эффекта при создании систем пылеулавливания, эффективно использующих рациональную аэродинамику пылегазовых потоков. При этом выигрыш, обусловленный высокими стандартами качества атмосферного воздуха, достигнутыми за счет аэродиусовершенствования намического процесса пылеулавливания, реализуется для населения в форме снижения расходов, связанных с уменьшением смертности, заболеваемости и сокращением ущерба, наносимого материалам, а также в форме увеличения комфорта за счет использования более чистого воздуха. Для прогнозирования выигрыша рекомендуется формула

$$B = \Delta X P E M, \tag{1}$$

где B — прогнозируемый выигрыш, руб.; ΔX — изменение концентрации X данного вредного вещества (пыли), выбрасываемого в атмосферу; P — объем воздействия при загрязнении атмосферы

a c					C
ОШИРКИ И	источники	оширок в	процессе	инвентариза	

Ошибки	Потенциальные источники ошибок
Неучтенные предприятия или ис- точники выбросов	Системы инвентаризации и разрешения не согласуются по фазе; ошибки в оценке потенциальных источников выброса; потеря документов; проблемы с регистрацией данных для компьютера, отсутствие документации по кон- тролю над аэродинамикой потоков
Двойной учет одних и тех же пред- приятий или источников выброса	Изменение наименования; использование источников с одинаковыми данными с различной схемой нумерации для источников
Недостаток технологических или технических данных	Двусмысленная форма запроса данных; умышленное уничтожение данных служебным персоналом предприятия; неадекватный контроль над проек- том, т. е. отсутствие опытной проверки объема инвентаризации
Ошибочные технические данные	Ошибочная интерпретация инструкции о запросе данных; допущение о при- нятых единицах, ошибочные пересчеты и т. п.; умышленная ложная инфор- мация со стороны предприятия, неразборчивый почерк
Неточность данных о размещении предприятия	Регистрация координат административного корпуса предприятия вместо координат цехов предприятия; неспособность технических работников «читать карту»
Непоследовательная классифика- ция на площадные и точечные ис- точники	Неспособность разработать разграничения при инвентаризации между ап- паратами с рациональной аэродинамикой потоков и без нее
Неточные или устаревшие данные	Использование то первичных, то вторичных данных без выбора четкой установки
Ошибки в расчетах. Не введена по- правка на нерациональное распре- деление потоков	Перестановка при округлении; ошибки, связанные с десятичной системой; неправильные входные данные для калькулятора; ошибочное использова- ние данных по объему выбросов
Ошибка в оценке объема выбросов за счет неправильного замера ло- кальных скоростей потока	Неточные данные по объему выбросов; применение неправильных значений объема выбросов; ошибки в оценке используемого сырья; некорректная ин- терпретация комбинированных источников, ошибки при переходе с одной системы единиц измерения на другую
Ошибки при сообщениях о величи- не выбросов на порядок величины	Неправильная запись классификационного кода источника для последую- щих машинных расчетов, связанных с выбросами

(численность населения, площадь плантаций и т. д.); E — нормализующая эффект функция (например, число потерянных рабочих дней на человека в год, приходящееся на единицу изменения X), в общем случае E = f(X); M — коэффициент перевода в денежные единицы (1 руб. за потерянный рабочий день).

Уравнение (1) можно использовать для совокупности пылевых выбросов (индекс *j*) и населения каждого географического региона (индекс *K*). Тогда

$$B_{ij} = \Sigma B_{ijk.} \tag{2}$$

Если эффекты разобщены или явно независимы, то

$$B_{ij} = \Sigma \Sigma B_{ijk.} \tag{3}$$

В настоящее время уровень умения анализировать выигрыш претерпевает быструю эволюцию, направленную на уточнение неопределенностей при расчете выигрыша за счет расширения банка данных. Особый интерес в этой связи представляют продуманная налоговая политика и право на торговлю выбросами. По мнению известного английского экономиста А. С. Пигу, система налогообложения выбросов в США позволяет устранить их неблагоприятные последствия. Такая система в условиях рыночной экономики позволяет реализовать концепцию ПЗН — предотвращения значительного нарушения качества атмосферного воздуха. Следует отметить, что реализация этой концепции позволила США еще в 1967 г. принять закон о качестве воздуха, цель которого «...защита и улучшение качества национального воздушного бассейна таким образом, чтобы поддержать здоровье населения, его благополучие и воспроизводительную способность его популяции». Основные цели закона о качестве воздуха следующие.

1. Защита здоровья и благосостояния населения от действительных или потенциальных негативных факторов, которые могут быть вызваны загрязнением атмосферы в виде пылевых выбросов, что несовместимо с целями достижения и поддержания стандартов качества воздуха.

2. Защита или улучшение качества воздуха в национальных парках, заповедниках, мемориальных парках и других территориях, имеющих особую национальную, природную, научную или историческую ценность. 3. Обеспечение экономического роста при сохранении ресурсов чистого воздуха.

Реализация этого закона связана с предварительной инвентаризацией выбросов, которая, в свою очередь, возможна при удачном решении аэродинамических проблем пылеулавливания. По мнению американских специалистов [1], в процессе инвентаризации выбросов возникают серьезные ошибки. Характер этих ошибок и их источники, приведенные в таблице, весьма типичны и для наших условий и заслуживают тщательного анализа. После инвентаризации выбросов следует ясно представить стратегию для достижения современных стандартов качества воздуха. Для огнеупорного производства удобна схема разработки стратегии для достижения и сохранения современных стандартов качества воздуха, представленная на рисунке.

Переходя к анализу организационно-технологических мероприятий, обеспечивающих профилактику заболеваний и необходимые перспективы оздоровления условий труда, следует отметить некоторые из них:

 – герметизация оборудования и систем пневмотранспорта;

- применение надежных аспирационных систем;

 использование высокоэффективных средств пылеулавливания за счет оптимизации аэродинамики пылегазовых потоков; применение пневмоимпульсных и вибрационных устройств для предотвращения образования сводов пыли.

Библиографический список

1. Энтин, В. И. Аэродинамические способы повышения эффективности систем и аппаратов пылеулавливания в производстве огнеупоров / В. И. Энтин, Ю. В. Красовицкий, Н. М. Анжеуров [и др.] // Воронеж : Изд-во ВГУ : Истоки, 1998. — 362 с.

2. **Красовицкий, Ю. В.** Обеспыливание промышленных газов в фаянсовом производстве / Ю. В. Красовицкий, А. В. Малинов, В. В. Дуров. — М. : Химия, 1994. — 272 с.

3. **Швыдкий, В. С.** Очистка газов : справочник / *В. С. Швыдкий, М. Г. Ладыгичев.* — М. : Теплоэнергетик, 2002. — 640 с.

4. **Красовицкий, Ю. В.** Новые конструктивные решения зернистых фильтров и перспективы их применения при тепловой сушке в химической и тепловой технологиях / *Р. А. Важинский, Н. Н. Лобачева, Е. В. Романюк, А. А. Маньков* // Вестник Тамбовского гос. техн. ун-та. — 2008. — Т. 14. — С. 608–614.

5. **Красовицкий, Ю. В.** Эксергетический анализ и выбор энергосберегающих параметров импульсной регенерации фильтров, улавливающих пыль из сушильного агента / Ю. В. Красовицкий, Р. А. Важинский, Н. Н. Лобачева [и др.] // Вестник Тамбовского гос. техн. ун-та. — 2008. — Т. 14, № 3. — С. 605-607.

Получено 05.04.13 © Ю. В. Красовицкий, Е. В. Архангельская, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Физико-химия и технология неорганических материалов

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

К. т. н. М. В. Зуев¹, д. т. н. В. Г. Лисиенко², В. С. Широков¹, А. Л. Засухин¹, М. И. Микурова¹

¹ ОАО «Северский трубный завод», г. Полевской Свердловской обл., Россия

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

УДК 669.18:[662.997+504.75

ДИНАМИКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАТРАТ И ЭНЕРГО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОМУ ПРОИЗВОДСТВУ

Приведены данные по динамике энергоемкости электростали при выходе предприятия на стабильный режим работы после реконструкции. Определена динамическая энергоемкость производства электростали, показан хороший результат предприятия по этому показателю. Проанализирована обстановка (в рамках энерго-экологического анализа), сложившаяся в результате эмиссии вредных и парниковых газов, показавшая концентрацию этих выбросов в пределах установленных норм и малую относительную величину топливно-экологических и топливно-парниковых чисел по отношению к топливно-технологическому числу (энергоемкости).

Ключевые слова: электросталеплавильное производство, сквозная энергоемкость, динамическая энергоемкость, эмиссия вредных и парниковых газов, газовый эквивалент, топливно-технологическое (ТТЧ), топливно-экологическое (ТЭЧ) и топливно-парниковое (ТПЧ) числа.

течение последних лет в рамках стратегиче-Вской инвестиционной программы Трубной металлургической компании на Северском трубном заводе проводится интенсивная поэтапная модернизация [1, 2]. При этом большое внимание уделяется энергетической компоненте развития предприятия. В этом плане на передовых позициях находится модернизация сталеплавильного производства — замена мартеновского производства стали на электросталеплавильное с электродуговой печью (ДСП-135), установкой внепечной обработки стали (ковш-печь), вакууматором, машиной непрерывной разливки стали. Отмечено [1-3], что при этом наблюдалось существенное снижение потребляемых энергоресурсов, в том числе расхода огнеупорных материалов.

В статье [3] приведен энергетический анализ электросталеплавильного производства в начальный период перехода от мартеновского производства стали на электросталеплавильное. Получены данные о сквозной энергоемкости продукции, показавшие значительные преимущества в этом плане электросталеплавильного производства уже начиная с первого года перехода на электросталь. При этом отмечены существенное снижение (на 61–76 %) энергетических затрат, экономия огнеупорных материалов (почти на порядок) и уменьшение расхода заправочных материалов (более чем в 2 раза).

В настоящей работе приведены данные уже в последующий год (2011 г.) в процессе выхода предприятия на стабильный (проектный) режим при использовании целого ряда мероприятий по усовершенствованию процесса. При этом отмечены особенности формирования энергоемкости производства электростали и сопровождающей этот процесс эмиссии вредных выбросов и парникового газа СО₂. Энергоемкость производства стали определена без учета энергоемкости человеческого труда в виде так называемого топливно-технологического числа (ТГЧ) [3–6]. При определении ТГЧ использовали структурированную форму расчета:

$$TT\Psi = \vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 - \vartheta_4, \tag{1}$$

где \mathcal{P}_1 , \mathcal{P}_2 , \mathcal{P}_3 , \mathcal{P}_4 — первичная (топливо), производная (электроэнергия, кислород, компрессорный воздух, аргон, азот, техническая вода), скрытая (сырьевые и огнеупорные материалы, ферросплавы, амортизация) энергия и вторичные (используемые) энергетические затраты соответственно. ТГЧ отдельных компонентов определены по данным [3–5], а также по данным Уралэнергочермета (аргон, азот)*. При определении ТГЧ природного газа его собственная энергоемкость как топлива (принято $Q_{\rm H}^{\rm p} = 8500$ ккал/м³ = 35,6 МДж/м³) увеличивалась на 10 % с учетом затрат энергии на добычу и транспортировку. Расходы отдельных компонентов ТГЧ принимались по результатам

^{*} Щелоков Я. М. Личное сообщение.

