



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- ▲ **ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ**
- ▲ **СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**
- ▲ **ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ**
- ▲ **ТЕПЛОТЕХНИКА**
- ▲ **НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ**
- ▲ **КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ**
- ▲ **ЭКОНОМИКА И РЫНОК**
- ▲ **ИЗОБРЕТЕНИЯ**
- ▲ **ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА**

1

ЯНВАРЬ 2013

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Демидов К. Н., Витушенко М. Ф., Смирнов Л. А., Золлин А. Н., Бабенко А. А., Богомяков В. И., Возчиков А. П., Яблонский В. И., Добромиллов А. А., Борисова Т. В., Фирсов Д. Е., Кривых Л. Ю., Кутдусова Х. Ш. Формирование магнезиальных шлаков рационального состава при конвертерном переделе высокофосфористых чугунов и нанесение износоустойчивого шлакового гарнисажа на футеровку с применением магнезиальноглиноземистого флюса 3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Мелконян Р. Г. Комплексное стекольное сырье каназит — будущее стекловарения 6
Абдрахимов В. З. Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения 13

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Маргишвили А. П., Филлин Г. В., Мусевич В. А., Можжерин А. В., Дука А. П. ОАО БКО на рынке оксидоуглеродистых материалов 24
Хлыст С. В., Гонтарь В. И., Гонтарь А. В., Пьянков А. Ю. Комплексные системы для технологических линий огнеупорного производства 28
Московчук В. Мобильный манипулятор для торкретирования футеровки конвертера в автоматическом режиме . . 31

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Завёрткин А. С. Влияние технологии изготовления футеровки и плавки чугуна в индукционных печах на процесс шлакообразования 36
Трошенков Н. А., Соколов А. А., Григорьев Б. Н., Лиходиевский А. В. Определение шлакоустойчивости и шлакометаллоустойчивости периклазоуглеродистых и хромитопериклазовых огнеупоров 40
Кутузов С. В., Васильченко Г. Н., Чирка Т. В., Панов Е. Н. Теплопроводность углеродных материалов 43

Обзорная статья

Елагин А. А., Бекетов А. Р., Баранов М. В., Шишкин Р. А. Нитрид алюминия. Способы получения (окончание) 49
Беляков А. В., Церман С. И. Особенности резания труднообрабатываемых огнеупоров алмазным инструментом на металлической связке 56

КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ

Буравов А. Д., Вихман С. В., Коварская Е. З., Моско-венко И. Б., Столбнев П. Н. Исследование возможности оценки физико-механических свойств изделий из огнеупорных бетонов акустическими методами 60

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Статистика

Производство отдельных видов продукции черной металлургии в России в сентябре 2012 г. 63
Производство отдельных видов прочих неметаллических минеральных продуктов в России в сентябре 2012 г. 63
Мировое производство чугуна в сентябре 2012 г. . . . 64
Мировая выплавка стали в сентябре 2012 г. 65
Статистика по производству и потреблению огнеупоров в черной металлургии Японии 67
Цены на некоторые виды огнеупорного сырья 68

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Интернет-новости (ноябрь 2013 г.) 69

Поздравляем юбиляра

К 75-летию Юрия Дмитриевича Сагалева 72

Abstracts 73

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Demidov K. N., Vitushchenko M. F., Smirnov L. A., Zollin A. N., Babenko A. A., Bogomyakov V. I., Vozchikov A. P., Yablonskii V. I., Dobromilov A. A., Borisova T. V., Firsov D. E., Krivykh L. Yu., Kutdusova Kh. Sh. The forming of magnesia slags with rational composition in course of high-phosphorus cast iron conversion and the hard-wearing slag skull application on the lining with the using of magnesia-alumina flux 3

RAW MATERIALS

Melkonyan R. G. Complex glass raw material canasite makes the future of glass manufacturing 6
Abdrakhimov V. Z. Alumina containing wastes application in the production of ceramic materials of different assignment 13

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Margishvili A. P., Filin G. V., Musevich V. A., Mozhzhernin A. V., Duka A. P. JSC «Borovichskii Refractory Works» activity at the market of oxide-carbon materials 24
Khlyst S. V., Gontar' V. I., Gontar' A. B., P'yankov A. Yu. Integrated processing lines for refractory production 28
Moskovchuk V. The vehicle-mounted manipulator for automatic gunning of the converter's lining 31

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Zavertkin A. S. The influence of the lining's manufacturing technology and of cast iron's melting in induction furnaces on the slag forming 36
Troshenkov N. A., Sokolov A. A., Grigoriev B. N., Likhodievskii A. V. The estimation of slag resistance and slag-metal resistance for periclase-carbon and chrome-periclase refractories 40
Kutuzov S. V., Vasil'chenko G. N., Chirka T. V., Panov E. N. Heat conductivity of carbon materials 43

Review article

Elagin A. A., Beketov A. P., Baranov M. V., Shishkin R. A. Aluminum nitride. Methods of production (conclusion) 49
Belyakov A. B., Tserman S. N. The features of cutting by metal bond diamond cutter of difficult-to-treat materials . . . 56

QUALITY AND CERTIFICATION

Buravov A. D., Vikhman S. V., Kovarskaya E. Z., Moskovenko I. B., Stolbnev P. N. The investigation of the possibility to estimate the physical and mechanical properties of the refractory concretes products by acoustic method 60

ECONOMICS AND MARKET

Statistics

The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy products in Russia in September 2012 63
The manufacturing of specific groups of other nonmetallic mineral product in Russia in September 2012 63
World production of iron in June and in January — September 2012 64
World production of steel in June and in January — September 2012 65
Production and consumption statistics for refractories in Japan ferrous metallurgy 67
Price-list for variety of refractory raw materials 68

INFORMATION

Internet news (November 2012) 69

Congratulations

The 75th birthday of Yurii Dmitrievich Sagalevich . . . 72

Abstracts 73



К. Т. Н. К. Н. Демидов¹, М. Ф. Витушенко², Д. Т. Н. Л. А. Смирнов¹,
А. Н. Золин², Д. Т. Н. А. А. Бабенко¹, В. И. Богомяков², А. П. Возчиков¹,
В. И. Яблонский², А. А. Добромилов², К. Т. Н. Т. В. Борисова¹,
Д. Е. Фирсов², Л. Ю. Кривых¹, Х. Ш. Кутдусова²

¹ ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия

² АО «АрселорМиттал Темиртау», г. Темиртау, Республика Казахстан

УДК 669.046.52+669.046.58

ФОРМИРОВАНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ШЛАКОВ РАЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА ПРИ КОНВЕРТЕРНОМ ПЕРЕДЕЛЕ ВЫСОКОФОСФОРИСТЫХ ЧУГУНОВ И НАНЕСЕНИЕ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОГО ШЛАКОВОГО ГАРНИСАЖА НА ФУТЕРОВКУ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАГНЕЗИАЛЬНОГЛИНОЗЕМИСТОГО ФЛЮСА*

Рассмотрены процессы передела высокофосфористых чугунов при выплавке стали в 300-т кислородных конвертерах АО «АрселорМиттал Темиртау» под магнезиальными шлаками рационального состава. Разработана и освоена технология, включающая наведение к концу продувки кислородом насыщенного магнезиального шлака (8–11 % MgO) основностью 3,0–3,4 и формирование износоустойчивого гарнисажного покрытия (стойкостью 1–2 плавки) на футеровке в процессе раздува шлака азотом высокого давления с присадками магнезиальноглиноземистого флюса (МГФ). Применение флюса МГФ обеспечило повышенное содержание в шлаке MgO (до 9–10 %) с сохранением требуемой дефосфорации металла в пределах 97,1–98,1 % при содержании фосфора в металле в среднем 0,013–0,017 %.

Ключевые слова: кислородный конвертер, передел высокофосфористого чугуна, насыщение шлака оксидом магния, магнезиальный глиноземистый флюс (МГФ), шлаковый гарнисаж, дефосфорация.

В условиях конвертерного цеха АО «АрселорМиттал Темиртау», Республика Казахстан, при переделе чугуна с повышенным содержанием фосфора (от 0,5 до 0,8 %) освоена технология плавки стали в 300-т конвертерах под магнезиальными шлаками рационального состава, формируемого присадками магнезиальноглиноземистого флюса (МГФ). К моменту начала исследований стойкость футеровки конвертеров составляла 1800–2000 плавов. В качестве магнезиальных добавок в основном использовали обожженный и сырой доломит, а также доломитизированную известь, присадка которых не обеспечивала формирование насыщенных магнезиальных шлаков. Кроме того, вследствие дефицита обожженного доломита 30 % плавов проводили без его присадки.

Формируемые в конце продувки конвертерные шлаки фосфористого передела, содержащие 6,4–7,2 % MgO основностью 3,4–3,9, включали 30–40 % высокотемпературной фазы — силикофосфата кальция с температурой плавления 2100–2200 °С. Однако из-за присутствия в шлаке

высокой доли оксидов железа и кальция (10–20 %) и легкоплавких ферритов кальция (35–42 %), выполняющих роль цементирующей связки между высокотемпературными фазами, стойкость формируемого на футеровке конвертера гарнисажа составляла менее 1 плавки.

Установлено, что при переработке фосфористого чугуна процессами, включающими скачивание шлака, для формирования конечных магнезиальных шлаков в области насыщения MgO с использованием обожженного доломита требуется дополнительная присадка MgO в количестве 0,8–1,8 т, которую предложено восполнить применением МГФ, содержащего 76–82 % MgO, 4–8 % Fe₂O₃, 3–7 % Al₂O₃, менее 5 % (CaO + SiO₂), с присадкой его в процессе раздува шлака азотом и в заключительный период продувки плавки после скачивания промежуточного шлака. Основность конечного шлака $\frac{(\text{CaO})}{(\text{SiO}_2) + (\text{P}_2\text{O}_5)}$ рекоменду-

ется формировать не более 3,4.

Присадка МГФ на высокотемпературный окисленный конвертерный шлак приводит к выгоду легкогоплавких составляющих брикетиро-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (29–30 марта 2012 г., Москва).

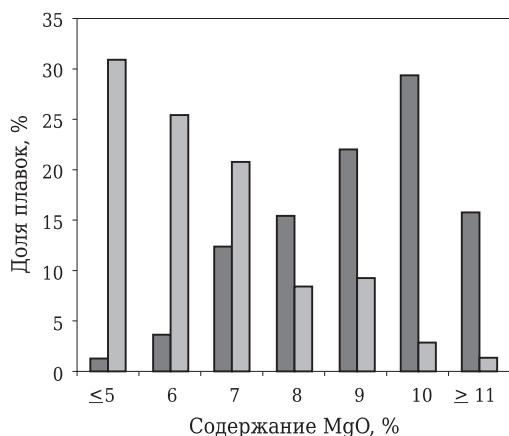


Рис. 1. Распределение плавков по содержанию MgO в конечном шлаке на плавках с применением МГФ (■) и без него (□)

ванного флюса и к быстрому его усвоению шлаковым расплавом. Содержащиеся в МГФ оксиды алюминия действуют как разжижители и позволяют получить высокомагнезиальный шлак достаточной жидкоподвижности. Высокое содержание в брикетах MgO и низкое содержание CaO способствуют насыщению шлака оксидами магния и снижению в наносимом на футеровку гарнисаже легкоплавких ферритов кальция.

Присадка МГФ обеспечила повышенное содержание в шлаке MgO — в среднем на 2–3 % до 9–10 %; доля плавков с содержанием в шлаке 9–12 % MgO составила 67,3 % против 14 % на плавках без использования МГФ (рис. 1).

На плавках с присадками МГФ в процессе раздува шлака азотом отмечено более эффективное формирование гарнисажа практически на всей поверхности футеровки конвертера без стекания и скатывания шлакового покрытия. Фазоминеральный состав конечного шлака при присадке МГФ изменяется с формированием в гарнисажном шлаке высокой доли тугоплавких фаз — сили-

кофосфата кальция, магнезиоферрита, магнезиовюстита и железного периклаза, которые являются основой матрицы; в общем их количество составляет 65–69 % (см. таблицу). Защитный гарнисаж на футеровке конвертера, полученный на основе таких шлаков, сохраняется 1–2 плавки.

Для достижения стойкости футеровки конвертера не менее 3000 плавков с сохранением высоких технологических и технико-экономических показателей фосфористого передела в конвертерном цехе комбината в период с сентября 2011 г. по апрель 2012 г. проведена опытная кампания плавков на конвертере № 3; стойкость футеровки составила 3148 плавков. По заключению специалистов-технологов цеха состояние футеровки опытной кампании позволяло продолжить работу, а момент остановки конвертера был вызван необходимостью выполнения графика перефутеровки конвертеров к моменту начала ремонта газоотводящего тракта над конвертером № 1.

Дополнительное применение МГФ в среднем за кампанию 5,6 кг/т стали позволило повысить содержание MgO в шлаке до 8,9 % против показателя сравнительной кампании 6,4 % MgO. На опытной кампании доля плавков с применением МГФ составила 72,3 %. Содержание MgO в шлаке при совместном применении МГФ и обожженного доломита составило для разных процессов в среднем 9,1–9,4 %, а при присадке только МГФ без добавки обожженного доломита 8,4–9,0 %.

Увеличение массы внесенного оксида магния при применении МГФ не повлияло на степень дефосфорации металла (рис. 2). Степень дефосфорации металла находится в пределах 97,1–98,1 % при увеличении основности шлака от 2,7 до 3,8 и снижении содержания в металле фосфора с 0,017 до 0,013 %.

Визуальным наблюдением за состоянием футеровки конвертера № 3 в период проведения

Фазоминеральный состав конечного шлака при использовании МГФ в заключительный период продувки и в процессе нанесения гарнисажа и шлака текущей технологии (без МГФ) при переделе высокофосфористого чугуна

Фаза, минерал	Объемная доля фазы, %			
	в шлаках опытной плавки с присадкой МГФ*		в шлаках сравнительной плавки без присадки МГФ*	
	проба № 1	проба № 2	проба № 3	проба № 4
$5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	33–35	35–37	28–30	25–27
$\text{MgO} \cdot \text{FeO} + \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ (ожел.)	27–29	30–32	19–22	19–22
$n\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{FeO}$	29–33	27–31	38–41	43–48
CaO (ожел.)	2–3	0	4–7	3–5
Вюстит	3–4	1–2	6–7	2–3

* Пробы № 1 и 3 — после продувки O_2 , пробы № 2 и 4 — после раздува шлака N_2 .

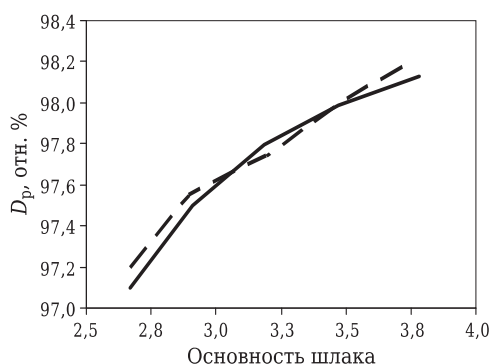


Рис. 2. Влияние основности шлака $\frac{(CaO)}{(SiO_2) + (P_2O_5)}$ на степень дефосфорации D_p металла на плавках с присадкой МГФ (—) и без него (---)



Рис. 3. Распределение плавков опытной кампании по продолжительности нанесения шлакового гарнисажа на футеровку с присадкой МГФ в процессе раздува шлака азотом (■) в сравнении с плавками без МГФ (□)

опытной кампании с использованием МГФ отмечены высокое качество состояния рабочего слоя футеровки, равномерное ошлаковывание ее поверхности в процессе раздува шлака без стекания и отслаивания шлакового покрытия. На плавках, продутых с соблюдением рекомендованного режима присадки магнезиальных материалов, отмечено формирование износостойчивого гарниса-

жа, обеспечивающего сохранение шлакового гарнисажного покрытия на футеровке в течение плавки.

Продолжительность нанесения шлакового гарнисажа на футеровку опытной кампании в среднем ниже, чем на футеровку сравнительной, на 1,3 мин. Распределение плавков по продолжительности нанесения шлакового гарнисажа на футеровку опытной кампании (рис. 3) показало увеличение в 3,5 раза числа раздувов при длительности нанесения гарнисажа 3–4 мин. На плавках с присадкой МГФ в процессе раздува шлака азотом доля плавков с продолжительностью нанесения гарнисажа 3–4 мин составила 56 % против 15,7 % на плавках без МГФ.

На основном массиве плавков (70 %) с присадкой МГФ в процессе нанесения шлакового гарнисажа на футеровку дополнительная присадка для загущения шлака обожженного и сырого доломита не производилась, что способствовало формированию износостойчивого гарнисажа без внесения оксидов кальция. На остальных плавках с применением МГФ в период раздува шлака азотом (30 %) для загущения шлака высокой жидкоподвижности дополнительно присаживали обожженный или сырой доломит с общим расходом в среднем 2 т. Частота проведения торкретирования и подвариваний локальных зон на опытной кампании была сокращена. Отмечено увеличение стойкости летки. Таким образом, применение комплексных магнезиальных флюсов и в настоящее время является технологически и экономически эффективным решением. ■

Получено 25.05.12

© К. Н. Демидов, М. Ф. Витушенко, Л. А. Смирнов, А. Н. Золин, А. А. Бабенко, В. И. Богомяков, А. П. Возчиков, В. И. Яблонский, А. А. Добромиллов, Т. В. Борисова, Д. Е. Фирсов, Л. Ю. Кривых, Х. Ш. Кутдусова, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



23–25 апреля 2013 г.
г. Дубай, ОАЭ

ALUMINIUM DUBAI 2013

Международная выставка алюминиевой промышленности:
оборудование, технологии, продукция из алюминия

Основные тематические разделы:

- Производство алюминия, первичных и вторичных продуктов из алюминия
- Оборудование и технологии для выдавливания, прессы
- Формование, литье, технологии отливки
- Структура и свойства алюминиевых сплавов
- Прокат, прокатные сплавы
- Переработка, коррозия, защита

www.profiexpo.ru

УДК 666.1.031

КОМПЛЕКСНОЕ СТЕКОЛЬНОЕ СЫРЬЕ КАНАЗИТ — БУДУЩЕЕ СТЕКЛОВАРЕНИЯ

Разработан новый гидротермальный способ приготовления стекольной шихты на основе каназита различного химического состава. Впервые предлагается способ получения шихты в водной среде. Установлено, что при применении тонкодисперсной аморфной шихты на основе каназита для варки стекол температура варки можно снизить на 250–300 °С, а длительность варки в 2,5 раза. Варка стекол на основе каназита осуществляется без добавки стеклобоя.

Ключевые слова: каназит, перлит, аморфная горная порода, гидротермальный способ, варка стекла.

Анализ обеспеченности нужд стекловарения кремнеземсодержащим сырьем свидетельствует о том, что кварцевые пески большинства месторождений по качеству не соответствуют возросшим современным требованиям. Они не могут быть использованы без обогащения при производстве большинства видов стеклоизделий. Особенно напряженным является обеспеченность высококачественным песком производства сортовой посуды, хрусталя, оптического и увиолевого стекла и др.