годовой работы соответствующего сталеплавильного производства.

При переводе амортизационных расходов, выраженных в руб./т, в энергетические единицы (ТТЧ) использовали формулу

$$TT \Psi_A = \frac{AQ_{\rm H}^{\rm p}}{C(Q_{\rm H}^{\rm p})_{\rm y.r.}} = K_A A, \qquad (2)$$

где A — амортизационные расходы, руб./т; C — цена единицы топлива, принятого за топливный эквивалент с теплотой сгорания $Q_{\rm H}^{\rm p}$; $(Q_{\rm H}^{\rm p})_{\rm y.r.}$ — теплота сгорания условного топлива, $(Q_{\rm H}^{\rm p})_{\rm y.r.}$ = 7000 ккал/кг = 29,309 МДж/кг; K_A — коэффициент перевода рублевых амортизационных расходов в энергетические единицы, кг у.т./руб.

При расчетах использован газовый эквивалент. При этом приняты следующие показатели: достаточно высокая цена природного газа, равная 350 долл. США за 1000 м³; соотношение 31 руб. за 1 долл. США; теплота сгорания природного газа $Q_{\rm H}^{\rm p} = 8500$ ккал/м³ = 35,6 МДж/м³. В этом случае в формуле (2) $K_A = 0,1119$ кг у.т./руб.

В случае применения нефтяного эквивалента (при цене нефти 80 долл. США за баррель (159 л = = 135,5 кг) и $Q_{\rm H}^{\rm p}$ = 9500 ккал/кг = 39,8 МДж/кг) величина K_A в формуле (2) равна 0,0763 кг у.т./руб., т.е. несколько меньше, но с учетом роста цены нефти до 100 долл. США за баррель эти величины вполне сравнимы. Результаты сравнительных расчетов ТТЧ электростали за 2010 и 2011 гг. представлены в табл. 1–3.

Анализ табл. 1 и 2 показывает, что с 2010 по 2011 г. ТТЧ электростали в целом снизилось на 10,4 %. При этом произошло заметное снижение удельных энергозатрат природного газа, а также кислорода, компрессорного воздуха, аргона, чугуна, электродов, извести, FeSi, FeSiMn, Al, заправочных материалов и огнеупоров на ремонт печи. Удельные затраты электроэнергии также снизились, но ненамного. Несколько возросли удельные энергозатраты лишь по азоту, лому и FeMn. Что касается процентного распределения энергоемкости по ее структурным составляющим, то можно отметить снижение доли в энергоемкости первичной и скрытой энергий \mathcal{P}_1 и \mathcal{P}_3 и увеличение доли производной энергии \mathcal{P}_2 (см. табл. 3).

Особый интерес в этих случаях представляет оценка так называемой динамической энергоемкости E_{π} , представляющей собой отношение в

Статьи расхода	ТТЧ*, кг у.т./ед.	Удельный расход, ед./т стали	Энергозатраты, кг у.т./т стали	Доля от ТГЧ, %
	Первична	я энергия Э ₁ (6,19 %)		
Природный газ, м ³ /т	1,336	22,3	29,79	6,19
	Производна	я энергия Э ₂ (50,82 %	6)	
Электроэнергия, кВт·ч/т	0,388	585,4	227,14	47,19
Кислород, м ³ /т	0,2401	52,8	12,68	2,63
Компрессорный воздух, м ³ /т	0,0493	80,9	3,99	0,83
Аргон, м ³ /т	0,845	0,753	0,64	0,13
Азот, м ³ /т	0,082	0,473	0,04	0,01
Техническая вода, м ³ /т	0,12	1,19	0,14	0,03
	Скрытая :	энергия Э ₃ (42,99 %)		
Чугун, т/т	1083	0,02378	25,75	5,35
Лом, т/т	7,3	1,099	8,02	1,67
Электроды, т/т	7200	0,0021	15,12	3,14
Известь, т/т	283	0,0577	16,33	3,39
Ферросплавы, т/т:				
FeSi	4846	0,0038	18,41	3,82
FeMn	2862	0,0069	19,74	4,10
FeSiMn	2588	0,0054	13,98	2,90
Al	8500	0,0023	19,55	4,06
Амортизация, руб./т	0,1119	579,3	64,82	13,47
Заправочные материалы, т/т	490	0,0035	1,72	0,36
Огнеупоры на ремонты печи, т/т	500	0,007	3,5	0,73
* ТТЧ = 481,36 кг у.т./т стали = 14	11 ГДж/т стали.			100 %

Таблица 1. Оценка энергоемкости (ТТЧ) электростали за 2010 г.

рассматриваемом периоде процентного увеличения энергозатрат к процентному увеличению производства [4-6]:

$$E_{\pi} = \frac{\Delta Q}{\Delta P},\tag{3}$$

где ΔQ — процентное увеличение энергозатрат в последующем и предыдущем году; ΔP — соответствующее процентное увеличение производства электростали. При этом величины ΔQ и ΔP определяются по соотношениям

$$\Delta Q = \frac{E_2 P_2 - E_1 P_1}{E_1 P_1} \cdot 100, \ \%, \tag{4}$$

$$\Delta P = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \cdot 100, \ \%, \tag{5}$$

где E_2 и E_1 — энергоемкость в последующий и предыдущий периоды; P_2 и P_1 — производство стали в последующий и предыдущий периоды.

С 2010 по 2011 г., как отмечалось, энергоемкость электростали снизилась на 10,4 %. В то же время производство электростали за этот же период возросло на 10,5 %. При этом в соответствии с формулой (4) произошло увеличение годовых энергозатрат ΔQ лишь на 0,149 % при росте производства ΔP на 10,5 %. Тогда по формуле (3)

$$E_{\rm g} = \frac{0,149}{10.54} = 0,0142$$

•	•						
Статьи расхода	ТТЧ*, кг у.т./ед.	Удельный расход, ед./т стали	Энергозатраты, кг у.т./т стали	Доля от ТТЧ, %			
Первичная энергия Э1 (5,79 %)							
Природный газ, м ³ /т	1,336	18,9	25,25	5,79			
	Производна	я энергия Э ₂ (55,39 %	6)				
Электроэнергия, кВт·ч/т	0,388	582,9	226,17	51,86			
Кислород, м ³ /т	0,2401	48,9	11,74	2,69			
Компрессорный воздух, м ³ /т	0,0493	57,7	2,84	0,65			
Аргон, м ³ /т	0,845	0,644	0,54	0,12			
Азот, м ³ /т	0,082	2,117	0,17	0,04			
Техническая вода, м ³ /т	0,12	—	0,19	0,03			
	Скрытая	энергия Э ₃ (38,85 %)					
Чугун, т/т	1083	0,0025	2,71	0,62			
Лом, т/т	7,3	1,106	8,07	1,85			
Электроды, т/т	7200	0,002	14,40	3,30			
Известь, т/т	283	0,0537	15,20	3,49			
Ферросплавы, т/т:							
FeSi	4846	0,0022	10,66	2,44			
FeMn	2862	0,0074	21,18	4,86			
FeSiMn	2588	0,0049	12,68	2,91			
Al	8500	0,0022	18,70	4,29			
Амортизация, руб./т	0,1119	576,4	61,14	14,02			
Заправочные материалы, т/т	490	0,0034	1,67	0,38			
Огнеупоры на ремонт печи, т/т	500	0,006	3,00	0,69			
* ТТЧ = 436,12 кг у.т./т стали = 12	,76 ГДж/т стали.			100 %			

Таблица 2. Энергоемкость (ТТЧ) электростали за 2011 г.

Таблица 3. Итоговые показатели энергоемкости электростали за 2010 и 2011 гг.

ТТЧ, кг у.т./т ТТЧ по данным [1-3],			Годовая произво-		
(ГДж/т)	кг у.т./т (ГДж/т)	ϑ_1	ϑ_2	Θ_3	дительность, %
		2010	Г.		
481,36 (14,11)	509 (14,91)	6,19	50,82	42,99	100
2011 г.					
436,12 (12,76)	509 (14,91)	5,79	55,39	38,85	110,5

Этот показатель можно считать рекордно низким, так как уже при $E_{\pi} = 0,5$ можно считать, что результаты работы предприятия по соотношению роста энергозатрат и производительности на современном уровне вполне приемлемы [3, 4].

На данном этапе в рамках уже энерго-экологического анализа была проанализирована обстановка, касающаяся эмиссии вредных и парниковых газов в электросталеплавильном производстве. При этом были учтены: эмиссия в рамках предельно допустимых годовых выбросов, т; плата за эмиссию с соответствующими повышающими коэффициентами, руб./т; итоговая плата за выбросы, руб./год. Принимались во внимание как твердые, так и газообразные выбросы. При этом отмечена наибольшая массовая эмиссия: среди газов — оксида углерода, среди твердых веществ пыли SiO₂. В то же время наибольшая удельная плата за 1 т выбросов наблюдается по свинцу, а по газообразным веществам — по цианистому водороду. Общая годовая плата (с учетом массы выброса и удельной платы): наибольшая — по эмиссии марганца и SiO₂, наименьшая — по цианистому водороду.

Был рассчитан коэффициент агрессивности A_i различных выбросов по отношению к удельной плате за эмиссию оксида углерода (0,6 руб./т), принятой за единицу. Соответственно, величина A_i получилась наибольшей у свинца ($A_i = 11388$), а также у оксидов марганца и никеля ($A_i = 3417$). Интегральная оценка платы за вредные выбросы по электросталеплавильному цеху показывает, что 89,0 % этой платы приходится непосредственно на ДСП; лишь 3,04 и 2,0 % приходятся на установку ковш-печь и шихтовое отделение соответственно, а на остальные участки еще меньше.

В рамках энерго-экологического анализа принято трансформировать величину платы за вредные выбросы *R* в энергетические единицы [3–7]. При этом рассчитывается топливно-экологическое число ТЭЧ (по аналогии с формулой (2)):

$$T \Im \Psi = \frac{RQ_{\rm H}^{\rm p}}{C(Q_{\rm H}^{\rm p})_{\rm y.r.}} = K_R R, \qquad (6)$$

где K_R — коэффициент перевода рублевой платы за вредные выбросы в энергетические единицы, кг у.т./руб.

При использовании газового эквивалента (как это сделано при расчетах амортизационных расходов) $K_R = 0,1119$ кг у.т./руб. Тогда при плате за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу по электросталеплавильному цеху на уровне 0,28 руб./т стали получаем

ТЭЧ_э = 0,28 ⋅ 0,1119 = 0,031 кг у.т./т.

Эта величина по отношению к энергозатратам по электросталеплавильному цеху на уровне 266,8 кг у.т./т (см. табл. 2) составляет очень малую величину — всего около 0,01 %.

Расчет эмиссии парникового газа диоксида углерода (углеродный след) для ДСП был проведен по известной методике [8]. При этом учитывали удельную эмиссию CO₂ от выгорания углерода шихты (чугун, лом и ферросплавы), эмиссию при сжигании природного газа и эмиссию от выгорания электродов:

И	CTO	ЧНІ	ИК

ЭМИССИИ	Шихтовые материалы	Природ- ный газ	Элект- роды	Сумма
Величина эмиссии, кг/т	3,468	95,950	9,193	108,611

Таким образом, величина для ДСП составляет 108,611 кг СО₂/т стали.