Вследствие ограниченности запасов кварцевых песков, неравномерного их размещения по экономическим районам страны и больших транспортных затрат на их перевозку встает проблема вовлечения в хозяйственный оборот новых видов недефицитного кремнеземсодержащего стекольного сырья, в том числе горных пород — перлитов, диатомитов, трепелов, опок и др. Характерной особенностью аморфных горных пород являются, с одной стороны, наличие активной аморфной кремниевой кислоты, с другой — тонкодисперсная структура, легкость, низкая теплопроводность, а также экологическая безопасность при их использовании.

Российская Федерация располагает практически неисчерпаемыми ресурсами аморфных кремнеземсодержащих горных пород вулканического (перлиты, пемзы, обсидианы) и осадочного происхождения (трепела, опоки, диатомиты). Однако химическая неоднородность большинства горных пород и повышенное содержание в них красящих оксидов ограничивают возможность их применения в стеклоделии, а известные способы обработки и усреднения не дают существенных положительных результатов. Вследствие этого актуальность разработки способа, обеспечивающего возможность применения местных материалов для эффективного и экологически чистого произ-

водства ответственных стеклянных изделий, представляется бесспорной.

Следует отметить также важность создания и внедрения энергоэкономных технологий, безотходных и малоотходных производств. Поэтому актуально использование недефицитного сырья и отходов горного производства для их применения в технологии стекла и стекломатериалов. Дело в том, что в процессе обработки сырьевых материалов, в частности кварцевого песка, образуется опасная пыль свободного кристаллического диоксида кремния — кварца и других модификаций. Экологичность процессов стекловарения в последнее время вызывает большие опасения, в частности у американских ученых, по поводу использования кристаллического кварца в стекольной и керамической промышленности. В 1999 г. Международное агентство по изучению рака (МАИР) IARC (International Agency for Research on Cancer) включило кристаллический SiO_2 в 1-ю группу канцерогенных соединений. Поэтому вопрос замены его на экологически безопасное вещество стал важным и необходимым.

Таким образом, необходимо решить следующие задачи:

- заменить кварцевые пески для стекольной промышленности на аморфные горные породы (перлиты, трепела, опоки и др.), как менее экологически безопасные;
- разработать гидротермальный способ изготовления стекольной шихты на основе каназита различного химического состава, позволяющий довести практически до минимума выбросы вредных компонентов в окружающую среду в процессе варки стекла.

В НПФ «Каназит» разработаны технология комплексной экологически чистой гидротермальной переработки кремнеземсодержащих горных пород на ряд силикатных продуктов (жидкое стек-

ло, аморфный кремнезем, материалы строительного назначения), а также комплексное стекольное сырье каназит различных химических составов (состава хрусталя, темно-зеленой тары и листового и светотехнического стекла и др.). Каназит представляет собой сцементированные агрегаты силикатных соединений, непосредственно пригодных для стекловарения без каких-либо добавок стеклообразующих компонентов, а также осветлителей и обесцвечивателей. Он обладает высокой дисперсностью, однородностью и химической чистотой. В общем виде состав каназита можно выразить формулой $xR_2O \cdot yRO \cdot zR_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$, где x , y , z , n и m — числовые коэффициенты при оксидах.

Создание каназита преследовало цель внести коренное изменение в существующий способ приготовления стекольной шихты — вместо сухого смешивания твердых компонентов осуществляется перемешивание их растворов или суспензий. Предполагалось, что гидротермально-химический способ приготовления шихты должен способствовать ускоренному взаимодействию ее компонентов с образованием силикатов, так как стеклообразующие компоненты в этом случае взаимодействуют в виде растворов. Каназит, синтезированный на основе чистых оксидов, образующихся из горных пород и находящихся в фильтрате, может быть применен для производства бесцветных стекол. Он получил название каназит-1. Каназит, полученный непосредственно из горных пород, содержащих в большом количестве красящие примеси, назван каназитом-2.

Основные преимущества гидротермальной шихты на основе каназита заключаются в следующем:

- кремнезем входит в состав каназита или в аморфной гидратированной модификации, или в виде гидрополисиликатов двух- и трехвалентных металлов (Ca, Mg, Pb, Al и др.). В структуре полученных силикатов химические связи кремнезема Si—O—Si заменены связями Si—O—Me и Si—O—OH, обладающими повышенной свободной энергией и, следовательно, требующими меньших затрат энергии для их разрушения. Так, каназит состава калиево-свинцового хрусталя варится при температуре на 200–250 °C ниже и на 2–3 ч быстрее, чем обычная шихта того же состава;
- сам синтез каназита основан на перемешивании растворов или суспензий стеклообразующих компонентов, взаимодействующих друг с другом в процессе синтеза, и обеспечивает его абсолютную гомогенность;
- содержание красящих примесей в каназите можно снизить до 10^{-3} – 10^{-4} мас. %, так как исходные растворы (жидкое стекло, растворы азотнокислых солей Ca, Mg, Pb и т. д.) подвергаются

глубокой очистке значительно легче, чем твердые вещества;

- в отличие от обычной шихты компоненты каназита почти не улетучиваются.

СИНТЕЗ КАНАЗИТА-1 ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКОЛ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Основным источником кремнезема для каназита-1, используемого для производства бесцветных стекол, являются растворы щелочных силикатов. Однако в этих растворах массовое соотношение кремнезема и щелочей максимально равно 3,8, что не обеспечивает необходимое их соотношение в составе большинства промышленных стекол, где SiO₂:R₂O составляет от 4 до 5. Требуемое соотношение их в каназите достигается двумя путями: уменьшением содержания щелочных компонентов в смеси путем фильтрации или увеличением содержания кремнезема в каназите путем его введения извне.

СИНТЕЗ КАНАЗИТА-1 ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАЛИЕВО-СВИНЦОВОГО ХРУСТАЛЯ И ТЕМНО-ЗЕЛЕННОЙ ТАРЫ

Каназит-1, используемый для изготовления калиево-свинцового хрусталя и темно-зеленой тары, можно получить по технологической схеме, показанной на рис. 1. Гидротермальную обработку перлита ведут параллельно — по одной линии натриевой щелочью, по другой — калиевой щелочью, в результате чего получают натриевое и жидкое калиевое стекло, затем на основе взаимодействия последнего с раствором азотнокислого свинца, который после отделения от маточного раствора фильтрацией перемешивают с жидким калиевым стеклом с целью поднятия его силикатного модуля. В результате обработки перлита раствором едкого кали получается силикат калия, который вводится в состав каназита для производства хрусталя.

После обработки перлита раствором едкого натра получается силикат натрия — основа для приготовления раствора высокомодульного силиката свинца $[(PbO \cdot SiO_2) \cdot nSiO_2]$, вводящего в состав каназита 37 % связанного SiO₂, а также 22 % необходимого дополнительного количества кремнезема, получаемого в результате взаимодействия азотной кислоты и силиката натрия.

Как видно из рис. 1, часть размолотого перлита (<0,25 мм) смешивают с раствором едкого кали концентрацией 80,6 г/л K₂O (в пересчете на Na₂O) при соотношении Ж:Т = 1,2:1,0 и обрабатывают в автоклавах при 200 °C в течение 60 мин, в результате чего получается жидкое калиевое стекло (K₂O·2,3SiO₂). Другую часть перлита аналогично смешивают с раствором едкого натра (концентра-

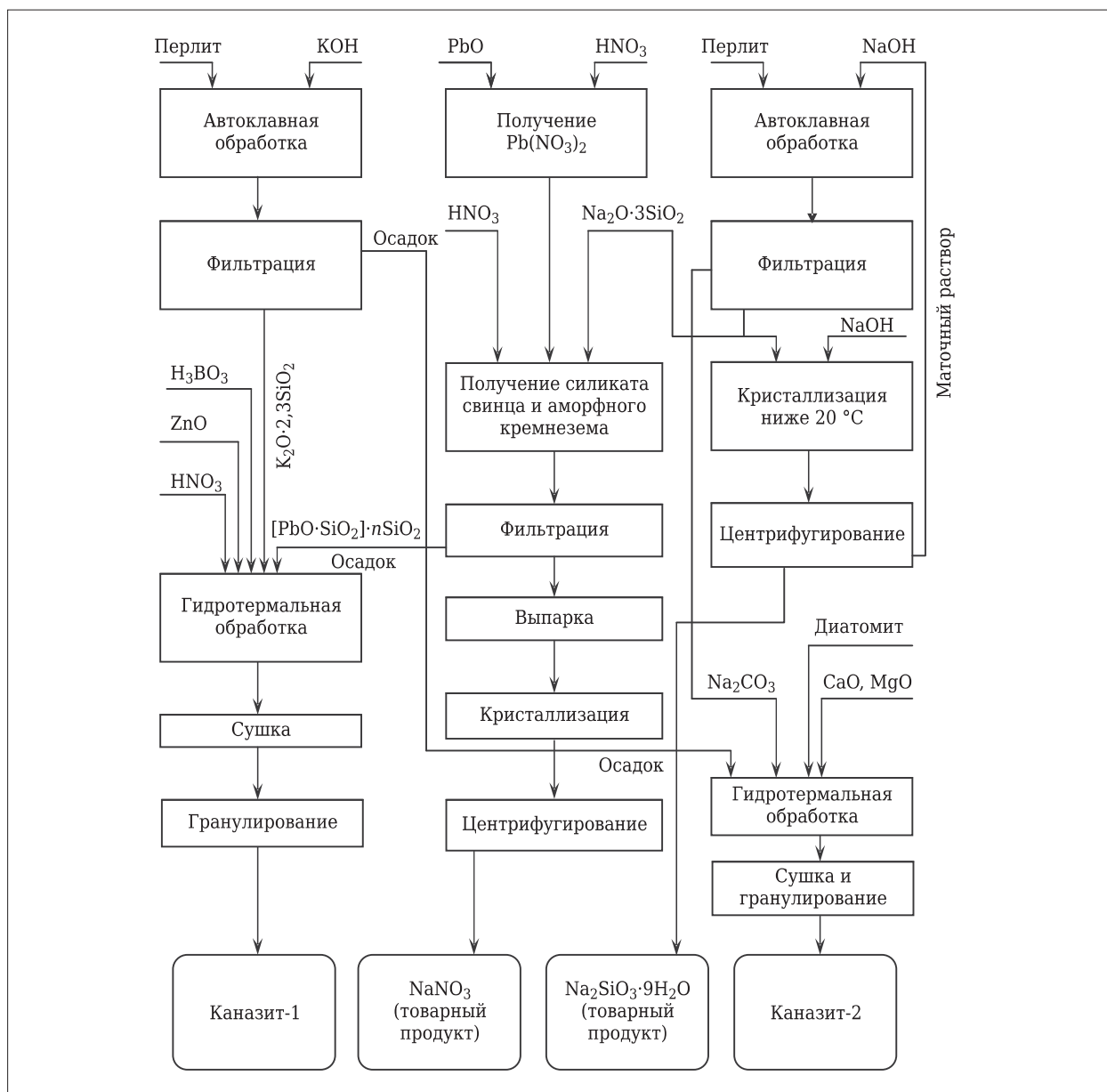
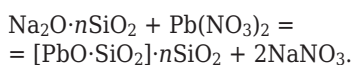


Рис. 1. Технологическая схема получения каназита-1 для производства хрусталя и каназита-2 для производства темно-зеленой тары

ция Na_2O 80,6 г/л при Ж:Т = 1,2:1,0 и обработки при 180 °C в течение 60 мин) для получения натриевого жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$). Полученные растворы стекол фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах при 80–90 °C.

Калиевое жидкое стекло поступает на синтез каназита, а натриевое жидкое стекло подвергают взаимодействию с азотнокислым свинцом в присутствии азотной кислоты для получения высокомолекулярного силиката свинца по реакции



Соль азотнокислого свинца в воде растворяется хорошо (при 100 °C в 100 г воды растворяется

127,3 г) и в процессе взаимодействия растворов азотнокислого свинца с жидким натриевым стеклом в осадок выпадает силикат свинца с высоким силикатным модулем. В этом случае повышение силикатного модуля путем карбонизации натриевого жидкого стекла углекислым газом или применением азотной кислоты для нейтрализации щелочи исключается, так как добавкой полученного высокомолекулярного силиката модуль стекла от 2,3 доводят до 4, т. е. до модуля заданного состава. Введение оксида свинца в каназит в виде силиката свинца обеспечивает химическую однородность каназита, значительно снижает улетучивание оксида свинца при варке хрусталя и упрощает технологию приготовления каназита-1 для калиево-свинцового хрусталя. Однако выпуск

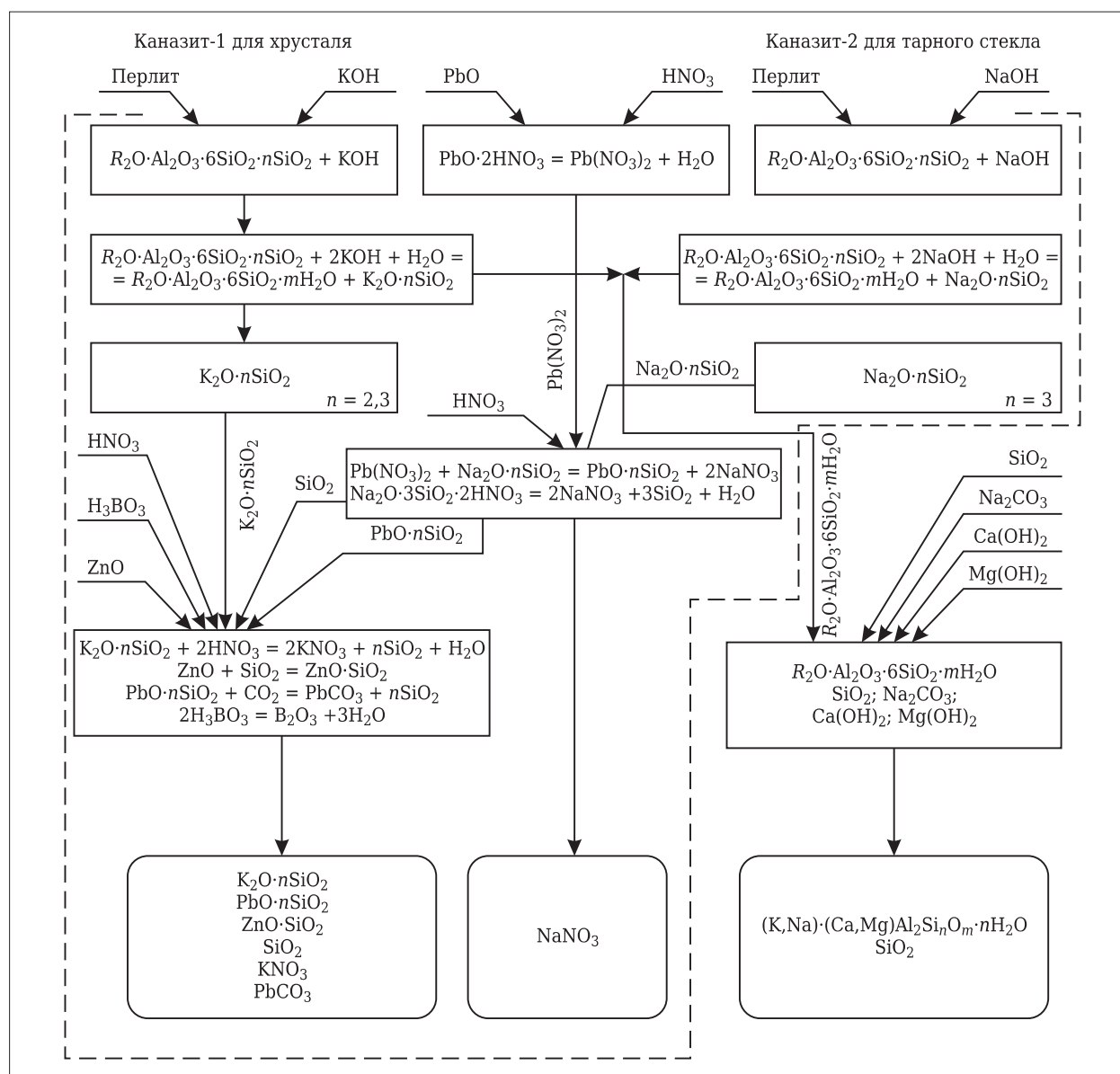
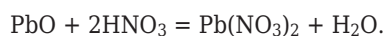


Рис. 2. Химические процессы, происходящие при гидротермальном способе приготовления шихты для хрусталя и темно-зеленой тары

азотнокислого свинца в стране ограничен. Его приходится приготавливать на месте потребления на основе азотной кислоты и оксида свинца. Установлен оптимальный режим получения азотнокислого свинца: тонина помола PbO 0,25 мм (100 %), температура реакции 70 °С, концентрация азотной кислоты 15–25 %, длительность обработки 5–10 мин. Реакция получения азотнокислого свинца:



Итак, жидкое калиевое стекло, высокомолекулярный силикат свинца, а также оксид цинка, борная кислота в количествах, рассчитанных по заданному составу стекла, поступают на синтез каназита. Каназит с содержанием PbO 24 % синтезируют в баке-мешалке при 90–100 °С и непрерывном

перемешивании в течение 30–40 мин чистых каназитообразующих компонентов. Пульпу, полученную после гидротермального синтеза, подвергают сушке в распылительных сушилках при 200–250 °С, после чего каназит влажностью 32–35 % направляют в шнековый гранулятор. Щелочные алюмосиликаты ($R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot nH_2O$), полученные после первой стадии гидротермальной щелочной обработки перлита, отправляют на синтез каназита-2. Химические процессы, протекающие при гидротермальном синтезе каназита-2, показаны на рис. 2.