В настоящее время достаточно сложно оценить, какую плату за эмиссию CO₂ можно было бы определить предприятию, тем более что Россия не является в настоящее время участником международного соглашения по решению этих проблем. Например, плата за 1 т эмиссии CO₂ может составлять от 15 до 1 долл. США. При оценке 1 долл. США за 1 т, или около 30 руб./т, величина платы за эмиссию CO₂ составит 30.0,108 = = 3,24 руб./т стали.

По аналогии с формулами (2) и (6) получаем оценку топливно-парникового числа (ТПЧ) [7]:

$$T\Pi \Psi = \frac{\Pi Q_{\rm H}^{\rm p}}{C(Q_{\rm H}^{\rm p})_{\rm n.r.}} = K_{\Pi} \Pi, \qquad (7)$$

где П — эмиссия парникового газа, т/т стали.

При использовании того же газового эквивалента $K_{\Pi} = K_R = K_A = 0,1119$ кг у.т./руб. получаем величину ТПЧ₃ по электросталеплавильному цеху:

ТПЧ_э = 0,1119·3,24 = 0,363 кг у.т./т,

что также составляет очень небольшую величину от ТТЧ по электросталеплавильному цеху — на уровне около 0,14 %.

На предприятии принимаются меры в соответствии с европейскими нормами по своеобразной «продаже» парникового газа, так как уровень его эмиссии значительно ниже устанавливаемых норм. Определены также эмиссии мелкодисперсной пыли $RM_{2,5}$ и RM_{10} , показатели эмиссии по которым вошли в обновленные нормы по ПДК. Анализы продемонстрировали весьма низкий и вполне допустимый уровень этих очень токсичных выбросов. Так, средний уровень концентрата $RM_{2,5}$ и RM_{10} в районе ОАО «Северский трубный завод» составляет 0,022 и 0,020 мг/м³, максимальный — 0,064 и 0,066 мг/м³ (при ПДК 0,16 и 0,30 мг/м³ соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена динамика изменения энергоемкости электростали от переходного режима (мартеновский цех — электросталеплавильный цех) до достаточно стабильного режима работы. При этом энергоемкость электростали за год уменьшилась на 10,4 % за счет снижения удельных энергозатрат природного газа, кислорода, компрессорного воздуха, аргона, чугуна, электродов, извести и ферросплавов. Динамическая энергоемкость составила при этом рекордно малую величину, равную 0,0142 (% роста энергозатрат / % увеличения производительности).

В рамках локального (по ДСП) энерго-экологического анализа оценены величины эмиссии твердых и газообразных вредных выбросов, коэффициенты их агрессивности, а также величины топливно-экологического (ТЭЧ) и топливно-парникового (ТПЧ) чисел. Отмечена эмиссия вредных выбросов (включая мелкодисперсную пыль) и парниковых газов в пределах установленных норм, а также получены соотношения величин ТЭЧ и ТПЧ к топливно-технологическому числу (по электросталеплавильному цеху) — 0,01 и 0,14 % соответственно, что свидетельствует о малых значениях этих показателей как в абсолютных величинах, так и в энергетических эквивалентах.

Библиографический список

1. **Зуев, М. В.** У нас на заводе каждый несет свой «чемоданчик» / *М. В. Зуев* // Промышленность и экология Севера. — 2012. — № 1 (21). — С. 18—25. 2. **Торопов, В.** Реконструкция завода — наша инженерная гордость / *В. Торопов* // Там же. — С. 26–29.

3. **Зуев, М. В.** Сравнительная энергоемкость стали в процессе модернизации ОАО «Северский трубный завод» // М. В. Зуев, В. Г. Лисиенко, А. Л. Засухин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 28–33.

4. Лисиенко, В. Г. Энергетический анализ. Методика и базовое информационное обеспечение : учебное пособие / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, С. Е. Розин [и др.]. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2001. — 100 с.

5. **Лисиенко, В. Г.** Хрестоматия энергосбережения : справочное издание. В 2 кн. Кн. 1 / В. Г. Лисиенко, *Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев* ; под ред. В. Г. Лисиенко. — М. : Теплотехник, 2002. — 688 с.

6. *Лисиенко, В. Г.* Плавильные агрегаты : справочное изд. В 4 кн. Кн. 1 / *В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев* ; под ред. В. Г. Лисиенко. — М. : Теплотехник, 2005. — 768 с.

7. Лисиенко, В. Г. Ресурсы и факторы управления в энергосбережении и экологии / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, А. В. Лаптева, П. А. Дюгай; под ред. В. Г. Лисиенко. — М.: НИЯУ МИФИ, 2011. — 200 с.

8. **Чесноков, Ю. Н.** Математические модели косвенных оценок эмиссии CO₂ в некоторых металлургических процессах / Ю. Н. Чесноков, В. Г. Лисиенко, А. В. Лаптева // Сталь. — 2011. — № 8. — С. 74–77.

Получено 25.12.12 © М. В. Зуев, В. Г. Лисиенко, В. С. Широков, А. Л. Засухин, М. И. Микурова, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



25-26 июня 2013 г.

г. Прага, Чехия

НІТНЕКМ ПРАГА 2013 Международная конференция по высокотемпературным процессам

Тематика:

- эффективность использования энергии и тепла в высокотемпературных процессах
- материал для службы при высоких температурах
- высокотемпературные процессы, оборудование для нагрева и отопления

За дополнительной информацией обращаться: hitherm2013@silikaty.cz

Статистика

ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РОССИИ В НОЯБРЕ 2012 г.

		В	% к	Январь — ноябрь	
Продукция	Ноябрь 2012 г.	ноябрю 2011 г.	октябрю 2012 г.	2012 г./ январь — ноябрь 2011 г. %	
Чугун, млн т	4,1	105,1	97,7	105,8	
Ферросилиций, тыс. т	84,5	96,6	96,3	102,7	
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	16,7	88,4	96,1	92,8	
Сталь, млн т	5,5	100,1	96,4	104,0	
Трубы стальные, тыс. т	783	109,3	94,1	94,8	
Из общего количества стальных труб:					
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	2,2	98,6	65,7	106,8	
обсадные	68,2	111,6	98,9	115,4	
насосно-компрессорные	38,8	120,4	92,4	110,5	
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	112	121,5	95,7	111,7	
Проволока из нержавеющей стали и прочих легированных сталей, тыс. т	26,3	101,1	93,8	100,4	
Алюминий первичный, тыс. т	_	92,2	98,0	98,6	
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного корунда, тыс. т	—	95,3	95,5	98,0	

По данным Φ едеральной службы государственной статистики Р Φ

ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОЧИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В РОССИИ В НОЯБРЕ 2012 г.

		Е	3 % к	Январь – ноябрь	
Продукция	Ноябрь 2012 г.	ноябрю 2011 г.	октябрю 2012 г.	2012 г./ январь — ноябрь 2011 г., %	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых зе- мель, тыс. т	4,0	70,2	111,1	76,4	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	100	94,6	96,3	96,2	
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строи- тельные растворы, огнеупорные бетоны и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	86,9	71,6	88,0	80,6	
Огнеупорные безобжиговые изделия и прочие, не включенные в другие группировки, тыс. т	17,8	97,3	96,7	117,4	
Расслоенный вермикулит, вспученные глины, вспененный шлак (шлаковая пемза) и аналогичные минеральные вспученные материалы, тыс. м ³	336	97,5	79,6	117,0	

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА В НОЯБРЕ 2012 г.

Страна, регион	Ноябрь 2012 г., тыс. т	Ноябрь 2011 г., тыс. т	Ноябрь 2010 г., тыс. т	Изменение ноябрь 2012 г./ ноябрь 2011 г., %	11 мес 2012 г., тыс. т	11 мес 2011 г., тыс. т	Изменение 11 мес 2012 г./ 11 мес 2011 г., %
Австрия	479	428	486	11.9	5292	5452	-2.9
Бельгия	359	283	404	26.9	3691	4394	-16.0
Чехия	286	340	291	-15.9	3606	3789	-4.8
Финлянлия	412	420	501	-1.9	4858	5379	-9.7
Франция	747	758	782	-1.5	8850	8953	-1.2
Германия	2200	2075	2402	6.0	24999	25975	-3.8
Венгрия	95	99	113	-4.0	1139	1204	-5.4
Итапия	713	850	692	-16.1	8840	8951	_1 2
Нилерланды	480	493	459	-2.6	5409	5427	-0.3
Польша	247	318	277	_2,0	3668	3620	1 3
Румыния	140	135	109	3 7	1555	1414	10.0
Сповакия	238	259	260	-8.1	3269	3116	4 9
Испания	165	281	234	-41 3	2896	3343	-13.4
Великобритания	655	510	583	28.4	6596	6152	7.2
EC(27 ctp) $EC(27 ctp)$	7216	72/10	7502	- 0 5	8/660	87171	_ 2 0
	61	67	16	-0,5	680	610	0.0
Сербия	01	69	+0 77	0 100_0	312	1160	_73 1
Турина	776	662	618	17.2	7818	7450	/ 0
	837	702	7/1	10	8810	0220	-4.5
	260	7 50 252	203	4,5 3.0	2660	2060	-4,J
	200	2020	4024	3,2 / 1	46247	42062	-10,1
Россия	4000	3920	4034 2215	4,1 4034/		43903	0,4 1 0
украина	2433 6703	2421	2313	0,0	20102	20492	-1,2
	620	650	0042	2,0	7011	/ 3424	2,4
Канада	400	000	37Z	-3,1	/044	4205	3,1
Мексика	400	415	202	-3,0	4101	4303	-2,9
	2200	2082	2221	-15,7	29289	2/303	7,0
Северная Америка, всего	3290	3/4/	3138	-12,2	40313	36319	3, 2
Аргентина	110	225	220	-48,4	1900	2000	-23,4
ьразилия	2180	2601	2483	-16,2	24/41	30526	-19,0
Чили	100	91	08	9,9	1027	1032	-0,5
Колумоия	15	24	14	-37,5	296	268	10,4
	/	4	4	/5,0	00	38	57,9
Страны Южной Америки, всего	2418	2945	2/93	-17,9	28090	34430	-18,4
IVAP Unou	420	410	400	2,4	4080	4343	/,/
иран Китой	133	210 15901	201 45725	-30,7	2010	570922	-12,2
Инпия	3420	3300	3002	12,0	38728	35536	4,1
Япония	6564	6543	6712	0.3	74708	7/611	0.1
Южная Корея	3321	3529	3144	-5.9	38240	38660	_1 1
Тайвань	920	1030	836	-10 7	10722	11874	_9.7
Страны Азии, всего	65634	60292	59430	8.9	765774	740512	3.4
Австралия	278	300	484	-7.3	3415	4941	-30.9
Новая Зеландия	47	56	56	-16.1	607	595	2,0
Австралия и Океания, всего	324	355	540	-8,7	4023	5536	-27,3
МИР, всего*	87055	82637	81541	5,3	1013753	995792	1,8
* Итог приведен по 38 странам, на п	которые пј	риходится	около 99	% мирового прои:	зводства чу	угуна.	

По данным Всемирной ассоциации производителей чугуна и стали (WSA)

МИРОВАЯ ВЫПЛАВКА СТАЛИ В НОЯБРЕ 2012 г.

Страна, регион	Ноябрь 2012 г., тыс. т	Ноябрь 2011 г., тыс. т	Ноябрь 2010 г., тыс. т	Изменение ноябрь 2012 г./ ноябрь 2011 г., %	11 мес 2012 г., тыс. т	11 мес 2011 г., тыс. т	Изменение 11 мес 2012 г./ 11 мес 2011 г., %
Австрия	616	546	640	13,0	6845	7018	-2,5
Бельгия	560	538	696	4,1	6617	7545	-12,3
Болгария	55	55	59	-0,4	619	770	-19,7
Чехия	350	462	369	-24,2	4676	5124	-8,8
Финляндия	293	334	319	-12,5	3469	3667	-5,4
Франция	1272	1345	1290	-5,4	14636	14670	-0,2
Германия	3446	3451	3840	-0,2	39577	41262	-4,1
Греция	100	152	169	-34,2	1177	1833	-35,8
Венгрия	117	140	139	-16,2	1435	1591	-9,8
Италия	2238	2568	2286	-12,9	25513	26705	-4,5
Люксембург	200	157	214	27,2	2070	2398	-13,7
Нидерланды	560	572	531	-2,1	6286	6350	-1,0
Польша	570	686	618	-16,9	7817	8031	-2,7
Румыния	310	391	281	-20,7	3565	3517	1,4
Словакия	309	334	335	-7,6	4101	3957	3,6
Словения	55	51	55	8,9	617	614	0,6
Испания	1049	1223	1337	-14,2	12723	14686	-13,4
Швеция	344	345	425	-0,3	4012	4493	-10,7
Великобритания	818	720	797 13,5 9003 88		8852	1,7	
Прочие страны ЕС (27 стран)	248	189	149	31,3	31,3 2587 227		13,8
ЕС (27 стран), всего	13510	14259	14549	-5,3	157345	165356	-4,8
Босния и Герцеговина	57	64	46	-11,2	635	587	8,2
Хорватия	0	1	10	-100,0	0	96	-100,0
Македония	10	34	27	-70,2	182	356	-48,8
Норвегия	70	65	50	7,7	646	553	16,7
Сербия	0	76	79	-100,0	346	1252	-72,4
Турция	2984	2853	2525	4,6	33021	30995	6,5
Прочие страны Европы, всего	3121	3093	2738	0,9	34830	33839	2,9
Белоруссия	235	191	216	23,0	2516	2398	4,9
Казахстан	365	376	414	-2,9	3759	4371	-14,0
Молдова	30	33	0	-9,1	308	283	8,9
Россия	5528	5567	5848	-0,7	64763	62857	3,0
Украина	2691	2923	2918	-7,9	30330	32528	-6,8
Узбекистан	70	54	51	28,9	715	679	5,3
СНГ, всего	8919	9144	9447	-2,5	102391	103116	-0,7
Канада	1120	1013	996	10,5	12532	11922	5,1
Куба	25	21	24	19,0	283	263	7,6
Сальвадор	9	9	7	0,0	91	88	3,4
Гватемала	30	46	25	-34,8	300	396	-24,2
Мексика	1500	1346	1307	11,4	16477	16557	-0,5
Тринидад и Тобаго	43	48	43	-11,4	568	559	1,7
США	6696	7032	6418	-4,8	81442	78913	3,2
Северная Америка, всего	9423	9516	8820	-1,0	111693	108699	2,8

Страна, регион	Ноябрь 2012 г., тыс. т	Ноябрь 2011 г., тыс. т	Ноябрь 2010 г., тыс. т	Изменение ноябрь 2012 г./ ноябрь 2011 г., %	11 мес 2012 г., тыс. т	11 мес 2011 г., тыс. т	Изменение 11 мес 2012 г./ 11 мес 2011 г., %
Аргентина	395	484	449	-18,3	4661	5156	-9,6
Бразилия	2844	2777	2643	2,4	32075	32546	-1,4
Чили	150	136	116	10,3	1580	1515	4,3
Колумбия	90	103	93	-12,6	1189	1176	1,1
Эквадор	50	47	36	6,4	475	473	0,4
Парагвай	4	3	5	33,3	38	27	40,7
Перу	85	89	74	-4,5	892	832	7,2
Уругвай	10	8	6	25,0	120	73	64,4
Венесуэла	220	218	255	0,9	2285	2843	-19,6
Южная Америка, всего	3848	3864	3676	-0,4	43315	44641	-3,0
Алжир	25	39	40	-36,3	457	500	-8,6
Египет	548	475	604	15,3	6041	5919	2,1
Иран	1222	1092	1066	12,0	13275	12028	10,4
Марокко	50	54	20	-6,6	536	594	-9,7
Саудовская Аравия	437	426	388	2,4	4752	4812	-1,2
ЮАР	560	593	637	-5,6	6260	6979	-10,3
Африка/Страны Среднего Востока, всего	2842	2679	2755	6,1	31320	30831	1,6
Китай	57471	50560	49993	13,7	660125	641358	2,9
Индия	6400	6003	5536	6,6	70115	67294	4,2
Япония	8498	8697	8987	-2,3	98658	99198	-0,5
Южная Корея	5626	5783	5190	-2,7	63497	62506	1,6
Тайвань	1550	1780	1706	-12,9	18704	20981	-10,9
Страны Азии, всего	79545	72823	71412	9,2	911099	891338	2,2
Австралия	405	360	575	12,4	4525	6060	-25,3
Новая Зеландия	68	74	71	-7,7	829	764	8,5
Океания, всего	473	434	646	9,0	5354	6824	-21,5
МИР, всего*	121681	115813	114043	5,1	1397348	1384643	0,9
* Итог приведен по 62 странам вус		Aowmunop					UVOTUTOT OVOTO

Окончание таблицы

* Итог приведен по 62 странам, входящим в Международный институт чугуна и стали, на которые приходится около 98 % мирового производства стали.

По данным Всемирной ассоциации производителей чугуна и стали (WSA)

ЦЕНЫ НА НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ, НА УСЛОВИЯХ СІГ ОСНОВНЫЕ ПОРТЫ ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЫ, долл./т (если не указано иное)

Вид огнеупорного сырья	Сентябрь 2012 г.	Октябрь 2012 г.	Ноябрь 2012 г.
Глинозем и бок	ĸcum		
Глинозем спеченный, 98,5–99,5 % Al ₂ O ₃ , насыпью, fob США	675-725	675-725	675-725
Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob	800-850	800-850	750-850
Глинозем плавленый, 95 % Al ₂ O ₃ :			
коричневый, 8—220 меш, китайского производства, fob Китай	800-840	800-840	800-840
белый, мешками по 25 кг, европейского производства, cif Европа, евро/т	850-890	850-890	850-890

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

		Ока	нчание таблицы
Вид огнеупорного сырья	Сентябрь 2012 г.	Октябрь 2012 г.	Ноябрь 2012 г.
Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм,			
Al ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O ₃ , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang:			
Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2.0 / 3.2	395-430	395-430	395-430
$\Gamma_{\text{VXY}}(G_{\text{V}})$ fob Zhanjiang/Fangchend	000 100	000 100	000 100
Kom uopuo noun. 97/20/22	470 525	470 525	470 525
	470-525	470-525	470-525
Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, гор, линден	400-510	460-510	400-510
Хромовая ру	да		
Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr ₂ O ₃ , насыпью, fob	425-500	425-500	425-500
Графит кристалл	ический		
Cif европейские порты:			
крупночешуйчатый:			
94-97 % С, +80 меш	1800-2200	1300-1800	1400-1800
90 % С, +80 меш	1400 - 2000	1400 - 2000	1200-1600
среднечешуйчатый:			
90 % С, +100-80 меш	1150-1450	1150-1450	950-1200
94–97 % С, +100–80 меш	1600-1900	1100-1700	1050-1400
85-87 % C, +100-80 меш	1000-1300	1000-1300	900-1150
мелкочешуйчатый:	1100 1400	000 1100	050 1050
90 % C, -100 Mem	1100-1400	900-1100	850-1050
94-97 % С, -100 меш	1200-1500	1150-1450	900-1200
Огнеупорные г.	лины		
Шамот из США, Clay, Mulcoa, 47 % Al ₂ O ₃ , fob, долл./кор. т	198	198	198
Магнезиальное	сырье		
Греческий сырой магнезит, <3,5 % SiO ₂ , fob порты Восточно- го Средиземноморья, евро/т	65-75	65-75	65–75
Намертво обожженный периклаз китайского производства, кусковой, 90 % MgO	350-400	350-400	350-400
То же, 92 % МдО	430-470	430-470	430-470
То же, 94—95 % МдО	410-480	410-480	410-480
To же. 97.5 % MgO	560-600	560-600	560-600
Кальцинированный магнезит кусковой 90–92 % MgO fob Китай	320-360	320-360	320-360
	020 000	020 000	520 500
Карбид кремн	шя		
8-220 меш, сії Великобритания:	1000 0100	1000 0100	1000 0100
черныи, около 99 % SiC, сорт I, евро/т	1900 - 2100	1900 - 2100	1900-2100
TO ME, COPT II, EBPO/T	1500-1650	1500-1650	1500-1650
To we min 95% SiC espo/r	1350 - 1450	1350 - 1450	1350 - 1450
	1550 1450	1550 1450	1550 1450
Минералы силлиманит	ювои группы		
Андалузит, fob Трансвааль, 57—58 % Al ₂ O ₃ , насыпью, партиями по 2000 т, евро/т	235–280	235–280	235–280
Кианит обожженный, ex-works с предприятий США, 54—60 % Al ₂ O ₃ , партиями по 22 т	373-439	373-439	373-439
Циркон			
Насыпью, fob:			
Австралия (стандарт)	2400-2600	2400-2600	2000-2150
США (стандарт)	2550-2750	2550-2750	2550-2750
ЮАР (керамический сорт)	2300-2650	2300-2650	2300-2650

«Industrial Minerals»

66

СТАТИСТИКА ПО ПРОИЗВОДСТВУ И ПОТРЕБЛЕНИЮ ОГНЕУПОРОВ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ЯПОНИИ В 2010-2011 гг.*

Statistics // Taikabutsu overseas — Journal of the Technical Association of Refractories, Japan. — 2012.— Vol. 32, № 1. — Р. 67. Англ.

Таблица 1.	Производство огнеупоров в Японии в 2010-2011 гг.* (по данным Японской ассо-
циации огн	неупоров), тыс. т

Виды огнеупоров	2010 г.	2011 г.	Виды огнеупоров	2010 г.	2011 г.		
Огнеупорные изделия		Неформованные огнеупоры					
Шамотные	65,6	66,4	Бетоны	293,8	275,0		
Высокоглиноземистые	63,0	63,2	Пластичные массы	22,9	21,0		
Глиноземоуглеродистые	26,2	25,3	Торкрет-массы	170,4	152,4		
Кремнеземистые	1,1	1,7	Набивные массы	25,5	21,9		
Хромитопериклазовые	25,8	25,6	Покрытия	159,6	182,7		
Периклазоуглеродистые	66,0	60,9	Мертели	26,3	27,7		
Доломитовые	0,0	0,0	(Неясная классификация)	(36,9)	(39,4)		
Цирконовые	7,8	5,7	Итого неформованных огнеупоров	735,4	720,1		
Карбидкремниевые	11,0	10,6	Всего огнеупоров	1114,6	1090,4		
Теплоизоляционные	5,5	5,6	* Финансовый год (с 1.04 по 31.03).				
Прочие	32,0	32,1					
(Неясная классификация)	(75,2)	(81,3)					
Итого изделий	379,2	370,3					

Таблица 2. Производство, поставка и потребление огнеупоров в черной металлургии Японии

Финансо- вый год (с 1.04 стали (А) по 31.03) тыс. т* ¹	Производство огнеупоров ^{*2} , тыс. т			Общая поставка огнеупоров, тыс. т		Поставка огнеупоров для черной металлургии ^{*3} , тыс. т			Удельный расход огнеупоров, кг/т стали				
	водство стали (А), тыс. т* ¹	изде- лий	неформо- ванных ог- неупоров	всего	изде- лий	неформо- ванных ог- неупоров	всего	изделий (В)	неформован- ных огнеупо- ров (С)	всего D = B + C	B/A	C/A	D/A
2010 г.	110771	304 (30,3) 379* ⁴	698 (69,7) 735* ⁴	1002 (100,0) 1,114* ⁴	347	715	1062	248 (71,4)	577 (80,8)	825 (77,7)	2,2	5,2	7,4
2011 г.	106463	297 (30,4) 370* ⁴	681 (69,6) 720* ⁴	978 (100,0) 1090* ⁴	330	701	1031	235 (71,2)	545 (77,7)	780 (75,7)	2,2	5,1	7,3
* ¹ По да	нным Яп	- онской	федерации	черной м	еталл	ургии.							