СИНТЕЗ КАНАЗИТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

Тонкомолотую кремнеземсодержащую породу (диатомит) обрабатывают в непрерывно дейст-

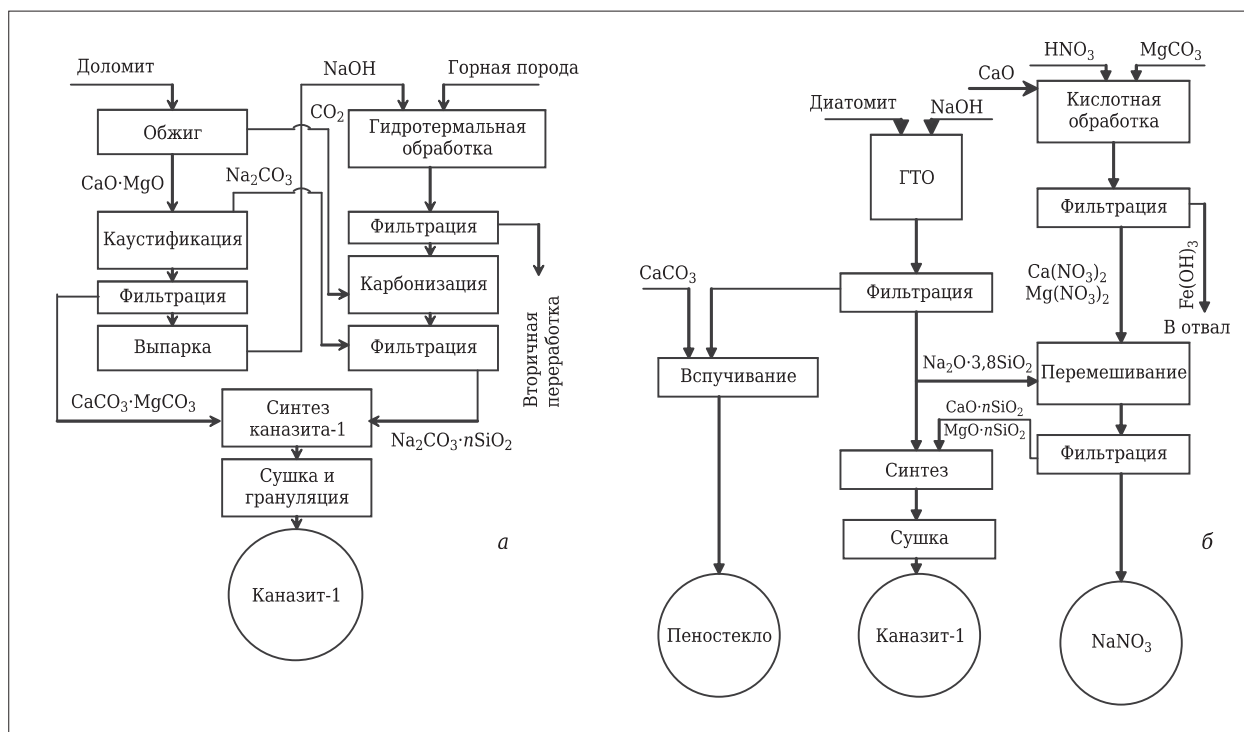
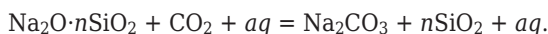
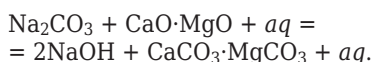


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения каназита-1 для производства листового стекла; а, б — варианты

вующих автоклавах раствором едкого натра концентрацией 100–200 г/л при соотношении раствора Na_2O к SiO_2 породы, равном 0,25, и температуре 150–200 °С в течение 1–4 ч. Отфильтрованный раствор силиката натрия в зависимости от вида породы и режима обработки может иметь силикатный модуль от 1,0 до 3,8. Растворы силикатов (жидкие стекла) подвергают глубокой очистке от вредных красящих примесей (в частности, от Fe_2O_3) по разработанному в НПП «Каназит» методу с применением магнитного поля. Осветленные растворы карбонизируются:



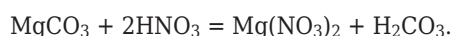
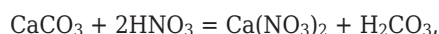
После карбонизации часть соды в виде раствора отделиют фильтрацией, а осадок ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{SiO}_2$) без сушки отправляют на приготовление каназита-1 для производства листового стекла следующего химического состава, мас. %: SiO_2 72,0, Al_2O_3 1,5, Fe_2O_3 0,01, CaO 9,5, MgO 3,0, Na_2O 14,0. Содовый раствор каустифицируют обожженным доломитом с регенерацией едкого натра:



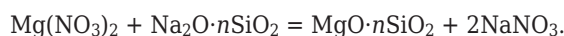
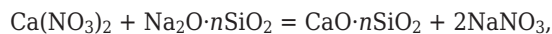
Пульпу фильтруют. Раствор едкого натра после выпаривания возвращается в процесс, а осадок (осажденный $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) направляется для синтеза каназита для листового стекла (рис. 3). Исходя из заданного состава стекла в бак-мешалку при непрерывном перемешивании

поступают осадки $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ и $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (влажные), а затем пульпу насосом подают в распылительную сушилку для сушки и грануляции.

Каназит-1 для производства листового стекла можно получить и без обожженного доломита (см. рис. 3, б). Вначале карбонаты кальция и магния растворяют в 15–25 %-ном растворе азотной кислоты (реакция экзотермическая):



Полученный раствор азотнокислого кальция и магния подвергают глубокой очистке от красящих примесей путем добавки избытка CaO с доведением pH до 7, при котором железо осаждается в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и отделяется фильтрацией. Из очищенных растворов жидкого стекла и азотнокислого кальция и магния путем их взаимодействия получают силикаты кальция и магния, которые отделяют фильтрацией:



Затем по заданному химическому составу на основе натриевого жидкого стекла и высокомолекулярных силикатов кальция и магния синтезируют каназит для листового стекла. Кремнеземистый модуль каназита можно повысить также добавкой кварцевого песка, желателен тонкомолотого и очищенного от красящих веществ.

Особенностью исследуемого каназита является то, что диоксид кремния находится в нем в аморфном состоянии и, таким образом, все существующие методики для исследования процесса стеклообразования не могут быть применены для оценки его провара. В связи с этим скорость отдельных стадий провара каназита сравнительно с обычной шихтой определяли по визуальной оценке состояния расплава через промежутки времени, отвечающие определенной температуре процесса.

Варку стекол проводили в лабораторной силиковой печи, позволяющей получать температуру до 1400 °С. Скорость подъема температуры составляла 300 °С/ч. Для варки использовали корундовые 100-мл тигли. Весовое количество шихты во всех случаях было одно и то же и отвечало примерно 2/3 высоты тигля. Тигли с каназитом и обычной шихтой ставили в печь одновременно и вынимали из печи в момент достижения температуры 355, 450, 600, 700, 750, 860, 885, 915, 1000, 1100, 1200, 1300 и 1400 °С в случае обычной шихты и температуры 335, 450, 600, 700, 750, 915, 1000, 1100 и 1150 °С в случае каназита. Результаты сравнительных варок стекол состава хрусталя из обычной шихты и негранулированного каназита приведены в таблице.

Образцы, полученные при разных температурах, в дальнейшем измельчали в агатовой ступке до прохождения через сито 10 тыс. отв./см² и исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 при $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Таким образом, из сравнения рентгенограмм кана-

зита и обычной шихты можно заключить, что каназит начиная с температуры 750 °С уже практически не содержит кристаллических фаз, в то время как в обычной шихте кристаллические фазы присутствуют до 1200 °С. Проведенные лабораторные варки стекол на основе каназита показали, что при 750 °С и выдержке 5 ч можно получить полуосветленное стекло (рис. 4) с показателем преломления $n_d = 1,541$.

Таким образом, новому типу стекольного сырья — каназиту — присуща повышенная реакционная способность, обусловленная тонкодисперсным состоянием компонентов, а также тем, что главные составляющие каназита представлены в виде аморфных гидратированных силикатов. Это свидетельствует о том, что этап силикатообразования практически полностью пройден в процессе приготовления каназита, что, по-видимому, позволит существенно интенсифицировать процесс варки стекла.

Оптимальные параметры процесса варки каназита в промышленных печах на Гусевском хрустальном заводе, Ленинградском заводе художественного стекла, Арзнинском хрустальном заводе (Армения), Киевском заводе художественного стекла (Украина), Московском опытном стекольном заводе при Государственном институте стекла (1970–1986 гг.) были отработаны в результате большого числа промышленных экспериментальных варок. В частности, в промышленных условиях на основе опытных варок в горшковой печи МОСЗ ГИС был найден принципиальный путь оптимизации варки каназита. Для ликвидации силь-

Результаты сравнительных лабораторных варок хрусталя из обычной шихты и каназита

Температура, °С	Степень провара	
	обычная шихта	каназит (негранулированный)
450	Спек рыхлый непрочный. Видны отдельные зерна непрореагировавших компонентов	Сильное вспенивание. Шихта увеличилась в объеме в 2 раза
700	Непрочный спек, шихта легко рассыпается	Плотный спек, начало остекловывания. Значительная усадка
915	Плотный спек. Начало остекловывания	Проваренное стекло с большим количеством пузырей
1100	Неосветленное стекло с частицами непровара	Стекло сваренное, но не полностью осветленное
1150	» » » » »	Стекло сваренное. Пузыри отсутствуют. Имеется «мошка»
1150*	» » » » »	Полностью осветленное стекло
1200	Основная масса — стекло. Единичные частицы непровара	—
1300	Значительное уменьшение частиц непровара	—
1400	Проваренное стекло с большим количеством «мошки»	—
1400*	Полностью осветленное стекло	—

* Экспозиция 60 мин.



Рис. 4. Микрофотография стекла, полученного из каназита при 750 °С: 1 — области стекла с $n_d = 1,541$; 2 — газовые пузыри; 3 — неосветленное стекло

ного вспенивания расплава за счет большого количества газообразных продуктов (40–50 % H_2O , CO_2 , NO_2 и т. д.) и ускорения процесса осветления стекломассы из каназита было решено его загрузку производить непрерывно тонким слоем.

Итак, в результате проведенных научных исследований решена крупная научная проблема, имеющая важное хозяйственное значение, — замена дефицитного и канцерогенного кварцевого сырья на дешевые широко распространенные горные породы на базе разработанной новой эффективной и экологически чистой технологии их комплексной гидротермальной переработки. На основании выполненных исследований получены следующие научные и практические результаты:

- впервые предложен и научно обоснован экологически чистый способ получения стекол минуя жидкую фазу, т. е. получение стекол «снизу» на основе комплексной гидротермальной переработки аморфных горных пород;

- предлагается замена сырьевых материалов для производства стекла, имеющих кристаллическую структуру, аморфными сырьевыми материалами и продуктами их переработки. В частности, при производстве хрусталя обычным способом такие сырьевые материалы, как кварцевый песок, свинцовый глет или свинцовый сурик, поташ, оксид цинка и другие, предлагается заменить аморфными кремнеземсодержащими горными породами, калиевым и натриевым жидкими стеклами, силикатом свинца и силикатом цинка, аморфным кремнеземом и др. Предлагается также замена сухого способа приготовления шихты на мокрый способ, основанный на перемешивании растворов или суспензий стеклообразующих компонентов;

- появление аморфного стекольного сырья — каназита — и разработанного способа гидротермально-щелочной переработки аморфных горных пород позволяет кардинально изменить процессы стекловарения и свести пятистадийный процесс

стекловарения к трехстадийному: плавление, осветление, студка;

- впервые предлагается выгодная с экологической точки зрения замена основного ингредиента в стекловарении — кварцевого песка, являющегося канцерогенным материалом I группы, на новые виды сырья, имеющие аморфную структуру, а именно кремнеземсодержащие горные породы вулканического происхождения (пемзы, перлиты и обсидианы) и кремнеземсодержащие горные породы осадочного происхождения (диатомиты, опоки и трепела);

- впервые была подготовлена карта «Запасы высококремнистых аморфных горных пород Российской Федерации» (М 1:25 000 000), которая вошла в атлас «Природные ресурсы и окружающая среда в Российской Федерации» (Москва, НИА-Природа, 2003);

- разработан новый энергосберегающий способ варки стекла из каназита, полученного гидротермальным способом на основе щелочной обработки аморфных горных пород, позволяющий снизить температуру варки стекла на 200–250 °С по сравнению с варкой из обычной шихты. Выполненный ориентировочный сравнительный тепловой баланс стеклообразования на 1 кг стекломассы показывает экономию тепла при применении каназитового сырья, равную $2934,9 - 2269,2 \text{ кДж} = 665,7 \text{ кДж}$ на 1 кг стекломассы;

- мокрый способ способен учитывать характерные особенности многообразия аморфных горных пород вулканического и осадочного происхождения. Он обладает широким диапазоном вариативности, позволяющей создавать разнообразные технологические схемы производства аморфного стекольного сырья, а также смесей аморфного стекольного сырья и традиционной шихты. Это позволяет обеспечить при необходимости плавный переход на аморфное стекольное сырье и создать все условия для наращивания объема новой продукции;

- срок службы огнеупорных материалов при варке стекла на основе каназита можно будет в 2 раза увеличить, поскольку все каназитообразующие компоненты находятся в связанном виде и выбросы токсичных веществ фактически доведены до нуля.

Библиографический список

1. Мелконян, Г. С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья на основе горных пород и продуктов их переработки / Г. С. Мелконян. — Ереван : Айастан, 1977. — 240 с.
2. Мелконян, Р. Г. Аморфные горные породы и стекловарение / Р. Г. Мелконян. — М. : НИА-Природа, 2002. — 266 с. ■

Получено 08.11.12
© Р. Г. Мелконян, 2013 г.

УДК 666.762.11.002

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Исследования показали, что алюмосодержащие отходы с содержанием Al_2O_3 более 25 % можно использовать в производстве керамических материалов: кислотоупорных, стеновых, клинкерных и пористых с высокими физико-механическими, химическими показателями.

Ключевые слова: алюмосодержащие отходы, шлак, шламы, отработанный катализатор ИМ-2201, пористый наполнитель, кислотоупоры.

В настоящей работе исследованы возможности использования алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения: кислотостойких, клинкерных, стеновых и пористых (теплоизоляционных). К алюмосодержащим отходам, исследуемым в настоящей работе, относятся отходы, содержащие более 25 % Al_2O_3 . В табл. 1 приведен химический состав исследуемых алюмосодержащих отходов.

Алюмосодержащие шлаки производства металлического хрома имеют плотную структуру, сложенную из четко сформированных пластинчатых кристаллов, имеющих темно-серую окраску с зеленоватым или фиолетовым оттенком. Химический состав шлаков приведен в табл. 1. Высокое содержание Al_2O_3 в шлаке позволяет ис-

пользовать его в производстве различных керамических материалов. Минеральный состав шлаков представлен в основном α -корундом, кварцем, полевым шпатом и хромовой шпинелью (рис. 1, а). Такой состав шлаков предопределяет их высокие прочность, огнеупорность (1900 °С) и термостойкость. Температура разрушения шлака под нагрузкой 0,2 МПа выше 1700 °С.

Чистый оксид алюминия может находиться в нескольких кристаллических формах: Al_2O_3 (корунд), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, который представляет собой смешанный оксид алюминия и натрия. Он и соединения с его структурой вызывают большой научный интерес в качестве металлопроводящего твердого электролита.

Таблица 1. Химический состав алюмосодержащих отходов

Отходы	Содержание, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	R_2O	$\Delta m_{\text{прк}}$
Алюмосодержащие шлаки производства металлического хрома	4–5	70–75	—	1,0	5–7	—	5–7	2–4	—
Шлаки выплавки безуглеродистого феррохрома	5,60	54,80	—	1,85	13,80	14,70	5,30	2,30	—
Шлаки выплавки ферротитана	2,40	72,06	10,3	0,34	11,40	3,50	—	—	—
Шлам травления алюминия (Самарский металлургический завод)	4,40	59–80	—	2,80	2–5	1–2	—	0,5–5,0	8–15
Алюмосодержащий шлак, получаемый при очистке стоков производства этил- и изопропилбензола	2,30	63,10	—	1,00	4,40	4,20	—	17,20	5,30
Шламы никель-скелетного катализатора	5,20	26,70	—	0,80	2,90	1,30	—	24,70	37,10
Отработанный катализатор ИМ-2201	8,40	74,50	—	0,75	—	0,50	14,50	0,47	—
Алюмохромистые отходы травления алюминиевых сплавов	7,30	68,40	—	1,50	—	0,70	10,20	11,80	—
Обожженные солевые алюминиевые шлаки	4,55	75,10	—	1,60	2,56	7,61	—	5,13	3,45
Каолиновая глина Чапаевского месторождения	69,80	16,38	—	3,10	3,02	—	—	0,20	5,08
Легкоплавкая глина Кротовского месторождения	56,20	14,20	—	9,92	9,17	1,25	—	2,30	7,40

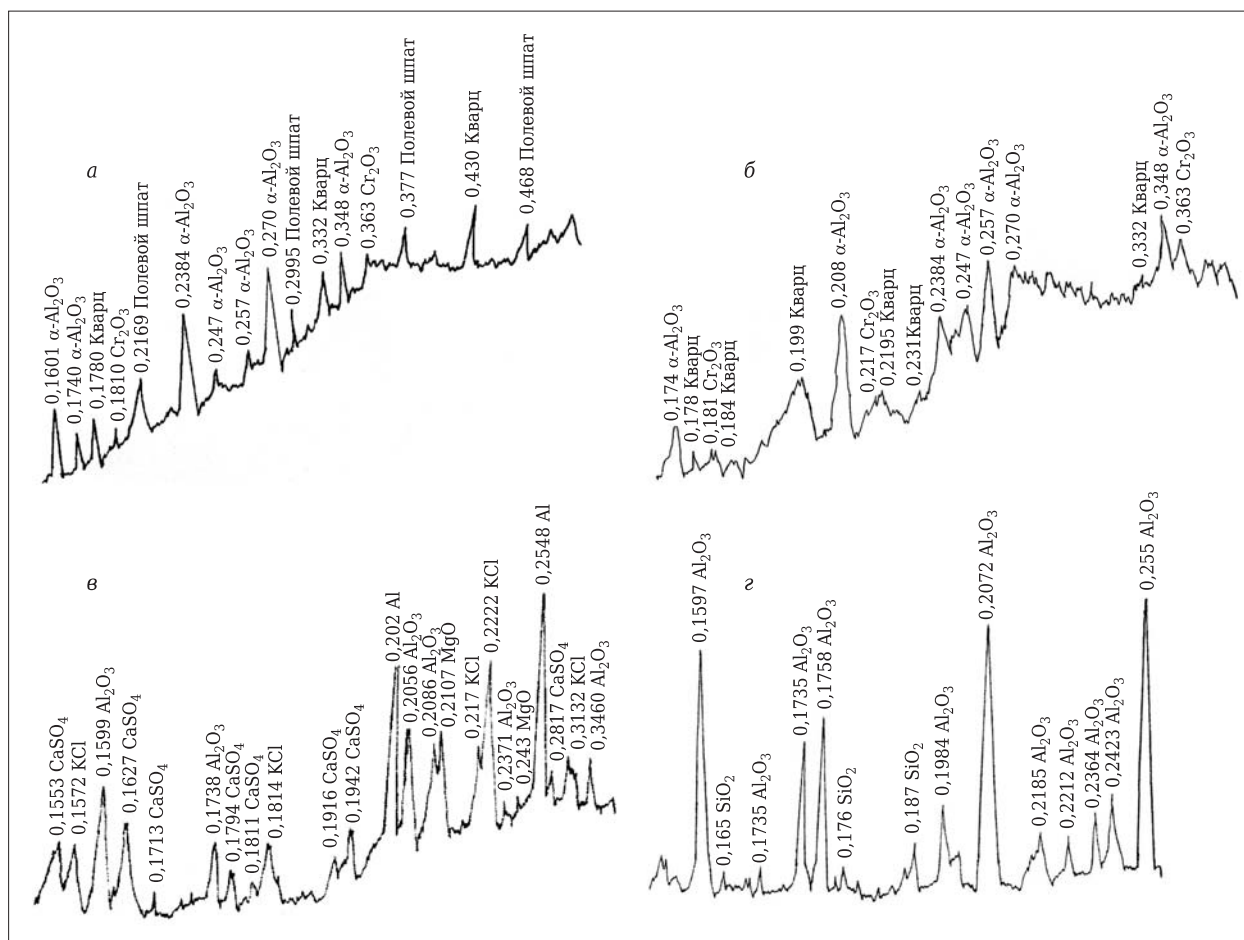


Рис. 1. Рентгенограммы алюмосодержащих отходов: а — алюмосодержащие шлаки производства металлического хрома; б — отработанный катализатор ИМ-2201; в — солевые отходы вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома (мелкая фракция); г — обожженные солевые алюминиевые шлаки

По химическому составу шпинель — это алюминат магния $MgAl_2O_4$, причем часть магния часто замещается железом или (реже) цинком, а часть алюминия — железом или хромом. Железо и хром являются хромофором. Хромовая шпинель — пикотит, черного цвета; часть алюминия замещена хромом $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$.