*² В скобках указан % к общему объему производства огнеупоров.
 *³ В скобках указана доля черной металлургии в общем объеме поставок огнеупоров.

*⁴ Включая продукцию неясной классификации.

* Статистические данные за период 2001-2010 гг. опубликованы в № 7 за 2012 г. и № 1 за 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Materials Science & Technology 2013 Conference & Exhibition October 27-31, 2013 | Montreal, Quebec Canada

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 е-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), внедренные в файлы формата doc, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы 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 огнероначального авторами. 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, јреg, цветовая модель СМҮК.

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 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.



68

ВНИМАНИЕ!



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

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

www.springerlink.com/content/1083-4877.

Редакция

УДК 666.76:608.3

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ПОРОШКОВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ РЕЗКИ ОГНЕУПОРА (ВАРИАНТЫ)

Дябин В. В., Назаров Н. Н., Чабан И. А., Марченко Е. Г., Крюков Ю. В. Патент RU 2434829

МПК С04В35/66

Изобретение относится к области металлургии, в частности к составам смесей для резки изделий из огнеупоров, и может быть использовано при горячих ремонтах коксовых печей в коксохимическом производстве. Технический результат изобретения — повышение термичности и жидкоподвижности порошковой смеси.

1. Порошковая смесь для резки огнеупора, содержащая алюминий, кремний, оксид железа и сварочный флюс, отличается тем, что она дополнительно содержит чугун, а в качестве оксида железа — прокатную окалину при следующем соотношении компонентов, мас. %: алюминий 1–20, кремний 15–60, прокатная окалина 40–70, сварочный флюс 4–8, чугун крупностью не более 1,0 мм (сверх 100 %) 40–100.

2. Порошковая смесь для резки огнеупора, содержащая алюминий, кремний и оксид железа, отличается тем, что она дополнительно содержит чугун, а в качестве оксида железа — прокатную окалину при следующем соотношении компонентов, мас. %: алюминий 1–20, кремний 15–60, прокатная окалина 40–70, чугун крупностью не более 1,0 мм (сверх 100 %) 40–100.

3. Порошковая смесь для резки огнеупора, содержащая кремний и оксид железа, отличается тем, что она дополнительно содержит чугун, а в качестве оксида железа — прокатную окалину при следующем соотношении компонентов, мас. %: кремний 15-60, прокатная окалина 40-70, чугун крупностью не более 1,0 мм (сверх 100 %) 40-100.

> Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»*. — 2011. — № 33. — С. 949.

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фон-Римон-Липински Т., Тонтруп Кр., Лортц В., Батц-Зон Кр.

Патент RU 2436751 МПК C04B35/01

Изобретение относится к композиции для изготовления огнеупорных материалов и к способу ее

изготовления. Технический результат изобретения — повышение прочности и коррозионной стойкости изделий. Композиция для изготовления огнеупорных материалов включает один или более измельченных огнеупорных компонентов и одно или более вяжущих средств. Причем измельченный огнеупорный компонент содержит частицы со средним диаметром более 0,3 мкм, а вяжущее выбрано из группы, включающей очень тонкоизмельченное вяжущее, содержащее частицы со средним диаметром от 10 нм до 0,3 мкм и выбранное из группы, включающей оксид алюминия, диоксид титана, диоксид циркония и/или смешанные оксиды указанных выше оксидов 0,05-50 %, неорганическое вяжущее средство 0-20 %, гидравлически твердеющее вяжущее 0-20 %, органическое не содержащее кремния вяжущее 0-15 %. Композиция дополнительно содержит от 3 до 15 мас. % воды, причем доля измельченного огнеупорного компонента равна 100, а выраженные в процентах содержания других материалов в композиции пересчитаны на измельченный компонент.

«Бюллетень». — 2011. — № 35. — С. 674.

ОГНЕУПОРНАЯ БЕТОННАЯ СМЕСЬ (ВАРИАНТЫ)

Замятин С. Р., Гельфенбейн В. Е., Журавлев Ю. Л., Бабакова О. Л.

Патент RU 2437862 МПК C04B35/66, C04B28/06, C04B111/20

Изобретение относится к огнеупорной бетонной смеси и может быть использовано для изготовления огнеупорной футеровки тепловых агрегатов, применяемых в различных отраслях промышленности. Огнеупорная бетонная смесь содержит, мас. %: огнеупорный заполнитель на основе хромистого гексаалюмината кальция, полученный путем обжига высокоглиноземистого шлака производства металлического хрома при 1500-1750 °С с последующим его измельчением до заданного зернового состава — 0-6 мм, 65,0-70,0, тонкодисперсную матричную композицию фракции мельче 0,063 мм, содержащую корунд, спеченный и реактивный глинозем в соотношении 1,5:1,5:1,0, 20,0-25,0, высокоглиноземистый цемент 5,0-10,0 и дефлокулянт на основе поликарбоксилатных эфиров 0,1-0,2 (сверх 100 %). В другом варианте огнеупорная бетонная смесь содержит, мас. %: указанный огнеупорный заполнитель 55-57, тонкодисперсную матричную компо-

^{*} В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

зицию фракции мельче 0.063 мм. содержашую алюмомагнезиальную шпинель. спеченный и реактивный глинозем в соотношении 1.5:1.5:1.0. 20-25, высокоглиноземистый цемент 5,0-10,0, дефлокулянт на основе поликарбоксилатных эфиров 0,1—0,2 (сверх 100 %) и алюмомагнезиальную шпинель фракции мельче 0,5 мм 10,0-13,0. В третьем варианте огнеупорная бетонная смесь содержит, мас. %: указанный огнеупорный заполнитель 50,0-57,0, тонкодисперсную матричную композицию фракции мельче 0,063 мм, содержащую корунд, спеченный и реактивный глинозем в соотношении 1,5:1,5:1,0, 20-25, высокоглиноземистый цемент 5,0-10,0, дефлокулянт на основе поликарбоксилатных эфиров 0,1-0,2 (сверх 100 %), карбид кремния фракции мельче 2 мм 13.0-20.0. Технический результат — повышение максимальной температуры применения бетона до 1650 °C, обеспечение его объемопостоянства в интервале 1400-1650 °C, снижение разупрочнения бетона в этом интервале температур, повышение температуры деформации его под нагрузкой.

«Бюллетень». — 2011. — № 36. — С. 753.

ШИХТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Коростелёв С. П., Дунаев В. В., Сырескин С. Н., Реан А. А., Одегов С. Ю., Аксельрод Л. М., Таратухин Г. В., Ненашев Е. Н., Пицик О. Н.

<u>Патент RU 2443657</u> МПК C04B35/04

Изобретение относится к огнеупорной промышленности и может быть использовано для изготовления термостойких огнеупорных изделий для футеровки ответственных зон вращающихся цементных, шахтных известковых печей и других высокотемпературных агрегатов. Технический результат изобретения — создание огнеупора с высокой термостойкостью, которая обеспечивается микротрещиноватой структурой, способствующей снятию напряжений, возникающих при термоударах в условиях значительного градиента температур.

Шихта для изготовления периклазошпинельных изделий, включающая периклазовый порошок и алюмомагнезиальную шпинель, отличается тем, что в качестве периклазового порошка содержит периклаз плотностью более 3,15 г/см³ и каустизированный периклаз при следующем соотношении компонентов, мас. %: периклаз — основа, каустизированный периклаз 1–10, алюмомагнезиальная шпинель 10–25. При этом содержание MgO в периклазе составляет 93–99 %.

«Бюллетень». — 2012. — № 6. — С. 236, 237.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Белова В. П., Вичканский И. Е., Рачковский А. И., Сморчков Г. Ю.

<u>Патент RU 2443659</u> МПК C04B35/593

Изобретение относится к порошковой металлургии и может быть использовано для изготовления керамических конструкционных деталей, например при изготовлении деталей двигателей и роторов с высокой частотой вращения. Технический результат изобретения — получение керамики с однородной мелкозернистой структурой при уменьшении длительности технологического цикла и снижении температуры горячего прессования.

1. Способ изготовления изделий из керамического материала на основе нитрида кремния горячим прессованием заключается в подготовке шихты путем перемешивания нитрида кремния с добавками оксидов металлов, по меньшей мере, оксида магния и оксида иттрия, введении органического пластификатора, формовании заготовок и спекании в процессе горячего прессования. Способ отличается тем, что перемешивание исходных компонентов осуществляют совместно с механоактивацией при центробежном ускорении 10-20 д в течение 10-20 мин, а горячее прессование ведут в одну стадию при 1600-1700 °С, давле-25-35 МПа, нии прессования выдержке 10-20 мин.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что механоактивацию проводят в планетарной центробежной мельнице при соотношении массы шаров к массе смеси от 6:1 до 12:1.

3. Способ по п. 2 отличается тем, что шары и барабан планетарной мельницы выполнены из керамического материала.

«Бюллетень». — 2012. — № 6. — С. 237.

ОГНЕУПОРНАЯ МАССА

Перепелицын В. А., Арзамасцев Н. Н., Куталов В. Г., Юмагулов М. Х. Патент RU 2445290

МПК С04В35/66, С04В35/035

Изобретение относится к огнеупорной промышленности и может быть использовано при производстве огнеупоров, для ремонта футеровки металлургических агрегатов, в частности конвертеров и электросталеплавильных печей, например методом налива или торкретирования. Технический результат изобретения — низкая испаряемость оксида магния из огнеупорной массы, что обеспечивает повышенную износоустойчивость футеровки.

1. Огнеупорная масса, включающая периклаз, углерод, фенолоформальдегидную смолу, полифосфат натрия, борную кислоту и каменноугольный пек, отличается тем, что она дополни-
тельно содержит глиноземсодержащий материал, содержащий не менее 70 мас.% оксида алюминия, при следующем соотношении компонентов, мас. %: углерод 5,0-9,0, фенолоформальдегидная смола 3,0-3,8, полифосфат натрия 1,0-2,0, борная кислота 0,5-1,0, каменноугольный пек 1,0-3,0, глиноземсодержащий материал 8,0-20,0, периклаз 61,5-81,0.