Введение в составы керамических масс алюмосодержащих шлаков производства металлического хрома за счет повышенного содержания в них Al_2O_3 позволяет значительно повысить термостойкость и морозостойкость кислотоупоров.

Шлаки выплавки безуглеродистого феррохрома представляют собой материал плотной порфирированной структуры красно-бурого цвета с вкраплениями шпинели [16]. Порфирированная структура является разновидностью зернисто-кристаллической. Порода с такой структурой содержит вкрапления больших размеров и окружающую их основную зернисто-кристаллическую массу. Это напоминает сильно увеличенную порфирированную структуру с вкраплениями. Усредненный химический состав шлаков приведен в табл. 1.

Фазовый состав шлаков представлен алюминатами состава $CaO \cdot Al_2O_3$ и алюмомagneзильной хромсодержащей шпинелью. В системе $CaO-Al_2O_3$ известны соединения $3CaO \cdot Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$. Реакция образования алюминатов кальция в системе $CaO-Al_2O_3$ протекает в основном в твердой фазе. При обжиге смеси CaO и Al_2O_3 состава 1:1 до 900 °С образуется $CaO \cdot Al_2O_3$ в результате диффузии ионов Ca^{2+} в решетку кристаллов Al_2O_3 . При 950 °С наряду с увеличением количества $CaO \cdot Al_2O_3$ наблюдается появление $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, что объясняется диффузией ионов Ca^{2+} через слой $CaO \cdot Al_2O_3$. В интервале 1000–1100 °С вследствие диффузии ионов Al^{3+} через слой $CaO \cdot Al_2O_3$ образуется новое соединение $CaO \cdot 2Al_2O_3$, а в интервале 1100–1200 °С — соединение $CaO \cdot 3CaO \cdot Al_2O_3$, образующее на границе фаз фазу $CaO \cdot 12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Появление этой фазы вызывается диффузией ионов Ca^{2+} в решетку $12CaO \cdot 7Al_2O_3$.

Огнеупорность шлаков 1580–1620 °С, температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа: начало размягчения 1280–1300 °С, разрушение 1500–1550 °С.

Шлаки выплавки ферротитана имеют плотную структуру, их предел прочности при сжатии более 100 МПа, огнеупорность выше 1770 °С, температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа выше 1700 °С [17]. Усредненный химический состав шлаков представлен в табл. 1.

Ферротитан — это ферросплав, содержащий до 35 или более 60 % Ti, 1–7 % Al, 1,0–4,5 % Si, до 3 % Cu (остальное — Fe и примеси). Ферротитан получают внепечным алюминотермическим способом из ильменитового концентрата и титановых отходов (низкопроцентный ферротитан) или плавлением в электрической печи железных и титановых отходов (высокопроцентный ферротитан). Ферротитан применяют для раскисления и легирования стали.

Введение в составы керамических масс шлака выплавки ферротитана за счет повышенного содержания в нем Al_2O_3 позволит значительно повысить термостойкость и кислотостойкость кислотоупоров [17].

Шламы обработки алюминия и его сплавов (шлам травления алюминия) образуются в результате травления сплавов концентрированными растворами, состоящими из едкого натра с небольшим количеством специальных веществ [18–20].

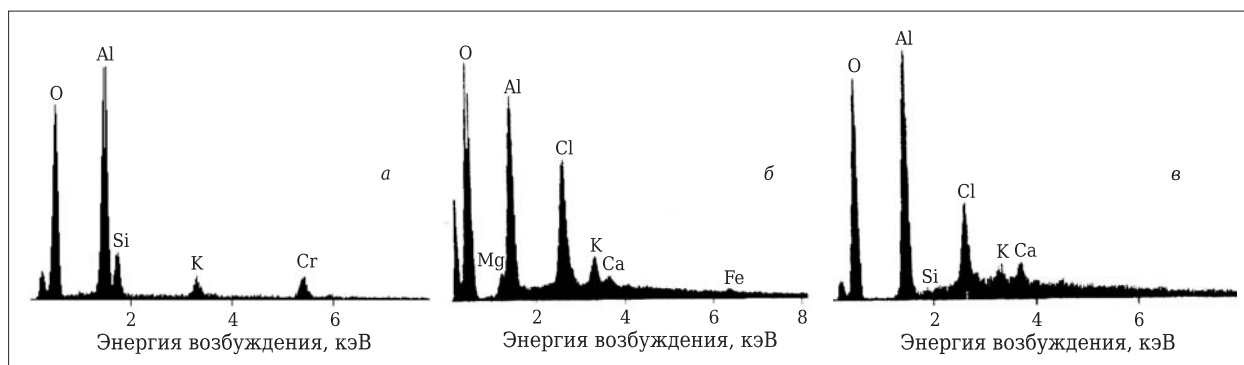
Большинство легкоплавких (кирпично-черепичных) глин Самарской области классифицируются как полукислые и кислые, неспекающиеся, с высоким содержанием красящих оксидов и низким содержанием Al_2O_3 (10–14 %). При таком содержании Al_2O_3 в глинистых компонентах из них невозможно получить изделие марки М150 и выше. Для возведения несущих стен нижних этажей зданий повышенной этажности (15 этажей и более) требуются керамические изделия марок М150–М300. Основным резервом для получения таких изделий являются высокоглиноземистые отходы. К ним относятся, как правило, шламовые отходы, образующиеся на металлургических, авиационных и других производствах; содержание Al_2O_3 в них достигает 80 % (см. табл. 1). По способу образования, размеру частиц и удельной поверхности такие шламы можно отнести к нанотехногенному сырью.

Травление алюминия и алюминиевых сплавов. Алюминий и его сплавы чаще всего травят в растворе, содержащем 50–150 г/л едкого натра, нагретом до 50–70 °С. Продолжительность травления в зависимости от состояния поверхности и концентрации едкого натра составляет 0,5–1,5 мин. Травление алюминия и его сплавов связано с уменьшением начальных размеров деталей, что особенно следует учитывать при обработке плакированных деталей и деталей, имеющих жесткие допуски. В последнем случае травление производят в растворах с меньшей концентрацией едкого натра.

Алюминий растворяется в едком натре с выделением водорода и формированием составного алюмината, который существует только в щелочном растворе. Происходящая в этом случае реакция может быть записана двумя способами: $2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2$ или $2Al + 2OH + 6H_2O \rightarrow 2(Al(OH)_4^-) + 3H_2$. Интенсивное выделение водорода свидетельствует о быстром растворении алюминия и может служить сигналом для выгрузки деталей из раствора.

После регенерации щелочей из отработанных травильных растворов получается осадок — глиноземсодержащий шлам, концентрирующийся на дне ванны и постепенно кристаллизующийся. Шламы этой группы отличаются высоким содержанием Al_2O_3 , что способствует при их использовании в составах керамических масс значительному повышению термостойкости изделий [18]. Повышенное содержание в шламе щелочей ($R_2O = 0,5 \div 5,0$ %, см. табл. 1) позволяет снизить температуру обжига изделий и тем самым повысить их прочность, а высокое содержание $\Delta m_{прк}$ — снизить их массу. В настоящей работе шлам травления алюминия применяли в производстве керамического кирпича и кислотоупоров [18, 19]. Отличительными особенностями шламов обработки алюминия и его сплавов от других отошителей являются их высокая дисперсность (9000–10000 $см^2/г$) и, соответственно, большая пластичность (>10), что позволяет использовать для производства кислотоупоров малопластичные глины (например, необогащенный каолин).

Алюмощелочной шлам образуется в химической промышленности при очистке стоков производства этил- и изопропилбензола от остаточного хлористого алюминия, используемого в технологическом процессе как катализатор, получаемый при очистке стоков производства этил- и изопропилбензола. Сточные воды вследствие гидролиза $AlCl_3$ носят кислый характер ($pH = 2 \div 3$) и нейтрализуются известковым молоком ($pH = 8,5 \div 9,5$). Шлам после осаждения направляется на обезвреживание на фильтр-пресс и далее на утилизацию, химический состав представлен в табл. 1. Имея повышенное содержание Al_2O_3 и Na_2O , алюмощелочной шлам способствует повышению прочности и спеканию керамических кислотоупоров в интервале 1250–1300 °С. Отличительной особенностью алюмощелочного шлама является высокая степень дисперсности. По этому признаку она не имеет себе равных среди порошкообразных материалов, получаемых механическим измельчением. Высокая степень дисперсности (10000–12000 $см^2/г$) придает шламу устойчивую коагуляционную структуру, типичную для всех гелей, и высокую пластичность (>12) [21–23].



Концентрация, мас. %								
O	Al	Mg	K	Ca	Cl	Fe	Si	Cr
<i>ИМ-2201</i>								
60,74	26,58	—	2,81	—	—	—	2,82	8,1
<i>Шлак необожженный</i>								
67,95	13,93	1,55	2,77	0,98	11,75	1,07	—	—
<i>Шлак обожженный</i>								
66,79	21,16	—	1,56	2,55	7,86	—	0,07	—

Рис. 2. Результаты поэлементного химического анализа: а — катализатор ИМ-2201; б — необожженный солевой алюминиевый шлак; в — обожженный солевой алюминиевый шлак

Шламы никель-скелетного катализатора образуются в процессе обработки алюминиевых сплавов на металлообрабатывающих и металлургических заводах. Скелетный никелевый катализатор:



Никель Ренея, или «скелетный никель», — твердый микрокристаллический пористый никелевый катализатор, используемый во многих химико-технологических процессах. Способ его изготовления предложил в 1926 г. американский инженер Мюррей Реней. Скелетный никелевый катализатор представляет собой серый высокодисперсный порошок (размер частиц обычно 400–800 нм), содержащий помимо никеля некоторое количество алюминия (до 15 мас. %) и насыщенный водородом (до 33 %). Частицы порошка имеют большое количество пор, вследствие чего удельная поверхность составляет около 100 м²/г. Никель Ренея пирофорен, т. е. самовоспламеняется на воздухе при комнатной температуре, поэтому его хранят под слоем воды, спирта или бензина.

Никель Ренея широко применяется как катализатор разнообразных процессов гидрирования или восстановления водородом органических соединений (например, гидрирование аренов, алкенов, растительных масел и т. п.), ускоряет некоторые процессы окисления кислородом воздуха. Структурная и тепловая стабильность никеля Ренея позволяет использовать его в широком диа-

пазоне условий проведения реакции; в лабораторной практике возможно его многократное использование. Никель Ренея каталитически значительно менее активен, чем металлы платиновой группы, но значительно дешевле их.

Получают никель Ренея плавлением при 1200 °С никеля с алюминием (20–50 % Ni; иногда в сплав добавляют незначительное количество цинка или хрома), после чего размолотый сплав для удаления алюминия обрабатывают горячим 10–35 %-ным раствором гидроксида натрия; остаток промывают водой в атмосфере водорода. Лежащий в основе приготовления никеля Ренея принцип используется также для получения каталитически активных форм других металлов — кобальта, меди, железа и т. д.

Повышенное содержание в шламе никель-скелетного катализатора Al₂O₃ (26,7 %) позволяет при использовании шлама в производстве керамического кирпича повысить его прочность, термостойкость и морозостойкость, повышенное содержание щелочей (8,2 %) — снизить температуру обжига, а повышенное содержание органики (37,1 %) — значительно облегчить изделия. Минеральный состав шлама никель-скелетного катализатора включает в основном гидроксид алюминия, примеси гидроалюминатов и гидрокарбонатов натрия.

Высокоглиноземистые отходы нефтехимии — отработанный катализатор ИМ-2201 Новокуйбышевского нефтехимического комбината. Эти шламовые отходы отличаются от высокодис-

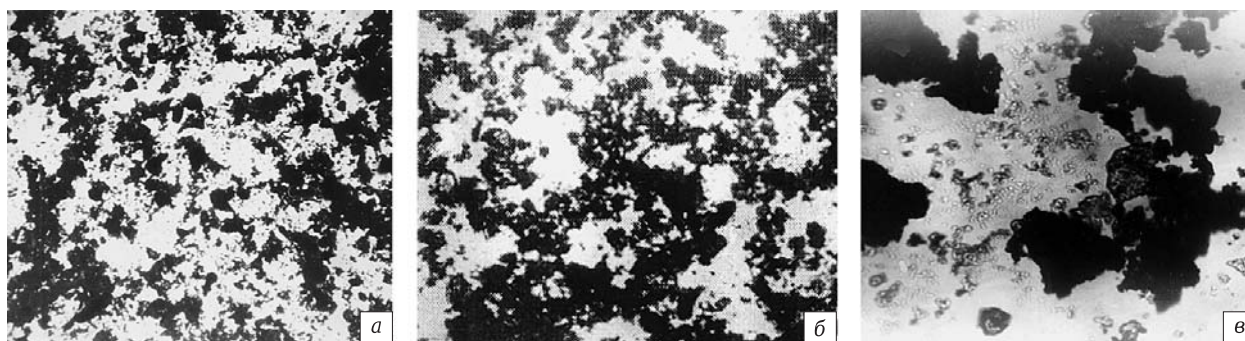


Рис. 3. Результаты металлографического анализа: *а* — отработанный катализатор ИМ-2201; *б* — солевые отходы вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома (мелкая фракция); *в* — обожженные солевые алюминиевые шлаки

персных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью (от 80 до 3000 нм), которая зависит от условий образования. Для получения огнеупорного пористого заполнителя использовался отработанный катализатор ИМ-2201 техногенного происхождения размерностью от 100 до 200 нм.

Эффект от внедрения наноразмерных частиц выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела, но и носитель квантово-механических проявлений. Присутствие в системе наноразмерных частиц способствует увеличению объема адсорбционно и хемосорбционно связываемой ими воды и уменьшению объема капиллярно связанной и свободной воды, что приводит к повышению пластичности керамической массы и улучшению прочностных показателей.

Отработанный катализатор — алюмохромистый отход нефтехимии, тонкодисперсный порошок бледно-зеленого цвета, химический состав которого представлен в табл. 1. Результаты поэлементного химического анализа, проведенного с помощью электронного растрового сканирующего микроскопа «Phillips 525M», показаны на рис. 2, *а*.

Для анализа размера частиц катализатора ИМ-2201 был проведен металлографический анализ на микроскопе МИМ-8М при 200-кратном увеличении. Частицы отработанного катализатора растворяли в спирте, наносили на стекло и фотографировали. Для определения точных размеров частиц было заснято несколько участков объекта. С использованием шкалы объекта микрометра (1 дел. = 0,01 мм) можно определить средний размер частиц отработанного катализатора. Средний размер частиц 1–3 мкм (рис. 3, *а*).

Микроструктура отработанного катализатора ИМ-2201 образцов из исследуемой легкоплавкой глины показана на рис. 4, *а–г*. Исследования показали (см. рис. 3, 4), что отработанный катализатор ИМ-2201 представляет собой тонкодисперс-

ный порошок, а по химическому составу (см. табл. 1) относится к высокоглиноземистым полиминеральным материалам. Минеральный состав отработанного катализатора ИМ-2201 показан на рис. 1, *б*.

На дифрактометре порошка отработанного катализатора ИМ-2201 отмечаются характерные интенсивные линии α - Al_2O_3 (0,174, 0,208, 0,2384, 0,248, 0,257, 0,270 и 0,348 нм); линии 0,178, 0,184, 0,199, 0,2195, 0,231 и 0,332 нм обусловлены присутствием кварца, линии 0,181; 0,217 и 0,363 нм — присутствием Cr_2O_3 . Основными минералами в отработанном катализаторе ИМ-2201 в большей мере является α - Al_2O_3 , а в меньшей — Cr_2O_3 и кварц; присутствует высокотемпературная α -модификация, которая является аналогом природного минерала — корунда [25–28].

Алюмохромистые отходы травления алюминиевых сплавов образуются в процессе обработки алюминиевых сплавов металлургических заводов. Из отработанных травильных растворов осаждается осадок, который концентрируется на дне ванны и постепенно кристаллизуется. Шлам этой группы, как видно из табл. 1, отличается высоким содержанием Al_2O_3 и может при определенных условиях стать заменителем природного пиррофиллита, бокситов и других алюмосодержащих компонентов при производстве кислотоупоров.

Солевые алюминиевые шлаки алюминиевого производства [15–22] по показателям острой токсичности в эксперименте на теплокровных животных (мыши) и двух видах гидробионтов (ветвистоусые рачки *Daphnia magna* Straus и зеленые протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda*) относятся к III классу опасности по степени воздействия на организм и к IV классу опасности для окружающей среды.

Солевые алюминиевые шлаки имеют следующий химический состав, мас. %: NaCl 10,25, (CaO + CaCO_3) 14,28, (MgO + MgCO_3) 15,30, FeCl_3 0,001, SiO_2 3,10, Al_2O_3 41,282, KCl 5,35, CuCl_2

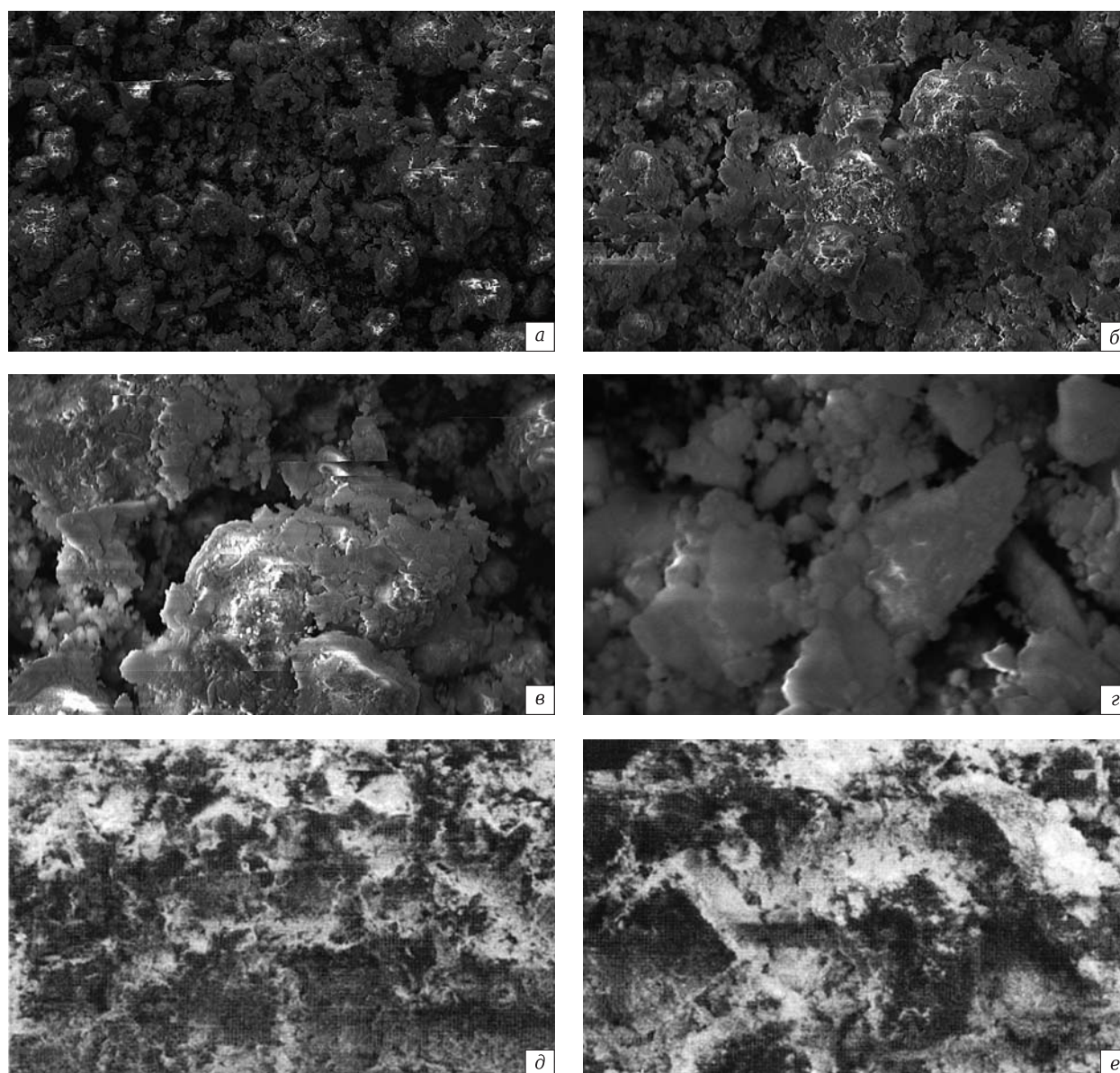


Рис. 4. Микроструктура: *а–г* — отработанный катализатор ИМ-2201 (*а* — $\times 50$, *б* — $\times 750$, *в* — $\times 1500$, *г* — $\times 5000$); *д* — солевых отходы переработки алюминийсодержащих шлаков и лома; *е* — обожженные солевые алюминиевые шлаки

0,001; алкилмеркаптаты алюминия 0,545, предельные углеводороды 0,001; алюминий (металлический) 9,89.