2. Огнеупорная масса по п. 1 отличается тем, что глиноземсодержащий материал представляет собой корунд (α -Al₂O₃), или шпинель (MgAl₂O₄), или их смесь в любом массовом соотношении фракции мельче 1,0 мм.

3. Огнеупорная масса по п. 1 отличается тем, что она в качестве углерода содержит графит, или кокс, или их смесь в любом массовом соотношении фракции мельче 1,0 мм.

«Бюллетень». — 2012. — № 8. — С. 198.

КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

Гращенков Д. В., Исаева Н. В., Солнцев С. С., Ермакова Г. В., Рожкова М. С. Патент RU 2447039 МПК С04B35/80. C04B35/577

Изобретение относится к керамическим композиционным материалам и может быть использовано

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

при изготовлении теплонагруженных узлов и деталей перспективных газотурбинных установок и двигателей газо-, нефтеперекачивающих, транспортных и энергетических систем, работающих в условиях высоких термоциклических нагрузок при температурах до 1650 °C на воздухе и в продуктах сгорания топлива. Технический результат изобретения — повышение надежности и ресурса службы изделий в условиях высоких термоциклических нагрузок при рабочей температуре до 1650 °C.

Керамический композиционный материал, содержащий углеродные волокна и матрицу, включает кремний, углерод, диоксид кремния, диоксид гафния и карбид кремния. Материал отличается тем, что исходная композиция матрицы имеет следующий химический состав, мас. %: Si 20–35, C 25–40, SiO₂ 5,5–6,0, HfO₂ 5–8, SiC — остальное.

«Бюллетень». — 2012. — № 10. — С. 181.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»



Тематика конференции

Национальная академия наук Украины (НАНУ) Украинское материаловедческое общество (УМТ) Национальный технический университет Украины «КПИ» Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ Национальный информационный центр по РП7 в Украине ООО «ИНТЕМ» (Украина)

4-я международная конференция **«HighMatTech»**

- Фундаментальные основы современного материаловедения. Моделирование технологических процессов получения материалов и их свойств.
- Металлические материалы и технологии их получения и обработки. Высокоэнтропийные сплавы.
- Порошковая металлургия: современное состояние науки и производства; новейшие материалы на основе дисперсных частиц (порошков, волокон и др.), свойства, технологии.
- Наноматериаловедение: технологии и материалы.
- Керамика функционального и конструкционного назначения. Высокотемпературные и жаростойкие материалы.
- Новейшие разработки в области создания полимерных материалов с улучшенными характеристиками.
- Композиционные материалы: специальные свойства и перспективы практического использования.
- Инженерия поверхности.
- Современные технологии соединения материалов.
- Оборудование и методики для характеризации свойств материалов.
- Научно-организационная и коммерческая поддержка исследований в современном материаловедении: международное сотрудничество, разработка прогнозов, информационное обеспечение работ, практическая реализация результатов, инновационная политика и др.

Тел./факс: +38 (044) 424-20-73 Моб. тел.: +38-050-358-94-75 E-mail: chern@ipms.kiev.ua

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА



РРОКОМПЛЕКС

COFERMIN

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

(14-15 марта 2013 г., Москва)

В Москве, в Российской академии народного хозяйства и государственной службы при Президенте РФ 14–15 марта 2013 г. состоялась одиннадцатая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, организованная Ассоциацией финансово-промышленных групп России, ООО «Интермет Инжиниринг» и ООО «Группа «Магнезит» при содействии ЕвразХолдинга, ОАО «Мечел», ОАО Магнитогорский металлургический комбинат, ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «Первоуральский динасовый завод», ООО «Кералит», ООО «ТПП «Феррокомплекс», «Кофермин Роштоффе ГмбХ». Генеральный партнер конференции — компания «Алматис», главный партнер компания «ВПО Сталь».

Тематика конференции:

• Инновационные технологии

* * *

 Формованные изделия и неформованные огнеупорные материалы: сырье, производство, служба в металлургических агрегатах

В работе конференции принимали участие представители Ассоциации финансово-промышленных групп России, ЕвразХолдинга, ОАО «Мечел», ООО «Группа «Магнезит», ООО «Интермет Инжиниринг», руководители и ведущие специалисты крупных огнеупорных предприятий России — ОАО «Комбинат «Магнезит», ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «Первоуральский динасовый завод», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ОАО «Семилукский огнеупорный завод», ООО «Огнеупор» (огнеупорное производство Магнитогорского металлургического комбината), Украины — ПАО «Запорожогнеупор», ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод», Казахстана — ТОО «Завод «Казогнеупор», металлургических предприятий России — ОАО «Металлургический завод «Электросталь», ОАО НЛМК, ОАО ЕВРАЗ НТМК, ОАО ЕВРАЗ ЗСМК, ОАО ЧМК, ОАО ММК, ОАО ОЭМК, ОАО «Чусовской металлургический завод», ОАО «Выксунский металлургический завод», ОАО «Тулачермет», заводы Трубной металлургической компании ТМК — ООО «Северский трубный завод», ОАО «Волжский трубный завод», ОАО «Тагмет», ОАО «Синарский трубный завод», Украины — ОАО «Запорожсталь, ПАО «Мариупольский металлургический комбинат

им. Ильича», ПАО «Енакиевский металлургический завод», Беларуси — РУП БМЗ, зарубежные фирмы и их представительства в России из Германии, Франции, Австрии, Люксембурга, США, Китая, научно-технические центры, научно-исследовательские и учебные институты — ЗАО «НТЦ Бакор», ассоциация «Санкт-Петербургский научно-технический центр», ООО «НТЦ «Огнеупоры», ОАО «Восточный институт огнеупоров», ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д. И. Менделеева, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», НИТУ МИСиС, ФГБОУ ВПО РГСУ, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГБОУ ВПО БГТУ им. В. Г. Шухова, а также другие научно-производственные предприятия, объединения и фирмы, производящие сырье, огнеупорные и теплоизоляционные материалы и изделия, вспомогательные материалы, приборы и оборудование для огнеупорного производства.

Всего на конференции присутствовали 254 человека из 140 предприятий, организаций, компаний и фирм. В процессе подготовки к конференции в адрес оргкомитета пришло 102 тезиса, которые опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2013 г.

■ Конференцию открыл президент Ассоциации финансово-промышленных групп России О. Н. Сосковец. В своем выступлении О. Н. Сосковец отметил, что лидером в производстве металлопродукции в мире по-прежнему остается Китай. Огнеупоры, как известно, играют важную роль в производстве металла. Поскольку технология металлургических процессов постоянно со-

вершенствуется, к качеству огнеупоров предъявляются повышенные требования. Над этим успешно работают наши огнеупорные предприятия, создавая огнеупоры высокого качества. В заключение О. Н. Сосковец отметил важность поведения очередной, 11-й Международной конференции огнеупорщиков и металлургов и пожелал всем плодотворной работы. Затем участников конференции поприветствовала делегация из Китая.

■ Далее выступил председатель оргкомитета конференции **Л. М. Аксельрод** с пленарным докладом «*Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей»*. В докладе были проанализированы тенденции развития отраслей — потребителей огнеупорной продукции в последние годы: новые тенденции в структуре производства и применения огнеупоров, организации их производства и продаж, включая изменения в ассортименте, в качестве используемого сырья, в подходах к оценке экономики применения огнеупоров.

Полный текст доклада опубликован в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2013 г.

• О развитии производства огнеупоров для металлургии России, о производстве новых высокоэффективных огнеупоров, в том числе неформованных материалов, их применении в агрегатах черной металлургии рассказали В. В. Скурихин (к. т. н. А. В. Сакулин, к. т. н. В. В. Скурихин, О. С. Фёдорова, ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров») в докладе «Разработка и внедрение в производство новых огнеупорных материалов и пропантов», Г. В. Филин (к. т. н. А. В. Можжерин, к. т. н. А. П. Маргишвили, Г. В. Филин, к. т. н. А. П. Дука, к. т. н. В. А. Мусевич, ООО «Торговый дом «БКО») в докладе «Огнеупоры ОАО БКО для эксплуатации в ОАО НЛМК», Е. В. Беклемышев (ОАО «Динур») в докладе «Огнеупоры «Dinur (Yingkou) Refractory Materials Co., Ltd», H. B. Boробьёва (ОАО «Семилукский огнеупорный завод») в обзорном докладе по продукции, выпускаемой ОАО «Семилукский огнеупорный завод», С. А. Поморцев (д. т. н. И. Д. Кащеев, С. А. Поморцев, Е. В. Мурашко, Ю. А. Борисова, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», ООО «Огнеупор», ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат») в докладе «Формирование структуры и свойств периклазоуглеродистых изделий для сталеразливочных ковшей OAO MMK».

Тезисы докладов Г. В. Филина и С. А. Поморцева опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2013 г.

• С докладами о повышении стойкости футеровки тепловых агрегатов за счет повышения качества огнеупоров, оптимизации затрат на содержание агрегата в эксплуатации, внедрения передовых технологий разработки и эксплуатации футеровки, использования инновационных огнеупорных и теплоизоляционных материалов, в том числе зарубежного производства, выступили: Э. А. Вислогузова (к. т. н. Э. А. Вислогузова, д. т. н. И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, ОАО ЕВРАЗ ЗСМК, Уральский федеральный университет) с докладом «Влияние качества периклазоуглеродистых огнеупоров на стойкость футеровки конвертеров», С. С. Шипанов (к. т. н. В. В. Соколов, к. т. н. Л. М. Аксельрод, Ю. Н. Сигута, М. С. Рогачёв, А. М. Коверзин, В. В. Дудин, С. С. Щипанов, А. В. Календа, к. т. н. Б. Б. Оржех, В. В. Чекалов, И. В. Рехтин, А. В. Илянкин, ОАО ЕВРАЗ ЗСМК, ООО «ЕвразХолдинг», ООО «Группа «Магнезит») с докладом «Опыт увеличения стойкости футеровки конвертеров ККЦ-1 ОАО ЕВРАЗ ЗСМК», А. М. Белоусов (Д. В. Зотов, к. т. н. Р. Р. Гареев, А. М. Белоусов, Д. В. Касьяненко, А. Г. Зырянов, ОАО «Челябинский металлургический комбинат») с докладом «Повышение серийности разливки промежуточных ковшей сортовой МНЛЗ ККЦ до 100 плавок», Р. И. Абдрахманов (Е. В. Бурмистрова, Р. И. Абдрахманов, И. Ю. Игонин, ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат») с докладом «Огнеупорные материалы для вакууматоров ОАО ММК и основные направления повышения их эксплуатационной надежности», А. Н. Драбик (С. Г. Мурат, Д. В. Федоренко, А. Н. Драбик, И. В. Егоров, И. В. Галенко, ОАО «Тулачермет», ООО «Кералит») с докладом «Опыт применения огнеупорных бетонных вибролитых изделий производства ООО «Кералит» на транспортных желобах доменной печи № 3 ОАО «Тулачермет», А. А. Кондрукевич (ООО «ВПО Сталь») с докладом «Комплексный подход к разработке футеровки сталеразливочных ковшей», **Д. А. Тимошенко** (ЗАО «ПКФ «НК») с докладом «Сушка футеровки тепловых агрегатов», М. Ю. Турчин (ООО Группа «Магнезит») с докладом «Огнеупорная футеровка конвертера и комплекс мер ухода за футеровкой в процессе работы», И. В. Домбровская (ООО «Энерготехсинтез») с докладом «Огнеупоры — это инжиниринг. Сервисные работы и обслуживание агрегатов», И. Ф. Михайлов (ЗАО «Росметаллкомплект») с докладом «Опыт внедрения и эксплуатации огнеупорных материалов и ковшевых стартовых смесей на металлургических предприятиях России и Европы», К. А. Калугин (компания «Ргоmat») с докладом «Опыт применения инновационых теплоизоляционных материалов Promat в металлургии», В. П. Андреев (В. П. Андреев, Ю. Я. Красников, филиал компании «Puyang Refractories Co.») с докладом «Опыт работы металлопроводки компании PRCO на металлургических предприятиях России».