Поэлементный химический анализ исследуемых компонентов проводили с помощью электронного растрового сканирующего микроскопа «Phillips 525M», который с детектором EDAX 9S00 применяют для наблюдения и фотографирования микрорельефа поверхности в режиме вторичных электронов, а также для исследования элементного состава образцов методом рентгеноспектрального энергодисперсного анализа. Ускоряющее напряжение 15 кВ. Результаты поэлементного анализа солевого отхода показаны на рис. 2, б.

Нами в работе [23] на основе жидкого стекла получен пористый наполнитель. В качестве на-

полнителя для производства керамзита использовали солевые отходы вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома.

Известно, что основным условием, обеспечивающим вспучивание композиции при нагревании, является совмещение во времени пиропластического состояния композиции с интенсивным газовыделением внутри обжигаемого материала. Пиропластическое состояние композиции обеспечивают жидкое стекло и монтмориллонитовая (бейделлитовая) глина, а газовыделение — солевые отходы.

В работе [24] предложен способ получения кислотоупорных плиток. Солевые алюминиевые шлаки обжигают при 900–920 °С до химического состава, представленного в табл. 1. После обжига

при 920 °С их химический состав обогащается оксидом алюминия до 75 % (см. рис. 1, 2, табл. 1). С повышением содержания в керамических массах Al_2O_3 , как правило, повышается прочность сформованных, сухих и обожженных изделий.

Несмотря на то что в литературе было описано большое количество полиморфных модификаций Al_2O_3 , в настоящее время доказано существование только двух: α - и γ -модификаций [25–30]. В составе неметаллических включений присутствует обычно высокотемпературная α -модификация, которая является аналогом природного минерала корунда. Как видно из табл. 1 и рис. 2, в, обжиг даже при относительно низкой температуре (<1000 °С) солевых алюминиевых шлаков значительно обогащает их оксидом алюминия.

Каолиновая глина Чапаевского месторождения была использована в качестве глинистого компонента для производства кислотоупоров. Минеральный состав глины, мас. %: каолинит 45–50, полевой шпат 20–30, кварц 10–20, кальцит 2–4, оксиды железа 1–3, органические примеси (гумусовые вещества) 1,8–2,0. Месторождение каолина Чапаевского месторождения находится на окраине города Чапаевска Самарской области. Усредненный химический состав необогащенного каолина представлен в табл. 1. По суммарному содержанию ($Al_2O_3 + TiO_2$) каолин относится к полуокислым глинам с высоким содержанием красящих оксидов ($Fe_2O_3 > 3\%$), по содержанию частиц размером менее 0,005 мм (35–38 %) сырье относится к грубодисперсному, по пластичности — к умеренно-пластичному (число пластичности 10–15), по чувствительности к сушке — к малочувствительному, по огнеупорности — к тугоплавкому (огнеупорность 1520–1550 °С), по спекаемости — к среднеспекающемуся сырью с интервалом спекаемости 100–120 °С.

Легкоплавкая глина Кротовского месторождения была использована для производства керамического кирпича. Химико-минеральный состав и технологические свойства глины представ-

лены в табл. 1. Как видно из табл. 1, глина Кротовского месторождения относится к кислым глинам ($Al_2O_3 < 15\%$), а по содержанию оксида железа — к группе с высоким содержанием красящих оксидов ($Fe_2O_3 > 3\%$). Минеральный состав глины Кротовского месторождения, мас. %: гидрослюда 28, кварц 25, гипс 8, полевой шпат 15, (каолинит + иллит) 5, монтмориллонит 12, оксиды железа 7. Свойства глины Кротовского месторождения: число пластичности 15–20, содержание глинистых частиц (<0,005 мм) 30–50, огнеупорность 1180–1200 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 20–24 %. Из массы формовали квадратные плитки типа ПК-1, которые высушивали до остаточной влажности не более 5 %, а затем обжигали при 1250–1300 °С. В табл. 2 приведены составы керамических масс с применением различных шлаков, в табл. 3 — физико-механические показатели кислотоупоров этих составов, в табл. 4 и 5 — то же с применением шлама травления алюминия, в табл. 6 и 7 — с применением алюмосодержащего шлама, получаемого при очистке стоков производств этил- и изопропилбензола, в табл. 8 и 9 — с применением шламов никель-скелетного катализатора, в табл. 10 и 11 — с

Таблица 2. Составы керамических масс с применением различных шлаков

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе			
	1	2	3	4
Необогащенный каолин	80	70	60	50
Алюмосодержащие шлаки производства металлического хрома*	20	30	40	50

* Или шлаки выплавки безуглеродистого феррохрома, или шлаки выплавки ферротитана.

Таблица 3. Физико-механические показатели кислотоупоров с применением различных шлаков

Показатели	1	2	3	4
<i>С применением алюмосодержащих шлаков производства металлического хрома</i>				
Морозостойкость, циклы	124	130	155	189
Предел прочности при изгибе, МПа	70	75,5	81,4	90,2
Термостойкость, теплосмены	23	25	28	29
Кислотостойкость, %	98,4	99,1	99,18	99,3
<i>С применением шлаков выплавки безуглеродистого феррохрома</i>				
Морозостойкость, циклы	87	97	115	110
Предел прочности при изгибе, МПа	54,5	60,2	71,4	70,2
Термостойкость, теплосмены	15	18	24	22
Кислотостойкость, %	98,2	98,9	99,05	99,0
<i>С применением шлаков выплавки ферротитана</i>				
Морозостойкость, циклы	105	126	145	140
Предел прочности при изгибе, МПа	73,8	85,8	93,8	90,2
Термостойкость, теплосмены	17	21	27	26
Кислотостойкость, %	99,2	99,25	99,55	99,31

Таблица 4. Составы керамических масс с применением шлама травления алюминия

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
<i>Керамический кирпич (температура обжига 1050 °С)</i>			
Легкоплавкая глина	70	60	50
Золошлаковый материал	15	20	25
Шлам	15	20	25
<i>Кислотоупоры (температура обжига 1250 °С)</i>			
Необогащенный каолин	80	70	60
Шлам	20	30	40
<i>Клинкерный кирпич размерами 250×120×65 мм (температура обжига 1300 °С)</i>			
Необогащенный каолин	70	60	50
Шлам	30	40	50

Таблица 5. Физико-механические показатели кислотоупоров с применением шлама травления алюминия

Показатели	1	2	3
<i>Керамический кирпич</i>			
Предел прочности при сжатии, МПа	17,2	18,0	19,1
Термостойкость, теплосмены	8	10	14
<i>Кислотоупоры</i>			
Морозостойкость, циклы	121	124	127
Предел прочности при изгибе, МПа	54	58	61
Термостойкость, теплосмены	8	10	9
Кислотостойкость, %	98,2	98,5	98,9
<i>Клинкерный кирпич</i>			
Предел прочности при изгибе, МПа	70	72	78
Морозостойкость, циклы	160	165	174
Усадка, %	8,8	9,3	10,2
Термостойкость, теплосмены	17	18	18
Кислотостойкость, %	98,7	98,9	99,2

применением высокоглиноземистого отхода нефтехимии (отработанного катализатора ИМ-2201), в табл. 12 и 13 — с применением алюмохромистых отходов травления алюминиевых сплавов, в табл. 14 и 15 — с применением солевых алюминиевых шлаков [31–40].

Получение смеси для пористого заполнителя производили в мешалке принудительного действия в следующем порядке [31–33, 41]. Сначала в мешалку загружали отработанный катализатор ИМ-2201, затем при включенной мешалке заливали тонкой струйкой натриевое жидкое стекло, модифицированное хлоридом натрия. Перемешива-

Таблица 6. Составы керамических масс с применением алюмосодержащего шлама, получаемого при очистке стоков производств этил- и изопропилбензола

Компонент	Содержание компонента, мас. %			
	1	2	3	4
<i>Кислотоупоры (температура обжига 1250 °С)</i>				
Необогащенный каолин	80	70	60	50
Алюмосодержащий шлам	20	30	40	50
<i>Керамический кирпич (температура обжига 1050 °С)</i>				
Легкоплавкая глина	90	70	60	50
Золошлаковый материал	10	15	20	25
Алюмосодержащий шлам	10	15	20	25

Таблица 7. Физико-механические показатели кислотоупоров с применением алюмосодержащего шлама, получаемого при очистке стоков производств этил- и изопропилбензола

Показатели	1	2	3	4
<i>Кислотоупоры</i>				
Морозостойкость, циклы	112	115	124	128
Предел прочности при изгибе, МПа	54	58	63	65
Термостойкость, теплосмены	8	9	11	10
Кислотостойкость, %	98,0	98,2	98,5	98,7
<i>Керамический кирпич</i>				
Морозостойкость, циклы	68	74	78	81
Предел прочности при сжатии, МПа	15	15,8	17,2	17,8
Термостойкость, °С	150	180	220	280

Таблица 8. Составы керамических масс с применением шлама никель-скелетного катализатора

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
Легкоплавкая глина	70	60	50
Золошлаковый материал	15	20	25
Шлам	15	20	25

Таблица 9. Физико-механические показатели кислотоупора с применением шлама никель-скелетного катализатора

Показатели	1	2	3
Предел прочности при сжатии, МПа	17,8	19,2	20,1
Морозостойкость, циклы	78	83	94

Таблица 10. Составы керамических масс с применением отработанного катализатора ИМ-2201

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе			
	1	2	3	4
<i>Кислотоупоры (температура обжига 1300 °С)</i>				
Необогащенный каолин	80	70	60	50
Отработанный катализатор ИМ-2201	20	30	40	50
<i>Керамический кирпич (температура обжига 1050 °С)</i>				
Легкоплавкая глина	90	70	60	50
Золошлаковый материал	10	15	20	25
Отработанный катализатор ИМ-2201	10	15	20	25
<i>Пористый наполнитель</i>				
Жидкое стекло, модифицированное хлоридом натрия	20	17	15	12
Отработанный катализатор ИМ-2201	80	83	85	88

Таблица 11. Физико-механические показатели кислотоупоров с применением отработанного катализатора ИМ-2201

Показатели	1	2	3	4
<i>Кислотоупоры</i>				
Морозостойкость, циклы	67	73	78	84
Предел прочности при изгибе, МПа	48,9	51,7	55,8	59,2
Термостойкость, теплосмены	12	14	17	21
Кислотостойкость, %	97,9	98,3	98,2	98,5
Усадка, %	8,1	7,8	7,5	7,0
<i>Керамический кирпич</i>				
Предел прочности при сжатии, МПа	17,7	18,4	19,2	20,5
Морозостойкость, циклы	43	48	52	55
Термостойкость, циклы	4	6	9	12
<i>Пористый наполнитель</i>				
Технологические параметры композиции:				
размер частиц ИМ-2201, нм	200	150	100	80
температура, °С:				
обработки гранул	350	370	400	400
обжига пористого наполнителя	850	900	950	950
Показатели пористого наполнителя:				
прочность при раскалывании, МПа	2,43	2,58	2,88	2,87
насыпная плотность, кг/м ³	310	320	350	360
огнеупорность, °С	1520	1540	1560	1580

Таблица 12. Составы керамических масс с применением алюмохромистых отходов травления алюминиевых сплавов

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе			
	1	2	3	4
Необогащенный каолин	80	70	60	50
Алюмохромистые отходы	20	30	40	50

Таблица 13. Физико-механические показатели кислотоупоров с применением алюмохромистых отходов травления алюминиевых сплавов

Показатели	1	2	3	4
Морозостойкость, циклы	90	94	97	99
Предел прочности при изгибе, МПа	48	52,2	54,5	57,8
Термостойкость, теплосмены	8	8	108	11
Кислотостойкость, %	98,0	98,3	98,6	98,8

Таблица 14. Составы керамических масс с применением солевых алюминиевых шлаков

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе			
	1	2	3	4
<i>Кислотоупоры (температура обжига 1250 °С)</i>				
Необогащенный каолин	80	70	60	50
Обоженный солевой шлак	20	30	40	50
<i>Керамический кирпич (температура обжига 1050 °С)</i>				
Легкоплавкая бейделлитовая глина	80	70	60	50
Золошлаковый материал	10	15	20	25
Солевые алюминиевые шлаки	10	15	20	25
<i>Пористый наполнитель (температура обжига 850 °С)</i>				
Жидкое стекло	65	55	45	35
Хлорид натрия	1	3	5	7
Монтмориллонитовая (бейделлитовая) глина	15	17	20	23
Солевые алюминиевые отходы	19	25	30	35

ние производили до получения однородной массы. Массу разрезали системой ножей на отдельные гранулы, термообработывали в интервале 350–400 °С в печном грануляторе, получая при этом шарообразные высокопористые гранулы. Полученные гранулы обжигали в электрической печи в интервале 850–950 °С.

Таблица 15. **Физико-механические показатели кислотоупоров с применением солевых алюминиевых шлаков**

Показатели	1	2	3	4
<i>Кислотоупоры</i>				
Морозостойкость, циклы	58	64	68	72
Предел прочности при изгибе, МПа	57	59	67	73
Термостойкость, теплосмены	7	12	15	17
Кислотостойкость, %	97,2	97,5	97,8	98,1
<i>Керамический кирпич</i>				
Морозостойкость, циклы	44	47	48	50
Предел прочности при сжатии, МПа	16	17,2	17,8	18
Термостойкость, °С	4	5	7	7
<i>Пористый заполнитель</i>				
Прочность при раскалывании, МПа	1,45	1,52	1,58	1,11
Насыпная плотность, кг/м ³	310	320	340	350

Таким образом, исследования показали, что алюмосодержащие отходы с содержанием Al_2O_3 более 25 % можно использовать в производстве керамических материалов: кислотоупорных, стеновых, клинкерных и пористых заполнителей с высокими физико-механическими, химическими показателями, что способствует утилизации промышленных отходов и охране окружающей среды.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, Д. В.** Влияние некоторых отходов производств цветной металлургии на физические и механические свойства кирпича / *Д. В. Абдрахимов, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2004. — № 2. — С. 4–9.
2. **Абдрахимов, В. З.** Использование отходов обогащения цветной металлургии в производстве кислотоупорных изделий / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2004. — № 4. — С. 13–19.
3. **Абдрахимов, В. З.** Производство керамических изделий на основе отходов энергетики и цветной металлургии / *В. З. Абдрахимов*. — Усть-Каменогорск : Восточно-Казахстанский технический университет, 1997. — 238 с.
4. **Абдрахимов, В. З.** Вопросы экологии и утилизации техногенных отходов в производстве керамических композиционных материалов / *В. З. Абдрахимов*. — Самара : Самарская академия государственного и муниципального управления, 2010. — 160 с.
5. **Абдрахимов, В. З.** Технология стеновых материалов и изделий / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова*. — Самара : Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2005. — 194 с.
6. **Абдрахимов, В. З.** Физико-химические процессы структурообразования в керамических материалах на основе отходов цветной металлургии и энергетики / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова*. — Усть-Камено-

горск : Восточно-Казахстанский технический университет, 2000. — 374 с.

7. **Абдрахимов, В. З.** Химическая технология керамического кирпича с использованием техногенного сырья / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова*. — Самара : Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2007. — 431 с.
8. **Абдрахимов, В. З.** Основы материаловедения / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова*. — Самара : Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2006. — 495 с.
9. **Абдрахимов, В. З.** Применение техногенного сырья в производстве кирпича и черепицы / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, Д. В. Абдрахимов* [и др.] — СПб. : Недра, 2004. — 126 с.
10. **Абдрахимова, Е. С.** К вопросу об экологии и использовании техногенного сырья в производстве строительных керамических материалов / *Е. С. Абдрахимова, А. А. Бурый, В. З. Абдрахимов* [и др.]. — Самара : Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2005. — 102 с.
11. **Абдрахимов, В. З.** Исследование влияния железосодержащего традиционного природного и техногенного сырья на спекание керамических материалов. Влияние ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} на образование низкотемпературного муллита / *В. З. Абдрахимов*. — Самара : Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2009. — 427 с.
12. **Бородин, А. Н.** Исследование тепломассообменных процессов при обжиге керамических композиционных материалов с применением техногенного сырья энергетики / *А. Н. Бородин, В. З. Абдрахимов, И. В. Ковков* [и др.] // Башкирский химический журнал. — 2006. — Т. 13, № 4. — С. 26–30.
13. **Ковков, И. В.** К вопросу о термостойкости керамических композиционных материалов / *А. Н. Бородин, В. З. Абдрахимов, И. В. Ковков* [и др.] // Башкирский химический журнал. — 2007. — Т. 14, № 3. — С. 112–114.
14. **Абдрахимов, В. З.** Исследование роли оксида железа на формирование фазового состава при обжиге керамических композиционных материалов / *В. З. Абдрахимов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 9. — С. 40–44.
15. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование пористости керамических композиционных материалов / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, И. В. Ковков* [и др.] // Материаловедение. — 2009. — № 7. — С. 32–37.
16. **Пат. 2430064 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/138.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / *Абдрахимова Е. С., Семёнычев В. К., Абдрахимов В. З.* ; опубл. 27.09.11, Бюл. № 27.
17. **Пат. 2430063 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/138.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / *Абдрахимова Е. С., Семёнычев В. К., Абдрахимов В. З.* ; опубл. 27.09.11, Бюл. № 27.
18. **Пат. 2412130 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132.** Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / *Абдрахимов В. З., Ковков И. В., Абдрахимова Е. С.* ; опубл. 20.02.2011, Бюл. № 5.

19. Пат. 2385304 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С.; опубл. 27.03.10, Бюл. № 9.
20. Пат. 2443654 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для изготовления клинкерных керамических изделий / Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С.; опубл. 27.02.12, Бюл. № 6.
21. Куликов, В. А. Клинкерный кирпич на основе необогащенного каолина и шлама щелочного травления / В. А. Куликов, И. В. Ковков, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2011. — № 1. — С. 21–23.
22. Пат. 2387613 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимов В. З., Абдрахимов В. З.; опубл. 27.04.10, Бюл. № 12.
23. Пат. 2388721 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / Абдрахимов В. З.; опубл. 10.05.10, Бюл. № 13.
24. Пат. 2388722 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С.; опубл. 10.05.10, Бюл. № 13.
25. Пат. 2410355 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / Абдрахимов В. З., Ковков И. В.; опубл. 27.01.11, Бюл. № 3.
26. Абдрахимов, В. З. Экологические и практические аспекты использования высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве кислотоупоров / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 40–43.
- Abdrakhimov, V. Z. Ecological and practical aspects of the use of high-alumina petrochemical waste products in the production of acid-resistant materials / V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 52–55.
27. Абдрахимова, Е. С. Экспериментальное исследование физико-химических процессов при обжиге кислотоупоров на основе традиционных природных материалов и отходов производств / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, И. Ю. Рошупкина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 1. — С. 45–51.
- Abdrakhimova, E. S. Experimental study of physicochemical processes during firing of acid-resistant materials based on traditional natural materials and production wastes / E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov, I. Yu. Roshchupkina and Yu. B. Myshentseva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 40–45.
28. Абдрахимов, В. З. Использование техногенных образований в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / В. З. Абдрахимов, А. И. Хлыстов, В. К. Семёнычев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 53–59.
- Abdrakhimov, V. Z. Use of technogenic formations in the production of unfired refractory composites / V. Z. Abdrakhimov, A. I. Khlystov, V. K. Semenychev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 212–218.
29. Пат. 2354627 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/135. Керамическая масса для изготовления

- керамического кирпича / Абдрахимова Е. С., Вдовина Е. В., Абдрахимов В. З., Хлыстов А. И., Абдрахимов А. В., Кожевников В. И.; опубл. 10.05.09, Бюл. № 13.
30. Пат. 2387614 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимов В. З., Абдрахимов В. З.; опубл. 27.04.10, Бюл. № 12.
31. Абдрахимов, В. З. Исследование фазового состава керамического кирпича на основе полиминеральной легкоплавкой глины и обожженных алюминиевых солевых шлаков / В. З. Абдрахимов, Д. Ю. Денисов // Изв. вузов. Строительство. — 2011. — № 5. — С. 34–42.
32. Абдрахимов, В. З. Экологические и практические аспекты использования обожженных солевых алюминиевых шлаков в производстве керамических материалов / В. З. Абдрахимов, Д. Ю. Денисов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. — 2010. — № 4. — С. 67–72.
33. Абдрахимов, В. З. Использование золошлакового материала и солей отходов от вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома в производстве керамического кирпича / В. З. Абдрахимов, Д. Ю. Денисов // Промышленное и гражданское строительство. — 2010. — № 3. — С. 44–47.
34. Пат. 2333898 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/138. Керамическая масса для изготовления кирпича / Денисов Д. Ю., Ковков И. В., Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С.; опубл. 20.09.08, Бюл. № 26.
35. Пат. 2417196 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/138. Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / Денисов Д. Ю., Абдрахимов В. З.; опубл. 27.04.11, Бюл. № 12.
36. Пат. 2417200 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / Денисов Д. Ю., Абдрахимов В. З.; опубл. 27.04.11, Бюл. № 12.
37. Пат. 2340580 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / Денисов Д. Ю., Ковков И. В., Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З., Бородин А. Н., Шевандо В. В.; опубл. 20.05.08, Бюл. № 34.
38. Пат. 2308435 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/138. Керамическая шихта для изготовления кислотоупорных плиток / Абдрахимов В. З., Абдрахимов В. З.; опубл. 20.10.07, Бюл. № 29.
39. Пат. 2361831 Российская Федерация, МПК С 04 В 14/24. Композиция для производства пористого заполнителя / Денисов Д. Ю., Абдрахимов В. З., Ковков И. В., Абдрахимов А. В.; опубл. 20.07.09, Бюл. № 20.
40. Пат. 2394790 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/138. Способ получения кислотоупорных плиток / Абдрахимов В. З.; опубл. 20.07.10, Бюл. № 20.
41. Пат. 2007144847. Композиция для производства пористого заполнителя / Денисов Д. Ю., Ковков И. В., Абдрахимов В. З., Журавель Л. В.; заявитель и патентообладатель Самар. гос. ун-т; заявл. 03.12.07; опубл. 27.07.09, Бюл. № 21. ■

Получено 26.07.12
© В. З. Абдрахимов, 2013 г.

К. Т. Н. А. П. Маргишвили¹, Г. В. Филин¹, К. Т. Н. В. А. Мусевич¹,
К. Т. Н. А. В. Можжерин², К. Т. Н. А. П. Дука²

¹ ООО «Торговый дом «БКО», г. Боровичи Новгородской обл., Россия

² ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи Новгородской обл., Россия

УДК 666.762.32:669.1.043.1

ОАО БКО НА РЫНКЕ ОКСИДОУГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Проанализированы результаты деятельности в области поставок и эксплуатации оксидоуглеродистых изделий для рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей и конвертеров металлургического производства. Выявлены основные тенденции развития, направленные на совершенствование дизайна и стойкости оксидоуглеродистой футеровки путем непрерывной оптимизации качества и состава огнеупорных материалов.

Ключевые слова: оксидоуглеродистые изделия, футеровка, конвертер, сталеразливочный ковш, дизайн кладки, стойкость рабочего слоя футеровки.

С 2002 г. ОАО БКО производит оксидоуглеродистые изделия для футеровки сталеразливочных ковшей, установок внепечной обработки стали типа печь-ковш, конвертеров. В силу экономических факторов и необходимости использования высококачественных сырьевых материалов с 2007 г. производственная площадка по выпуску этих изделий была перенесена в КНР и организовано совместное предприятие с китайским производителем. Благодаря постоянному совершенствованию оксидоуглеродистых огнеупоров специалистами ОАО БКО, использованию качественного сырья, современного смесительного и прессового оборудования были существенно увеличены ассортимент и объем реализации производимой продукции [1], который в 2011 г. достиг 34 500 т (рис. 1). Увеличение объема потребления продукции свидетельствует о постоянном росте доверия к ОАО БКО как к надежному партнеру и производителю высококачественных огнеупоров.

География поставок оксидоуглеродистых огнеупоров производства ОАО БКО существенно

расширяется как за счет гибкой маркетинговой политики, так и благодаря высокому качеству изделий, что подтверждается положительными результатами эксплуатации на металлургических предприятиях России. Крупнейшими серийными потребителями продукции являются ОАО НЛМК, ОАО «Северсталь», ОАО ЧМК, ОАО ВТЗ, ОАО СТЗ, ЗАО «МЗ «Красный Октябрь», ЗАО «МЗ «Петросталь», ОАО АМЗ.

ЭКСПЛУАТАЦИЯ ФУТЕРОВКИ КОНВЕРТЕРА

Для кладки рабочего слоя футеровки конвертера ОАО БКО предлагает периклазоуглеродистые изделия марок ПУ-1, ПУ-1П для усиления наиболее изнашиваемых зон и ПУ-1Б [2]. Огнеупоры марки ПУ-1Б обладают улучшенными техническими характеристиками за счет использования сырьевых компонентов наивысшего качества и комплекса антиокислительных добавок, увеличивающих как сопротивление выгоранию углеродистой составляющей, так и противостояние механическим воздействиям в службе. Наряду с огнеупорами для кладки конвертеров для комплектных поставок предлагаются подварочные брикеты для ухода за футеровкой. Эти материалы рекомендованы для ОАО НЛМК, ОАО «Северсталь», ОАО ЧМК, ОАО ММК для серийного использования.

ОАО БКО с 2006 г. является поставщиком периклазоуглеродистых огнеупорных изделий для футеровки конвертеров в ОАО НЛМК: 350-т конвертера ККЦ-2 и 160-т конвертера ККЦ-1. Показатели стойкости футеровки 350-т конвертера показаны на рис. 2. Результаты эксплуатации комплектов футеровки 160-т конвертера ККЦ-1: 3666 плавов (вывод из эксплуатации в январе 2011 г.) и 3956 плавов (вывод из эксплуатации в

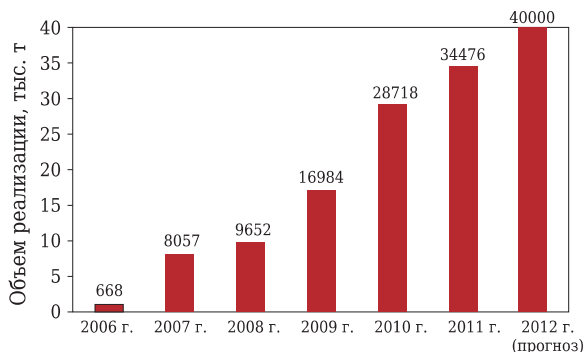


Рис. 1. Объем реализации оксидоуглеродистых огнеупоров производства ОАО БКО (КНР)

мае 2012 г.). Все кампании футеровки выведены из эксплуатации в плановом режиме согласно производственным программам ОАО НЛМК. Претензий по качеству изделий при входном контроле и в процессе службы со стороны технических специалистов ОАО НЛМК не возникало. Анализ топографий износа рабочего слоя футеровки и оценка его остаточной толщины позволяли вести дальнейшую эксплуатацию футеровки.

В первой половине 2012 г. в ОАО ЧМК проведены испытания опытного комплекта футеровки 160-т конвертера. Из-за проблем с механическим оборудованием эксплуатация опытной футеровки остановлена досрочно после отработанных 4895 плавов при гарантии 7000. Согласно исследованиям толщина остаточного слоя футеровки позволяла достичь гарантированную стойкость, в связи с чем во второй половине 2012 г. начаты испытания второй футеровки конвертера.

С учетом особенностей сталеплавильного производства на каждом конкретном предприятии для повышения стойкости, обеспечения одинаковой стойкости всех зон футеровки и ее равномерного износа техническими специалистами ОАО БКО проводится постоянная оптимизация дизайна кладки в сочетании с подбором необходимых периклазоуглеродистых изделий (с заявленными параметрами физико-химических характеристик). В результате этого стойкость футеровки конвертеров удовлетворяет условиям эксплуатации потребителя.

ЭКСПЛУАТАЦИЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

ОАО НЛМК. В 2011 г. в ККЦ-2 ОАО НЛМК введены в эксплуатацию установка печь-ковш (УПК) и 330-т сталеразливочные ковши агрегата печь-ковш (АПК, рис. 3), что привело к ужесточению условий эксплуатации футеровки в условиях повышения эксплуатационных нагрузок.

Для обеспечения необходимой минимальной равностойкости рабочего слоя футеровки ковшей в условиях работы УПК ККЦ-2 ОАО НЛМК специалистами ОАО БКО осуществлены оптимизация дизайна кладки в сочетании с выбором оптимальных свойств огнеупорных изделий и подбор необходимых сырьевых ингредиентов для их производства. Проведена масштабная оптимизация всего технологического процесса выпуска изделий на производственной площадке в КНР для получения принципиально новых огнеупорных изделий с улучшенными физико-химическими характеристиками. При эксплуатации этой футеровки уже подтверждены гарантийные обязательства по стойкости 75 плавов. Дальнейшая совместная работа технических специалистов ОАО БКО и ОАО

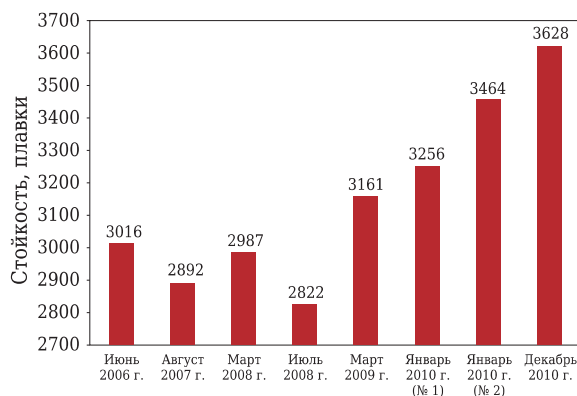


Рис. 2. Стойкость рабочего слоя футеровки 350-т конвертера ОАО НЛМК

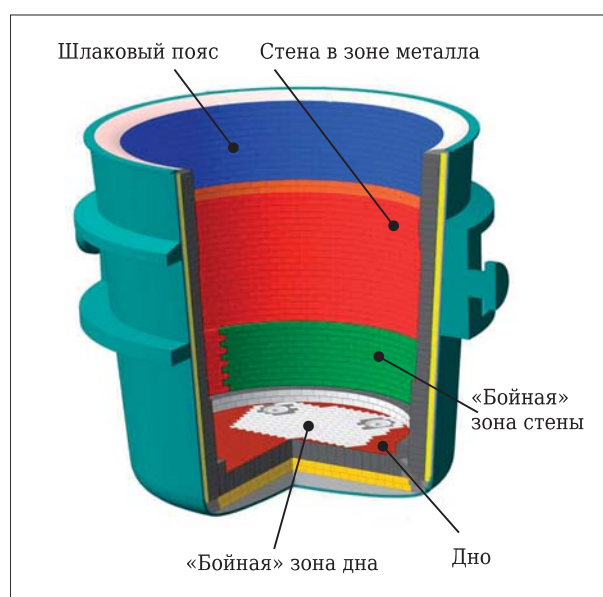


Рис. 3. Условная схема рабочего слоя футеровки 330-т сталеразливочного ковша АПК ККЦ-2 ОАО НЛМК

НЛМК по совершенствованию изделий и дизайна кладки обеспечит поэтапное достижение стойкости рабочего слоя футеровки до 80–85 плавов, что является главным итогом совместной деятельности. Достижение таких высоких показателей осуществляется за счет адаптации свойств оксидоуглеродистых изделий к жестким условиям эксплуатации в УПК ОАО НЛМК.

Начиная с 2011 г. ОАО БКО поставляет оксидоуглеродистые изделия для рабочего слоя футеровки 160-т сталеразливочных ковшей ККЦ-1 ОАО НЛМК. Стойкость комплектов составляет 85–88 плавов, что удовлетворяет требованиям специалистов ОАО НЛМК и соответствует гарантийным обязательствам.

Ремонтные и вспомогательные материалы для сталеразливочных ковшей. ОАО БКО осуществляет комплексные поставки вспомогательных

и ремонтно-восстановительных материалов для футеровки сталеразливочных ковшей [3]:

– периклазошпинельный мертель марки МПШ для кладки ковшевых изделий, позволяет усилить сопряжение элементов кирпичной кладки, снизить вероятность проникновения шлака и расплава металла в узлы сопряжения между огнеупорными изделиями, а также исключить вероятность раскрытия швов в процессе эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей. Поставляется в ОАО «Северсталь»;

– периклазошпинельная ремонтная масса марки ПШРМ для локального ремонта наиболее изношенных зон футеровки сталеразливочных ковшей во время промежуточного ремонта. Широко применяется в ОАО «Волжский трубный завод»;

– пластичная огнеупорная оборотовочная масса марки BorPlast-65 для заполнения пространства между верхним кольцом рабочего слоя футеровки и металлическим кожухом сталеразливочных ковшей. Успешно эксплуатируется в ЗАО «МЗ «Петросталь», ОАО «Северсталь» и на других предприятиях.

Использование вспомогательных и ремонтно-восстановительных материалов в комплекте с рабочим слоем футеровки поставки ОАО БКО позволяет более эффективно обслуживать потребителя, продлевать сроки и ресурсы безаварийной эксплуатации сталеразливочных ковшей при общем повышении стойкости футеровки.

ОАО ЧМК. В ККЦ ОАО ЧМК достигнут требуемый ресурс эксплуатации изделий для футеровки шлаковой зоны 160-т сталеразливочных ковшей (70–75 плавов с одним ремонтом шлакового пояса). Следует отметить, что около 65 % сталеразли-

вочных ковшей проходят внепечную доводку на УПК. За счет продления сроков и ресурсов безаварийной эксплуатации сталеразливочных ковшей при общем повышении стойкости рабочего слоя футеровки получена экономическая эффективность производства конвертерной стали.

В ЭСПЦ-6 ОАО ЧМК ОАО БКО успешно поставляет корундопериклазоуглеродистые изделия марки КПУ-70 для футеровки дна 130-т сталеразливочных ковшей. Стойкость изделий составляет 45–50 плавов, что соответствует требованиям по ресурсу эксплуатации и техническому заданию. В настоящее время для апробации поставлено 14 опытных комплектов футеровки с оптимизированными свойствами, адаптированными к условиям ведения сталеплавильного процесса в ЭСПЦ-6 ОАО ЧМК. Гарантийная стойкость рабочего слоя футеровки не менее 50 плавов.

ОАО «Северсталь». Опыт совместной деятельности с техническими специалистами ОАО «Северсталь» позволил добиться увеличения стойкости 400-т сталеразливочных ковшей конвертерного производства с момента запуска УПК в 2008 г. с 80 до 100 плавов в настоящее время. В кладке рабочего слоя футеровки ковшей используются периклазошпинельноуглеродистые изделия марок ПШУ-65 и ПШУ-65А, которые обладают повышенной (по сравнению с изделиями марок ПШУ-50 и ПШУ-50А) высокотемпературной прочностью, термостойкостью, износостойкостью (см. таблицу).

ЗАО «МЗ «Красный Октябрь». С ноября 2010 г. ОАО БКО осуществляет поставки оксидоуглеродистых огнеупорных изделий для рабочего слоя футеровки 150-т сталеразливочных ковшей ЭСПЦ-2 ЗАО «МЗ «Красный Октябрь». Первые

Показатели паспортизации технических свойств оксидоуглеродистых огнеупоров марок ПШУ-65 и ПШУ-65А (столбец 2) в соответствии с нормируемыми показателями (столбец 1)

Показатели	Значение показателей огнеупоров			
	ПШУ-65		ПШУ-65А*	
	1	2	1	2
Массовая доля (на прокаленное вещество), %, не менее:				
MgO	65,0	66,5	65,0	66,9
Al ₂ O ₃	10,0	20,6	10,0	20,8
Массовая доля углерода, %, не менее	8,0	8,6	8,0	8,5
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	3,10	3,12	3,10	3,14
Открытая пористость, %, не более	6,0	4,5	6,0	4,0
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	40,0	53,0	40,0	60,5
Предел прочности при сжатии после коксующего обжига при 1000 °С, МПа	–	50,6	–	58,8
Предел прочности при изгибе при 1300 °С (воздушная среда), МПа	–	10,5	–	12,8
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены	–	13,0	–	17,0
* С использованием более качественных сырьевых ингредиентов, чем в изделиях ПШУ-65.				