Доклад Э. А. Вислогузовой, а также *тезисы докладов* С. С. Щипанова, А. М. Белоусова, Р. И. Абдрахманова, А. А. Кондрукевича, Д. А. Тимошенко, М. Ю. Турчина, К. А. Калугина и В. П. Андреева опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2013 г.

• О применении собственных разработок для агрегатов металлургического производства доложили компании и предприятии — производители высококачественного сырья и огнеупорных изделий, бетонов, связующих для литейных предприятий и производства огнеупоров, а также создатели предприятий нового поколения, современных сталеразливочных систем, оборудования для резки огнеупоров, для оценки их качества: И. В. Галенко (ООО «Кералит») в докладе «Организация производства табулярного глинозема на предприятии «Кералит», В. В. Батрак (ГИР «Восточная Европа») в докладе «Продукция компании *ГИР»*, **О. Б. Воронина** (к. т. н. О. Б. Воронина, А. А. Мелихов, к. т. н. С. Г. Полубесов, М. В. Агишева, А. В. Власов, Т. В. Помазков, ООО «ТПП Феррокомплекс», ООО «Промресурс») в докладе «Производство изделий методом виброформования и их эксплуатация», **Н. С. Мамонова** (ООО Кералит») в докладе «Новые разработки по огнеупорным бетонам производства ООО «Кералит», Р. И. Юнусов (Р. И. Юнусов, И. С. Ануфриев, Р. Н. Габдрахманов, А. И. Цвелёв, ООО «Метадинеа») в докладе «Метадинеа — производитель новолачных фенолоформальдегидных смол и пульвербакелита для предприятий литейной и огнеупорной промышленности», Е. И. Гордеев (А. Г. Головко, к. т. н. Е. И. Гордеев, д. т. н. В. И. Золотухин, Д. А. Провоторов, ООО НПО «Вулкан-ТМ») в докладе «Сталеразливочные системы для металлургических и литейных производств», А. В. Рукавицын (А. В. Рукавицын, В. Е. Мирошников, М. Г. Туров, ООО «ИНТА-СТРОЙ») в докладе «Кирпичные заводы полусухого прессования нового поколения», В. Ф. Герасимов (В. Ф. Герасимов, В. В. Журавлёв, ООО НТЦ «Вятич») в докладе «Новые возможности в обработке огнеупоров алмазным инструментом», С. И. Церман (д. х. н. А. В. Беляков, С. И. Церман, ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д. И. Менделеева, ООО «Дельта») в докладе «Унификация инструмента для резки огнеупоров», И. Б. Московенко (к. т. н. А. Д. Буравов, М. Зима, Е. З. Коварская, д. т. н. И. Б. Московенко, ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», компания ABRASIV, Чехия, ООО «Звук»)

в докладе «Разработка рекомендаций по контролю акустическим методом качества огнеупорных изделий на основе периклаза, в том числе периклазоуглеродистых».

Об использовании вторичных огнеупоров при производстве стали рассказал **С. Н. Кузнецов** — зам. главного металлурга ООО «ОМЗ-Спецсталь».

Тезисы докладов О. Б. Ворониной, Е. И. Гордеева, А. В. Рукавицына, В. Ф. Герасимова, С. И. Цермана и И. Б. Московенко опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2013 г.

■ На конференции выступили известные ученые, много сделавшие для создания и исследования огнеупорных материалов, — д. т. н. И. Д. Кащеев (д. т. н. И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. В. Маркова, И. В. Кормина, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», ООО «Полипласт Новомосковск») с докладом «Комплексные добавки для цементных огнеупорных бетонов», д. г.-м. н. В. А. Перепелицын (ОАО «ВОСТИО») с докладом «Влияние термообработки на термостойкость плавленого корунда и шпинели», а также сотрудники научно-технических центров, научно-производственных фирм, научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений, крупных предприятий страны: И. И. Козелкова (Ассоциация «СПб НТЦ») с докладом «ТК 009 «Огнеупоры». Стандартизация в Российской Федерации», к. т. н. И. Р. Манашев (ООО «НТПФ «Эталон») с докладом «Разработка и производство материалов на основе нитрида кремния СВС-методом», д. т. н. Н. Ю. Бейлина (ОАО «НИИграфит») с докладом «Особенности применения пеков из каменноугольных смол в производстве графитовых изделий», к. т. н. М. А. Михеенков (К. Г. Земляной, д. т. н. И. Д. Кащеев, к. т. н. М. А. Михеенков, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет») с докладом «Особенности синтеза клинкеров цементов в присутствии метастабильных фаз», А. А. Пономаренко (А. А. Пономаренко, И. В. Кормина, С. В. Маркова, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», НТЦ НБН ООО «Полипласт Новомосковск») с докладом «Применение инновационных связующих добавок серии Термопласт CB», д. т. н. **Т. В. Вакалова** (ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет») с докладом «Перспективы использования российского огнеупорного сырья для создания наукоемких технологий инновационных силикатных и оксидных материалов», к. т. н. Д. В. Кузнецов (к. т. н. Д. В. Кузнецов, М. А. Костицын, В. И. Казаков, А. А. Зайцева, к. т. н. А. В. Митрофанов, НИТУ МИСиС, ООО «Северо-Запад Огнеупор», ОАО «Северсталь») с док-

ладом «Ультразвуковые кавитационные воздействия в процессах производства и контроля качества огнеупоров», **О. Ю. Данилова** (О. Ю. Данилова, А. Н. Довгаль, А. В. Лукин, к. т. н. А. Л. Юрков, к. т. н. В. А. Дороганов, д. т. н. Е. И. Евтушенко, О. Г. Зарубина, <u>ОАО «Волжский</u> абразивный завод», <u>ФГБОУ ВПО БГТУ им. В. Г.</u> <u>Шухова</u>) с докладом «Разработка технологии изготовления искусственных керамических вяжущих на основе карбида кремния, их модифицирование и изучение закономерностей изменения свойств».

О создании опытно-промышленного комплекса (ОПК) «Центр металлургии» рассказал в своем выступлении **А. К. Калдасов** — зам. директора филиала ОПК «Центр металлургии» РГП «Национальный Центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан».

Тезисы докладов И. Д. Кащеева, В. А. Перепелицына, И. И. Козелковой, Н. Ю. Бейлиной, М. А. Михеенкова, А. А. Пономаренко, Т. В. Вакаловой и О. Ю. Даниловой опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2013 г.

• Представителями зарубежных фирм на конференции были сделаны доклады, касающиеся качества сырьевого материала — андалузита, применения глиноземистых цементов в огнеупорных бетонах, новых бетонов для металлургических агрегатов, современных концепций огнеупорных материалов для получения высококачественного металла, а также оборудования для торкретирования футеровки тепловых агрегатов черной и цветной металлургии, для проведения рентгеновского анализа: «Андалузит — масштабные изменения качества» (П. Колби, компания «Andalusite Resources, Ltd», ЮАР), «Применение глиноземистых цементов Secar в плотных u теплоизоляционных огнеупорных бетонах» (П. С. Гудовских, ООО «Кернеос»), «Новые оксикарбидные огнеупорные бетоны производства RHI и их применение» (Ш. Пишек, ООО «РХИ Восток»), «Концепция огнеупорных материалов промежуточного ковша для производства чистого металла» (**Р. Фехнер**, компания «Weerulin GmbH», Германия), «Развитие и преимущества аргонных продувочных пробок muna BlueLine производства компании РА-НА-GE» (Э. Вебстер, компания РА-НА-GE, Германия), «Vhi — надеж-

ный партнер в огнеупорном производстве» (к. т. н. **Р. В. Серебрякова**, компания Vhi GmbH. Германия), «Футеровочное оборудование компании «Bricking Solutions» для черной и цветной металлургии» (А. С. Спицин, компания «Bricking Solutions», США), «Футеровочный телескоп ТБР для безопасной и быстрой футеровки конвертера» (д.-инж. В. Московчук, компания «INTECO special melting technologies GmbH», ABстрия), «Современные технологии футеровки доменных печей» (Л. Фолко, ООО «Севен Рефракториз»), «Ремонт кауперов и дымопроводов доменной печи материалами компании «Калдерис» (С. А. Знаменщиков, ООО «Калдерис»), «Комплектация и оснащение технологического участка заделки монолитной футеровки сталеразливочных ковшей металлургического предприятия» (В. Уссельманн, VGH GmbH, Германия), «Современное рентгеновское аналитическое оборудование для огнеупорного и металлургического производства» (к. ф.-м. н. В. Н. Прибора, ООО «Брукер»).

Тезисы докладов П. С. Гудовских, Ш. Пишека, Р. Фехнера, Э. Вебстера, Р. В. Серебряковой, А. С. Спицина, В. Московчука, В. Уссельманна и В. Н. Приборы опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2013 г.

■ С заключительным словом выступил член оргкомитета конференции — Л. М. Аксельрод. На конференции зарегистрированы 254 участника из 140 предприятий из одиннадцати стран. В конференции приняли участие делегации России, Украины, Беларуси, Узбекистана, Казахстана, а также из Германии, Люксембурга, Австрии, США, Китая и ЮАР. Всего было заслушано 48 докладов. Все выступления носили деловой характер. Наиболее интересные доклады будут опубликованы в журналах «Новые огнеупоры» и «Сталь», которые осуществляют информационную поддержку конференции. В целом можно отметить, что конференция прошла на достаточно высоком уровне. ■

Получено 20.03.13 © **Г. Г. Гаврик** (ООО «Интермет Инжиниринг»), 2013 г. Фото — **А. Д. Буравов** (ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор»), **Т. П. Кошкина** (ООО «Интермет Инжиниринг»)



Л. М. Аксельрод 21









В. В. Скурихин



Г. В. Филин





Ш. Пишек









А. М. Белоусов



С.С.Щипанов





С. А. Знаменщиков TE IN





1.0.000

И. Д. Кащеев









К. Калугин





Л. Фолко (справа — Д. А. Поваляев)

.





Sec.34







Э. Вебстер (слева — И. В. Домбровская)

































С. И. Церман







.





86



Н. В. Воробьёва









































ABSTRACTS

UDC 669.184.41.017:536.5 Using the infrared camera for temperature measurement of hot-metal mixer's shell

Kabakov Z. K., Chudinov D. V. // *New Refractories*. — 2013. — No. 5. — P. 3–4.

The results of the using of infrared camera for the estimation of the hot-metal mixer's shell thermal state are presented in the article. Ill. 3. Ref. 3.

Key words: infrared camera, hot-metal mixer, lining.

UDC 666.762.8:621.357.1 Fracturing behavior of the high-current electrolysis cell's bottom

Sizyakov V. M., Bazhin V. Yu., Patrin R. K., Feshchenko R. Yu., Saitov A. V. // *New Refractories*. — 2013. — No. 5. — P. 5–8.