шесть опытных комплектов футеровки успешно себя зарекомендовали — достигнута стойкость 30–33 плавки (в среднем 31 плавка) с ремонтами шлакового пояса, что выше стойкости серийных поставщиков на 8,0 %; удельные затраты (кг/т) снижены на 8,5 %. Серийные поставки огнеупоров показывают стабильные результаты фактической стойкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В меняющихся экономических условиях ОАО БКО проводит работу, направленную на снижение влияния негативных факторов на производство и сбыт оксидоуглеродистых материалов. К ее числу относятся совершенствование производства огнеупорной продукции на площадке в КНР, повышение качества изделий за счет применения высококачественных сырьевых компонентов, мониторинг технологических изменений и потребностей рынка, комплектность поставок, расширение ассортимента выпускаемой продукции, в частности новых видов огнеупоров, разработка гибкой политики ценообразования.

Компетентность сотрудников службы инжиниринга ОАО БКО и маркетинга ООО ТД БКО при обслуживании потребителя, полный контроль качества и службы отгруженной продукции позволяют находить оптимальные решения для мак-

симального ресурса эксплуатации футеровки в условиях высокой конкуренции на рынке, удовлетворять всем требованиям потребителя, обеспечивать гарантируемые обязательства. ОАО БКО и ООО ТД БКО открыты к сотрудничеству со всеми организациями, готовы предложить необходимую высококачественную продукцию, а также содействие техническим и исследовательским службам потребителя в поиске и разработке новых решений для совершенствования футеровки металлургических агрегатов.

Библиографический список

1. **Маргишвили, А. П.** Совершенствование оксидоуглеродистых огнеупоров ОАО БКО / А. П. Маргишвили, А. В. Можжерин, А. П. Дука, В. А. Мусевич // Новые огнеупоры. — 2010. — № 11. — С. 11–14.
2. **Поминов, В. В.** Опыт эксплуатации рабочей футеровки 350-т конвертера в КЦ-2 ОАО НЛМК / В. В. Поминов, Е. А. Ганьшин, А. В. Можжерин и др. // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 5–7.
3. **Можжерин, А. В.** Оксидоуглеродистые огнеупоры для комплектной футеровки металлургических агрегатов поставок ОАО БКО / А. В. Можжерин, В. А. Мусевич, А. П. Дука // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 17, 18. ■

Получено 14.11.12

© А. П. Маргишвили, Г. В. Филін, В. А. Мусевич,
А. В. Можжерин, А. П. Дука, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ТЕРМООБРАБОТКА

Седьмая международная специализированная выставка

Единственная в России
выставка термического
оборудования и технологий

10 - 12 сентября 2013

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 5

11 сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

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

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



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

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

Информационная поддержка:





















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

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



С. В. Хлыст, В. И. Гонтарь, А. В. Гонтарь, А. Ю. Пьянков

ООО НПП «Томская электронная компания»,
г. Томск, Россия

УДК 666.76.001.8.002.5

КОМПЛЕКСНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЛИНИЙ ОГНЕУПОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА*

Приведен ассортимент весового технологического оборудования, выпускаемого в НПП «ТЭК», для огнеупорного производства.

Ключевые слова: технологическое оборудование, огнеупорное производство, НПП «Томская электронная компания» (НПП «ТЭК»).

Производители огнеупорной продукции стремятся повысить качество и расширить номенклатуру выпускаемой продукции, получить более точный инструмент, позволяющий отслеживать состояние технологического процесса и максимально исключить человеческий фактор в производстве с использованием дорогих исход-

ных компонентов. Для решения задач многокомпонентного смешивания с высокой точностью НПП «ТЭК» разработаны комплексы оборудования, позволяющие производить дозирование компонентов с точностью не хуже $\pm 0,2$ % от основного материала и подачу компонентов в смеситель. В процессе многокомпонентного дозирования определяется основной материал, относительно которого производится набор рецепта. Система в автоматическом режиме (адаптивно) производит

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (29–30 марта 2012 г., Москва).

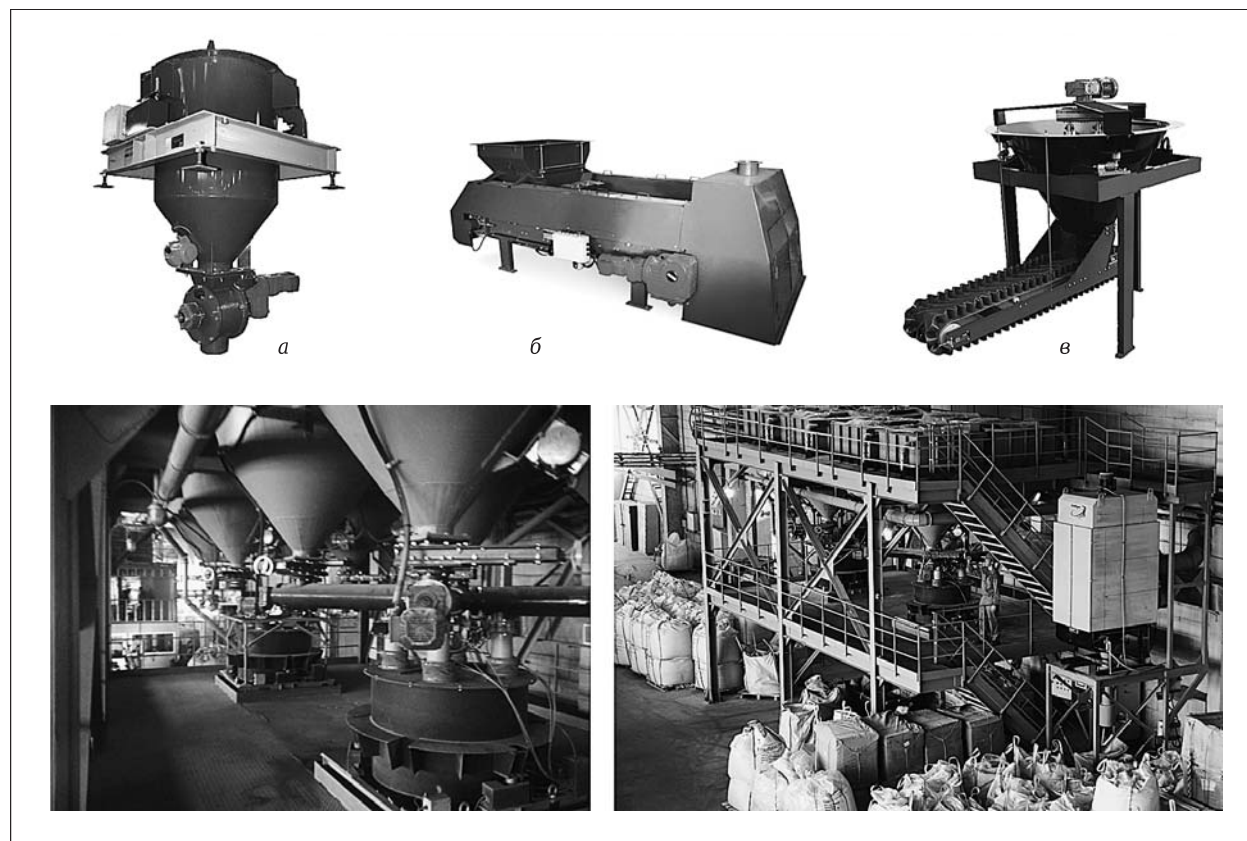


Рис. 1. Весовое технологическое оборудование: а — дозатор бункерный (ДБ); б — дозатор ленточный непрерывный (ДЛН); в — дозатор бункерный непрерывный (ДБН)

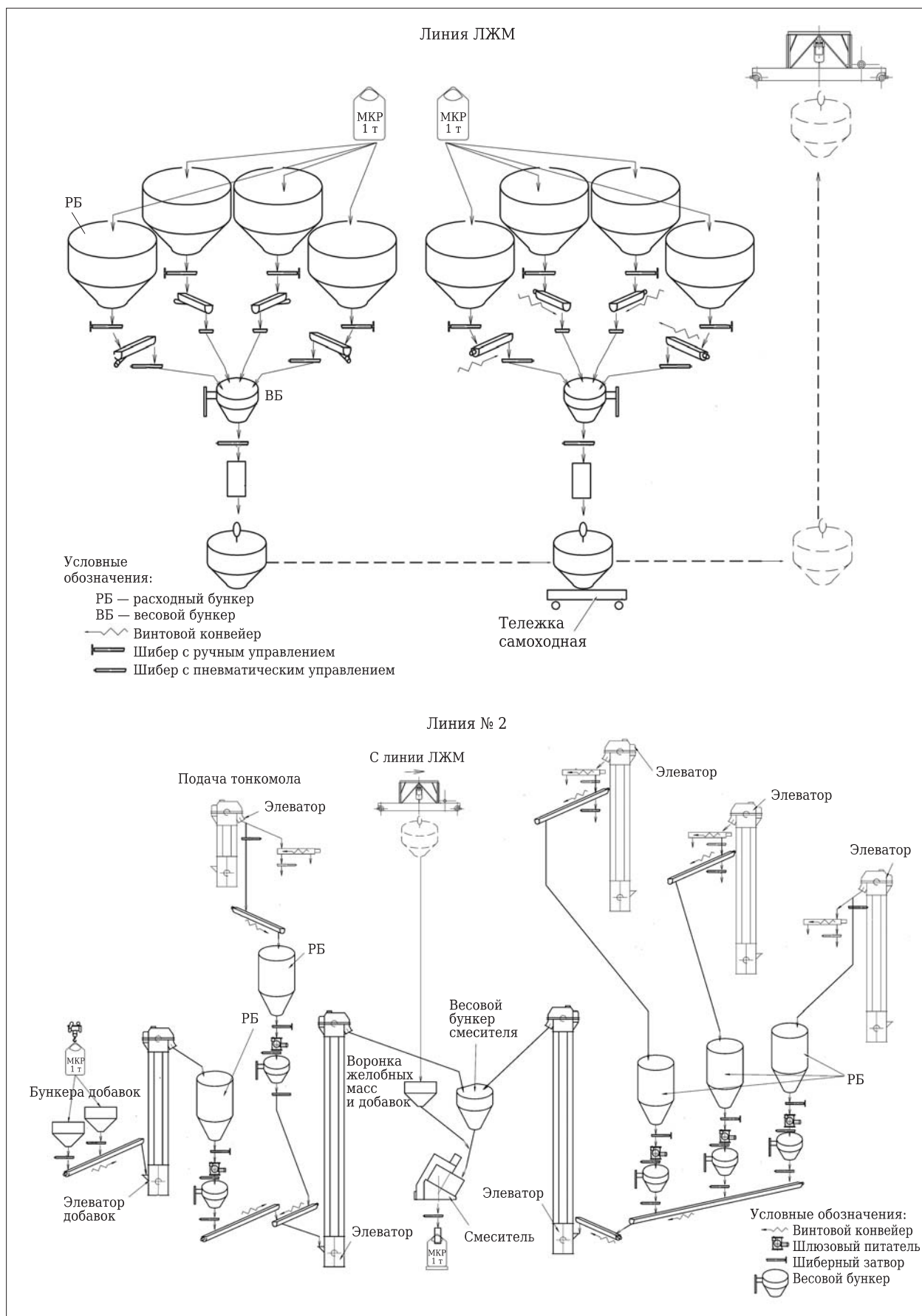


Рис. 2. Технологическая линия ЛЖМ и линия № 2 ООО «Магнезит-торкрет-массы»

коррекцию соотношения компонентов по фактически набранному значению основного материала. Далее полученная масса в зависимости от технологического процесса подается в смеситель или упаковывается в автоматическом режиме. При этом обеспечивается транспортировка компонентов по рецепту в технологическом потоке с минимальными потерями, что, в свою очередь, позволяет достичь высокого качества продукта с максимально исключенным человеческим фактором. По данному принципу спроектирована и реализована технологическая линия участка корундографитовых изделий (КГИ) ОАО «Динур».

Высокие показатели работы технологических линий достигаются применением весового технологического оборудования (рис. 1) с использованием экспертной системы управления и поточно-транспортных систем непрерывного и периодического действия, серийно выпускаемых НПП «ТЭК»:

– дозаторы бункерные (дискретного действия) — обеспечивают циклический двухступенчатый набор заданной дозы с функцией коррекции значения дозы по отклонению за предыдущий цикл. В качестве загрузочных устройств применяют питатели (винтовые, роторные, ленточные, вибрационные и др.);

– дозаторы ленточные непрерывного действия — обеспечивают равномерную адаптивную загрузку технологических агрегатов (печи, сушила и т. д.) с учетом изменяющихся параметров (производительности, влажности и т. д.).

Особенностью построения современных технологических линий для огнеупорного производства является применение автоматизированных производственных модулей. Примером построения таких линий является линия по производству желобных масс (ЛЖМ) и линия № 2 в ООО «Маг-

незит-торкрет-массы» (рис. 2). Эти линии производят конечный продукт с точностью не хуже $\pm 0,2\%$. Оборудование для транспортирования компонентов и готовых изделий позволяет решать комплекс различных задач: применение скребково-трубчатых, ленточных закрытых конвейеров, транспортных систем обеспечивает беспыльную транспортировку материалов в условиях ограниченного цехового пространства, автоматического съема изделий — повышение производительности прессов и снижение трудоемкости технологического процесса. Пример линии транспортировки сырья между технологическими операциями — линия транспортировки паллет в ОАО «Динур».

При решении задач по комплексной автоматизации технологического процесса НПП «ТЭК» применяет разработанные и отлаженные модели построения систем автоматизации и современных программно-аппаратных средств. Внедрение систем управления выполняется на непрерывнодействующем производстве с минимальным временем останова существующих линий для интеграции нового оборудования. Предлагаемые системы автоматизации обеспечивают контроль и диагностику состояния оборудования и гибкий интерфейс для управления технологическими процессами. Наличие сертифицированного испытательного полигона позволяет на этапе заводских испытаний произвести полнофункциональную приемку оборудования с участием заказчика, а также первичную поверку всех весовых и дозирующих устройств, включая испытания на материалах, которые будут использоваться в том или ином технологическом процессе. ■

Получено 01.04.12

© С. В. Хлыст, В. И. Гонтарь, А. В. Гонтарь,
А. Ю. Пьянков, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ИМТЕХ-2013

Международный форум по материаловедению

26–28 февраля 2013 г.

Москва, МВЦ «Крокус Экспо»,
павильон 1, зал 4

Официальный партнер — ГК «Ростехнологии»



Ростехнологии

Тематика форума:

- Специальные стали и сплавы
- Магниты
- Функциональные наноматериалы
- Высокочистые вещества
- Техническая керамика, металлокерамика
- Алюминий и сплавы на его основе
- Титан, магний и сплавы на их основе
- Уплотнительные материалы и герметики

- Углерод, графит
- Полиамиды
- Кремний и кремнийорганические материалы
- Кристаллы, пьезоэлектрики
- Покрывания и лакокрасочные материалы
- Биоматериалы
- PLM-системы

Одновременно с форумом проводятся крупные международные специализированные выставки «Композит-Экспо-2013» и «Полиуретанекс-2013».

E-mail: info@htexporus.ru,
mirexpo2005@rambler.ru
Сайт: www.htexporus.ru



Д-р-инж. В. Московчук

Компания «INTECO special melting technologies GmbH»,
г. Брук а. д. Мур, Австрия

УДК 66.041.498.043.1.044.24

МОБИЛЬНЫЙ МАНИПУЛЯТОР ДЛЯ ТОРКРЕТИРОВАНИЯ ФУТЕРОВКИ КОНВЕРТЕРА В АВТОМАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ*

Описан мобильный манипулятор для торкретирования футеровки конвертера, разработанный дочерней компанией «TBR casting technologies» (ТБР), входящей в состав «INTECO special melting technologies GmbH», Австрия. Приведены отличительные особенности торкрет-манипулятора, варианты режима его работы, а также преимущества по сравнению с другими торкрет-машинами, предлагаемыми на рынке.

Ключевые слова: торкрет-манипулятор, компания ТБР, торкретирование, футеровка конвертера.

Компания «INTECO special melting technologies GmbH» — известный игрок на рынке металлургического машиностроения и инжиниринга, лидер в области технологий ЭШП, ВДП, ВИП, процессов вакуумирования стали. Одна из дочерних компаний — австрийская компания «TBR casting technologies» (ТБР) предлагает манипулятор для автоматического торкретирования футеровки конвертера (рис. 1). Сокращение времени на горячий ремонт футеровки — это значительное увеличение срока службы конвертера, а автоматизация процесса — это безопасность обслуживающего персонала и снижение влияния человеческого фактора на технологический процесс.

Отличительные особенности торкрет-манипулятора: режим работы стрелы (рис. 2) — 3-осевая торкрет-насадка с полным выводом стрелы телескопа за 25 с, угол вращения вокруг оси 360°, угол наклона насадки от -30° до $+90^\circ$; каждый компонент приводится в движение электроприводом; дизайн стрелы и насадки не требует водяного охлаждения; задаваемые режимы работы — автоматический, полуавтоматический на дистанционном управлении и ручной на безопасном расстоянии. Стрела телескопа выполнена в массивном дизайне для предотвращения механических повреждений, а сама конструкция манипулятора — в износостойком исполнении, проверенном в течение 1 ч в горячем конвертере в процессе промышленных испытаний. Управление манипулятором осуществляется с применением сенсорной панели с выбором режима процесса торкретирования, процедуры проведения торкрет-операций или фиксации зон торкретирования в полуавтоматическом режиме. Торкрет-манипулятор сохраняет хронологию проведения торкрет-ремонта с ко-

личеством наносимых слоев для более поздней статистической оценки работы.

При разработке модели торкрет-манипулятора компания ТБР ориентировалась на интересы металлурга (потребителя), огнеупорщика (поставщика торкрет-массы) и машиностроителя

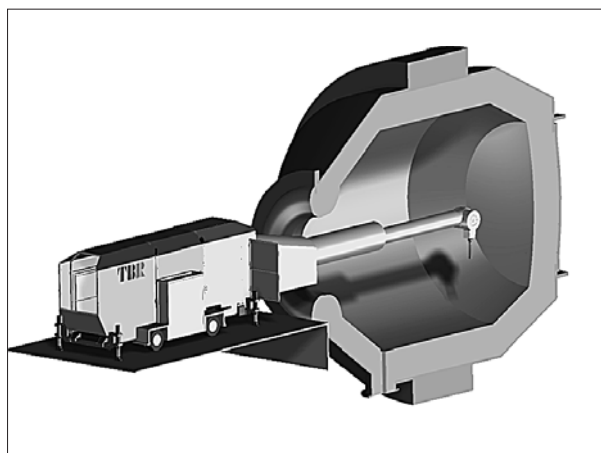


Рис. 1. Торкрет-манипулятор для футеровки конвертера

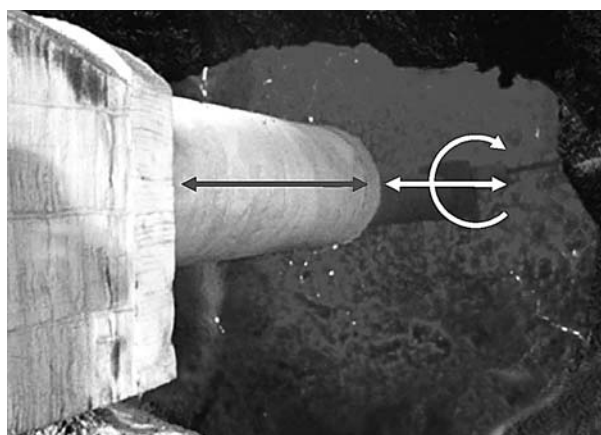


Рис. 2. Стрела телескопа торкрет-манипулятора

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (29–30 марта 2012 г., Москва).