The causes of the overhaul outage for the high-current (300 kiloAmperes) electrolysis cell OA-300 M1 at the experimental area of Uralsk's Aluminum smelter are discussed in the article. The operating life of the electrolysis cell made up 1550 days. The investigating results are given for electrolysis' lining several specimens sampled by means of layer-by-layer template method. Ill. 6. Ref. 8.

Key words: alumina electrolysis cell, cathode assembly, lining, refractories, dry diffusion barrier layer (DBL).

UDC 666.762.14:622-156.002.68 The perspectives of application of metallurgical complex feedstock in the refractory industry

Sharapova V. V. // New Refractories. — 2013. — No. 5. — P. 9–15.

The features of the chemical and mineral composition for brown fused aluminum's slurry and the transformation of its components in course of oxidizing burning as well as the analysis of fireclay prepared from both complex industrial stock and kaolin are given in the article. The properties of both the formed mullite and the glass-phase, and the refractoriness of the mullite obtained from various constituents are described. The essential condition for the highquality fireclay forming in the overturning layer is the oxidizing of lower titanium's compounds contained in the slurry. The liquid phase appears at 830–1130 °C. The mineralizing agents decrease the alumina-silica melt's viscosity. Ill. 6. Ref. 12.

Key words: industrial stock, brown fused aluminum's slurry (BFAS), mullite, fireclay, refractories, non-stoichiometric composition, degree of mullitization, refractoriness, mineralizing agents, viscosity, lower compounds.

UDC 666.762.32.044.28:621.746.329.047 All-basic gun mixtures application in the tundish ladles of continuous casting machines, and the new composition's development

Aksel'rod L. M., Ryashin V. V., Pospelova Ye. I., Maryasev I. V. // New Refractories. — 2013. — No. 5. — P. 16–25.

The CCM tundish ladle's working lining provides its operation during ten hours of metal casting. The development phase for the second generation composition of Dalgun brand name's gun mixtures is given in the article. The results of petrographic studies carried out for working linings of both periclase and periclase-forsterite compositions after their service life are presented. Ill. 8. Tab. 4. **Key words:** periclase, gum mixture, tundish ladle, CCM.

UDC 669.15.017:536.5

The methods of immediate molten metal's temperature measurements for the needs of machine-building enterprises

Kropachev D. Yu., Grishin A. A., Maslo A. D. // New Refractories. — 2013. — No. 5. — P. 26–27.

The various methods for measuring of the temperature of molten ferrous and non-ferrous metals are regarded in the article. The advantages and shortcomings of these methods are shown. Ill. 3.

Key words: molten metal's temperature measurements, thermal converter, fiberglass pyrometer.

UDC 666.762.93.018.9-486

The microstructure and the properties of ceramic-matrix based material in the Si₃N₄–SiC_f system

Playsunkova L. A., Kelina I. Yu., Chevykalova L. A. // New Refractories. - 2013. - No. 5. - P. 28–34.

The problems of development of the ceramic-matrix based composites (CMC) are regarded in the $Si_3N_4 - SiC_f$ system under hot pressing condition. The results of the expert estimation for the physical and mechanical properties of the investigated composite's microstructure by means of both the electron microscopy and the electro probe microanalysis. The complex analysis allowed to define the peculiarities in the CMC and the behavior of the SiC_f fibers of various types under the developed technology. The further increasing of the properties' level CMC of various types should be searched in the creating of the inter-phase layer of the optimal composition to control the adhesion the fiber and the matrix. Ill. 9. Ref. 4. Tab. 3.

Key words: ceramic-matrix based composites (CMC), hot pressing, $Si_3N_4-Y_2O_3$ composite, mechanical mixture Si_3N_4+MgO .

UDC 666.76-492.2: [669.18.046.5:621.746

Effect of CaF₂ and MnO on viscosity and crystallization behavior of mold powders continuous casting with high speed

Arefpour A. R., Monshi A., Saidi A., Khayamian T. // New Refractories. — 2013. — No. 5. — P. 35–41.

In this study CaF_2 has been used to make a powder similar to the industrial powder. Moreover, TiO_2 , Na_2CO_3 , MnO, and ZnO were used in the composition of mold powder to reduce or substitute CaF_2 . A groove viscometer was used to examine the viscosity of samples and XRD and SEM analyses were conducted to study the crystalline behavior of samples. Cuspidine phase was the main phase corresponding to the sample. White crystals were grown in the glass matrix and the existence of these crystals will result viscosity control and desired lubrication. So utilizing from MnO in amounts about 4 wt. % (other than the existing MnO in chemical composition of sample 4) along with F^- in an approximate amount of 2 wt. %, a low fluorine sample was produced. This low fluorine sample can be a substitution for reference sample utilized in steel continuous casting industry. Ill. 6. Ref. 19. Tab. 2.

Key words: continuous casting, mold powder, viscosity, crystallization.

UDC 666.762.3.044.28:669.333.3 Processing characteristics of the new synthetic refractories

Satbaev B. N., Zharmenov A. A., Koketaev A. I., Shalabaev N. T. // New Refractories. — 2013. — No. 5. — P. 42–47.

The investigating results for the grain composition of the refractory mixes which are used for the dense spinel-periclase refractory fabrication are given in the article. The results were checked in course of testing both the refractory concrete and the lining coating manufactured in Ust-Kamenogorsk according to the technology of Republican State Enterprise «Kazakhstan Republic's National Center for complex mineral processing». The advantages of both refractory concrete and coating's application in the feed-control ladle's lining are shown comparing to the brick lining and chrome-magnesia and cement lining coatings. Ref. 5.

Key words: converter's lining, lining wear, spinel-periclase refractory, grain composition of refractory mixes, refractory concrete, coating, feed-control ladle's lining, JSC «Zhezkazgansk's copper-smelting Works».

UDC 621.3.028:546.26-492.2 Specific electric resistivity of carbonaceous materials

Buryak V. V., Vasil'chenko G. N., Chirka T. V., Konstantinov S. M. // New Refractories. — 2013. — No. 5. — P. 48–52.

The analysis is given in the article for both specific electric resistivity (SER) of the carbonaceous materials and the methods of its investigation. The measuring unit was developed for SER testing between 20 and 1000 $^{\circ}$ C of the bulk carbonaceous materials having grain-size composition from 0 till 20 millimeters. The data on SER of one-component batch having different material and size range are obtained. Ill. 4. Ref. 5.

Key words: specific electric resistivity (SER), carbonaceous materials, low-mesh coke, recycled one-component batch, measuring unit.

UDC 614.71:504.3.054.001.8 Medical and ecological monitoring and the refractory production's toxic dust control

Krasovitskii Yu. V., Archangel'skaya E. V. // New Refractories. — 2013. — No. 5. — P. 53–56.

The toxicological effect of refractory production's dust on the human organism is regarded in the article as well as the disease associated with this case - the pneumoconiosis, which is conditioned by the inhaling of considerable amount (up till 10%) of free silica dioxide and which causes silicosis and lung cancer. The preliminary diagnostic clinic for the cancer and silicosis is essentially complicated by MgO, FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃ presence in the dust, which is confirmed by the results of medical and ecological monitoring of the situation. The legislative, organizational, technical economical and engineering measures are examined in the article which could become the viable alternative to the oncology diseases spreading. The ingenious method to provide the air of modern quality standards in the refractory production is offered. Ill. 1. Ref. 5. Tab. 1. Key words: refractory production's dust, silicosis, dust collecting, emission inventory, air quality's standards.

UDC 669.18: [662.997 + 504.75

The dynamic of the power consumption and the energy-environment parameters in application to the electric furnace steelmaking industry

Zuev M. V., Lisienko V. G., Shirokov V. S., Zasukhin A. L., Mikurova M. I. // New Refractories. - 2013. - No. 5. - P. 57–61.

The data are presented for on the dynamic of the power consumption of the electric steel melting after the enterprise achieves the solid performance record after the remodeling. The dynamic power capacity of the enterprise is defined, the enterprise showing good results on this index. The situation is analyzed (within the energy saving regard) which concerns the emission of the harmful and greenhouse gases, the analysis showed that concentration of these gases is within the established limits, and that relative value of both the fuel-ecology rate and the fuel-greenhouse rate are small comparing with the fuel-technology rate (power capacity). Ref. 8. Tab. 3.

Key words: electric furnace steelmaking, full power capacity, dynamic power capacity, harmful and greenhouse gases emission, gas equivalent, fuel-technology rate (FTR), fuel-ecology rate(FER), fuel-greenhouse rate (FGR).

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



14-19 JUL, 2013 Copacabana, Rio de Janeiro, Brazil

Первая всемирная конференция по углероду (CARBON RIO 2013) 14-19 июля 2013 г. г. Рио-де-Жанейро, Бразилия



ПОЛУЧИТЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ ИНФОРМАЦИЮ!

Адрес издательства: 127006, Москва, Старопименовский пер., д. 8, строение 1-1А Телефоны: (495) 699 97 85, 755 90 91 www.imet.ru

Подписаться на журнал можно в издательстве (с любого месяца)

- Цена одного номера журнала без стоимости пересылки 770 рублей (с учетом 10 % НДС)
- Заявку на подписку отправлять по факсу: (495) 755 90 40 или по e-mail: info@imet.ru,
- ogneupor@imet.ru

Подписку можно также оформить через агентства: • 000 «Урал-Пресс»: тел. (495) 789 86 36

- АРЗИ: Объединенный каталог «Пресса России»
- (индекс 87595) Роспечать: Каталог «Газеты. Журналы»
- (индексы 81376 и 82708)

СОВРЕМЕННЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ В ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ





Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр **S8** TIGER

- Определение химического состава сырьевых материалов, огнеупоров
- Простая и быстрая пробоподготовка твердых и порошкообразных материалов
- Анализ элементов от бериллия до урана
- Диапазон измеряемых концентраций от долей ppm до 100%
- Воспроизводимость 0,05 % отн.
- Быстрый обзорный анализ и получение полуколичественных результатов без использования стандартных образцов
- Современное программное обеспечение SPECTRA^{plus}

Настольный рентгеновский дифрактометр D2 PHASER

- Качественный и количественный фазовый анализ
- Определение степени кристалличности
- Характеристики фазы (параметры ячейки, размер кристаллитов, микронапряжения)
- Определение кристаллических структур
- Широкий спектр прободержателей стандартного промышленного размера (Ø 51.5 мм) для различных задач





Рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE

- Качественный и количественный анализ кристаллических фаз
- Определение размеров кристаллитов
- Анализ фазовых переходов при изменении температуры, влажности и давления с использованием соответствующих камер
- Определение остаточных напряжений
- Быстрая съемка при помощи позиционно-чувствительного детектора
- Автоматический режим сбора данных и дальнейшая обработка результатов программным пакетом DIFFRAC^{plus}

xray@bruker.ru www.bruker.ru

ООО «Брукер»

Россия, 119017, Москва, ул. Пятницкая, 50/2, стр. 1 Тел.: (495) 517 92 84, 517 92 85 Факс: (495) 517 92 86

Региональные представительства:

Санкт-Петербург:	(812) 323-4609
Екатеринбург:	(343) 257-8592
Казань:	(987) 290-8189
Нижний Новгород:	(831) 416-0660
Новосибирск:	(983) 121-6389