(создателя торкрет-манипулятора). В качестве ожидаемых интересов металлурга были определены следующие, порой взаимоисключающие показатели:

- компактность размеров машины (чем меньше, тем лучше?);
- универсальность применения с учетом площади обслуживания, типа конвертера;
- производительность (покрытие большей поверхности футеровки в единицу времени);
- точность (торкретирование именно изношенных участков);
- результативность (независимо от типа смеси минимум отскока, максимум прилипания и стойкости наносимого слоя);
- воспроизводимость результатов (стабильное качество выполнения операций в пространстве и времени);
- безопасность использования для персонала (вода, масло в горячей среде);
- свобода выбора поставщика торкрет-смеси (тип торкрет-смеси, воды, давление сред);
- свобода выбора поставщика оборудования (по показателям машины, бункеров питателей, шлангов, торкрет-насадок);
- высокая стойкость оборудования, торкрет-массы и, соответственно, футеровки конвертера;
- низкая стоимость оборудования и расходных материалов при закупке;
- низкая удельная стоимость оборудования и торкрет-массы при суммировании всех затрат.

Интересы металлурга (А), огнеупорщика (Б) и машиностроителя (В) оценивались как заинтересованность в показателе (+1), нейтральность к нему (0) и непродуктивность (–1) (табл. 1). Судя по табл. 1, наблюдается четкое совпадение интересов А, Б и В по следующим показателям: производительности, результативности, воспроизводимости и безопасности использования, высокой

жизнестойкости, низкой удельной стоимости. Нейтральными оценены факторы компактности машины и универсальности ее применения, противоположными — интересы, касающиеся типов торкрет-смеси и машины, а также их стоимости, а именно:

- тип смеси (огнеупорщик заинтересован в эксклюзивных поставках только своего материала);
- тип машины (машиностроитель заинтересован в эксклюзивных поставках только своего оборудования. Если машина реализуется огнеупорщиком пакетно, то интерес в эксклюзивности поставки машины имеется и со стороны огнеупорщика);
- стоимость оборудования (низкая цена интересует только металлурга). Интересы огнеупорщика и машиностроителя обратные, если машина соответствует приведенным выше совпадаемым интересам (в конечном итоге соотношение цена : качество и сравнение конкурентных преимуществ через удельную стоимость. В данном случае интересы А, Б и В опять совпадают).

Таким образом, на основании табл. 1 можно сделать первый предварительный вывод: тип машины — самый неоднозначный фактор оценки, который через универсальность дизайна и удовлетворение требований потребителя влияет на успешную реализацию основной задачи металлурга — повышения стойкости футеровки конвертера. При выборе концепции и дизайна в ходе конструирования торкрет-оборудования машиностроитель решает следующие задачи:

- создание такой конструкции, которая бы удовлетворяла интересам металлурга и огнеупорщика;
- универсальность концепции с целью снижения затрат на собственный инжиниринг;
- универсальность конструкции для различных типов конвертеров и площадок обслуживания (гусеничный ход, колеса, монорельс, рельсы, шарнир, подвесная конструкция) для снижения затрат на изготовление и складские запасы запчастей.

С учетом этих задач компания ТБР выбрала 2-блочную концепцию размещения и модульный дизайн конструкции торкрет-манипулятора для футеровки конвертера: 1 — устройство подачи огнеупорной смеси с бункерами давления и загрузки; 2 — торкрет-манипулятор на самоходном шасси. Стрела телескопа торкрет-манипулятора разработана для длительного использования внутри горячего конвертера и располагается по его оси; используются специальная изоляция и воздушное охлаждение; компактность исполнения и длина телескопа подбираются под габариты конвертера. Для автоматического режима работы манипу-

Таблица 1.

Показатели	А	Б	В	Σ
Компактность машины	1	0	0	1
Универсальность применения	1	0	0	1
Производительность	1	1	1	3
Результативность	1	1	1	3
Воспроизводимость	1	1	1	3
Безопасность использования	1	1	1	3
Тип торкрет-смеси	1	–1	0	0
Тип машины	1	0 (–1)	–1	0 (–1)
Высокая жизнестойкость	1	1	1	3
Низкая стоимость	1	–1	–1	–1
Удельная стоимость	1	1	1	3

лятора программа учитывает следующие базовые параметры программирования (рис. 3): J — геометрия линии подачи готовой смеси; K — термодинамика сред; L — матрица смеси; M — матрица режима работы; N — контроль исполнения.

Основные параметры для программы работы торкрет-манипулятора (габариты конвертера и расстояние от манипулятора до конвертера) задаются металлургом на сенсорной панели (маркировка на площадке обслуживания облегчает задачу повторного позиционирования манипулятора). Дополнительно задаются варианты режима работы торкрет-манипулятора, в том числе автоматического (рис. 4): размеры и положение участка; число наносимых торкрет-слоев; схема нанесения торкрет-слоя; специальная программа (под дизайн футеровки) для торкретирования донного шва и нижнего конуса; внутренняя поверхность конвертера (может быть разной для каждого в случае конструктивных различий) картируется по чертежу футеровки; определяются зоны и программа торкретирования; задаются блокируемые зоны (без торкретирования) для всех режимов работы.

Изначально концепцию торкрет-манипулятора разрабатывали для крупнотоннажных конвертеров. Первая опытная версия манипулятора была опробована и внедрена на комбинате Таранто в Италии (рис. 5, а, крайняя правая модель). В современной конструкции (см. рис. 5, а, модель слева) были усовершенствованы приводы шасси, стрелы, насадки, проверено взаимодействие приводов для ускорения движений. Универсальность дизайна проверялась для типоразмеров конвертеров, известных на рынке. «Экзотические» варианты (типа 7-т конвертеров в Китае, рис. 5, б) заведомо не принимались во внимание. Исходя из разброса соотношения высота:диаметр конвертера (в пределах от 1,2 до 1,7) и вместимости конвертеров возможен вариант из четырех моделей.

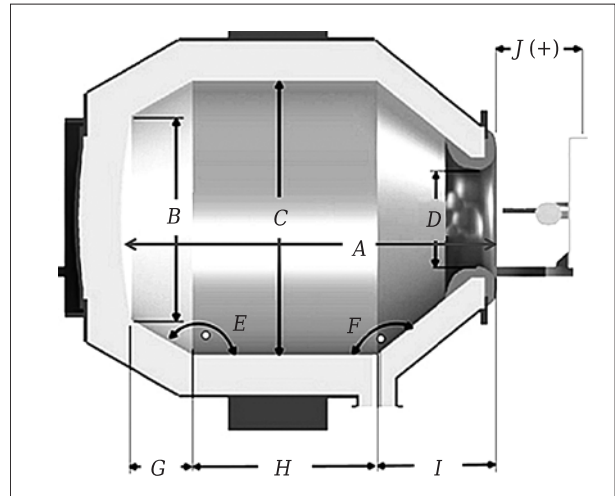


Рис. 3. Основные параметры программирования работы торкрет-манипулятора

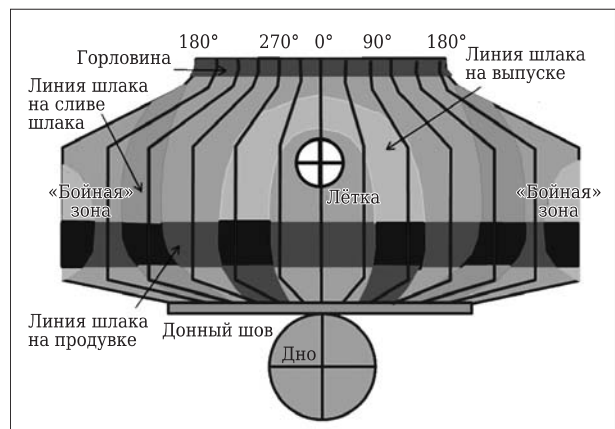


Рис. 4. Установка вариантов для автоматического режима работы торкрет-манипулятора

Тип торкрет-массы — фактор, который по-своему ограничивает универсальность применения торкрет-машин на рынке. Крупнозернистая матрица порошков дешевого сегмента повышает производительность установки, но одновременно и

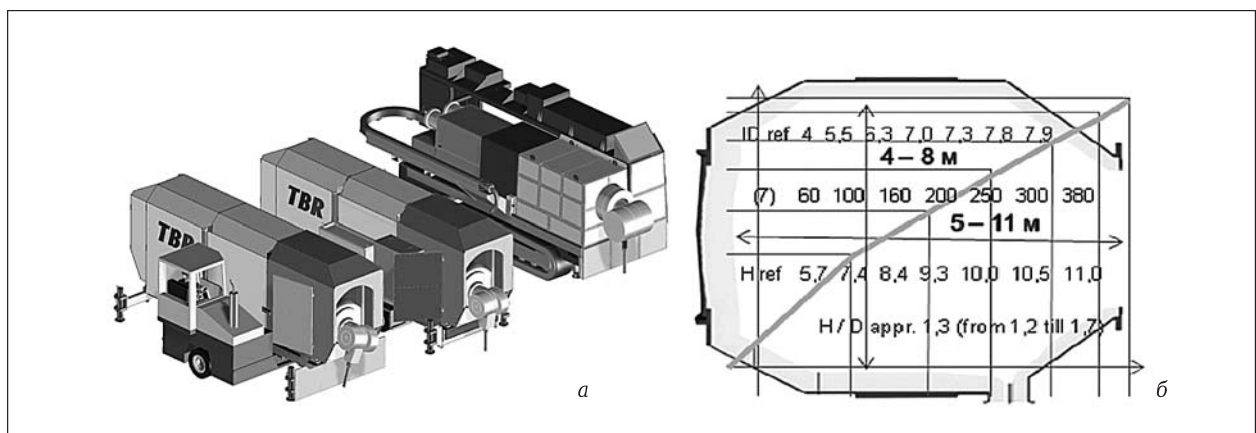


Рис. 5. Варианты конструкции торкрет-манипулятора

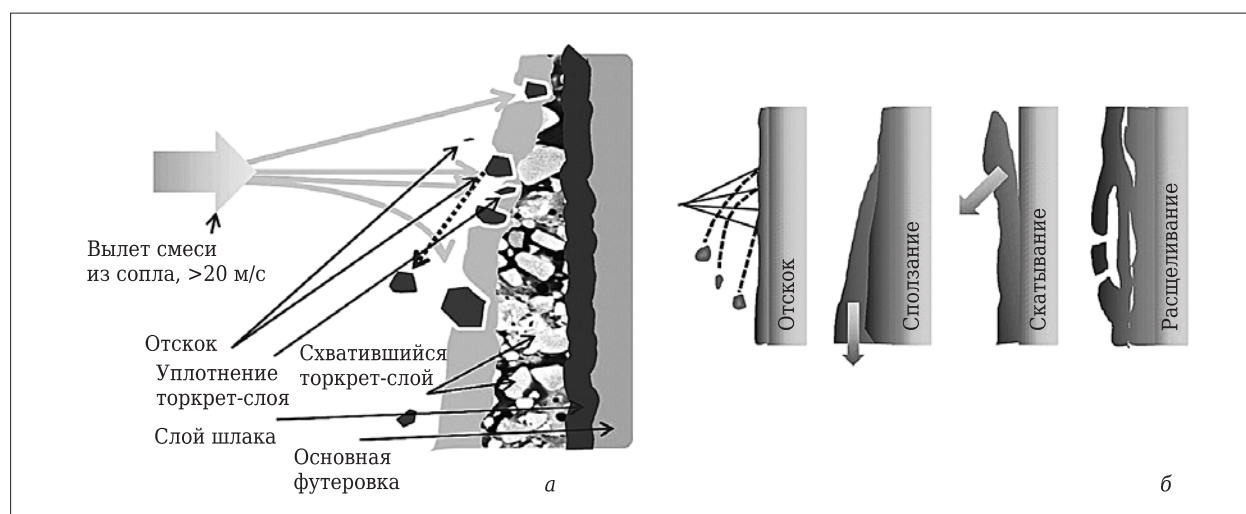


Рис. 6. Механизм процесса торкретирования (а) и типичные проблемы (б)

потери материала при отскоке. Механизм процесса торкретирования и виды потерь торкрет-массы известны еще с 80-х годов прошлого столетия из работ скоростной проходки альпийских туннелей (рис. 6). Уникальность предлагаемой ТБР модели торкрет-манипулятора:

- торкрет-насадка в состоянии «достать» любой участок поверхности футеровки конвертера под оптимальным углом атаки 90°;
- скорость торкретирования выбирается в зависимости от состава торкрет-смеси (образование слоя, различные типы слоев в зависимости от соотношения вода : воздух);
- воспроизводимость результатов не зависит от квалификации оператора.

В результате этого снижение количества пористых участков и повышение плотности футеровки конвертера ведут к росту ее стойкости; временные затраты на торкретирование манипулятором составляют примерно 20 % от затрат времени

на торкретирование вручную; наблюдаются высокая точность и воспроизводимость качества торкретирования. Структура торкрет-слоя и зерновой состав торкрет-смеси влияют на кинетику реакций, проходящих в процессе торкретирования, а также на механизм формирования связующей матрицы, износа торкрет-слоя и, соответственно, на стойкость футеровки.

Благодаря особенностям конструкции торкрет-манипулятор компании ТБР показывает очевидные преимущества по сравнению с другими торкрет-установками (табл. 2). Преимущества применения торкрет-манипулятора ТБР:

- увеличение ресурса конвертера через сокращение времени горячих ремонтов футеровки;
- повышение стойкости футеровки, особенно за счет целенаправленного торкретирования зон ускоренного износа в комплексе с лазерным замером состояния футеровки;

Таблица 2.

Показатели	Ручной режим (копье)	Торкрет-установка («Shooter» и т. д.)	Торкрет-манипулятор ТБР
Массоперенос, кг/мин	80–100	100–300	150–600
Длительность торкретирования (т. е. остановка конвертера), %	Референс*	40	20
Качество:			
плотности слоя	»	+5 %	+10 %
пористости слоя	»	–16 %	–48 %
Точность торкретирования (угол, дистанция, адгезия)	Низкая	Средняя	Высокая
Воспроизводимость результатов	0	Условная	100 % (в автоматическом режиме)
Стойкость, плавки (частота) (пример одного материала)	8–12 (3 раза/сут)	10–20 (2–3 раза/сут)	30–35 (1 раз/сут)

* Уровень (100 %), от которого измеряются все остальные.

Таблица 3.

Раздув шлака	Торкретирование с применением торкрет-манипулятора ТБР
Неравномерность создаваемого слоя (передув азотом, верхняя часть менее защищена, нарастание днища)	Конструкция сопла позволяет торкретировать любую зону футеровки
Частично — запечатывание канала летки и фурм шлаком	Область летки и донных фурм блокируется программой управления манипулятора от торкретирования
Может приводить к образованию «закозлений» на кислородной фурме с необходимой последующей зачисткой фурмы	Во время торкретирования кислородная фурма находится вне конвертера, в положении парковки
Технология газодинамического раздува шлака в конвертере требует обеспечения соответствующими оборудованием и средами	Модификаций на конвертере для установки манипулятора не требуется, кроме места для парковки и установки узла обеспечения — для огнеупорного порошка, воды и сжатого воздуха

Таблица 4.

Модель	Зерно, мм, мельче	Производительность	
		т/ч	кг/мин
A2*	4	22,0	367
D5	4	15,0	250
D6	12	9,0	150
J1*	4	4,5	75
D3	4	19,8	330
S2	6	12,0	200
A3*	4	12,0	200
U1*	6	12,0	200
TBR	4	36	600

— снижение расхода на огнеупорные порошки для ремонта благодаря более точному торкретированию, и прежде всего снижению отскока массы;

— повышение стойкости торкрет-слоя за счет увеличения его плотности и снижения пористости и в результате — снижение нежелательных эффектов сползания, скатывания или расщеливания.

Условия проведения испытаний торкрет-манипулятора на комбинатах в Зальцгиттере и Линце пока не позволяют провести детальный качествен

венный сравнительный анализ торкретирования с технологией газодинамического раздува шлака. Но уже сегодня отдельные технологические показатели процесса торкретирования определяют главную особенность применения торкрет-манипулятора — более полное соответствие технологии «cleen steel» (шлак предыдущей плавки меньше влияет на материальный баланс плавки, чем при раздуве шлака, табл. 3).

Сравнивая производительность торкрет-манипулятора и торкрет-машины, предлагаемых на рынке (табл. 4), следует отметить, что примерно половина предлагаемых моделей связана «эксклюзивными правами на сбыт» через огнеупорные компании (отмечены звездочками), т. е. изготавливаются для определенного типа торкрет-смесей, что должно обеспечивать рост производительности (как в модели A2 с ручным режимом торкретирования). Тем не менее разработанная модель торкрет-манипулятора компании ТБР с автоматическим режимом торкретирования из одной точки установки машины перед конвертером — самое технологичное сегодня решение и альтернатива существующим технологиям торкретирования. ■

Получено 10.05.12

© В. Московчук, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



RIO 2013

CARBON

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

УДК 666.762.2:621.365.5.036.53

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУТЕРОВКИ И ПЛАВКИ ЧУГУНА В ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧАХ НА ПРОЦЕСС ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ

Приведены результаты исследований причин образования настыви и зарастания тигля индукционной печи шлаком при плавке чугуна. Установлено, что образование настыви и шлакоприлипание происходят из-за взаимодействия огнеупорного материала с реагентами плавки и зависят прежде всего от технологии процессов плавки чугуна. На процесс шлакообразования влияют резкие перепады температуры расплава, его движение за счет электромагнитного перемешивания, предусмотренные и непредусмотренные добавки, вредные компоненты, попадающие в печь с шихтой, взаимодействие расплава, шлака, атмосферы и футеровки тигля, температура в печи, площадь и скорость взаимодействия реагентов.

Ключевые слова: футеровка, индукционная печь, плавка чугуна, настывь, шлак, шлакообразование.

Образование настыви и зарастание тигля шлаком затрудняют обслуживание печи, а иногда приводят к преждевременному окончанию кампании, сокращая ее от 3 мес до 1 и менее. В этой связи автор настоящей статьи исследовал причины образования настыви и зарастания печи шлаком, а также влияние технологий изготовления футеровки и плавки чугуна на образование настыви, шлака и износоустойчивость тигля.

При эксплуатации индукционных тигельных печей шлак специально не наводится. Однако оксиды, образующиеся при окислении компонентов шихты, при взаимодействии с кремнеземом футеровки создают своего рода «накипь», или шлак, который способствует при определенных условиях образованию настыви, снижает стойкость футеровки и ухудшает качество металла из-за увеличения количества в расплаве неметаллических включений.

Футеровка индукционной печи в процессе эксплуатации испытывает термические, механические и химические воздействия со стороны шихты, расплавленного металла в процессе электромагнитного перемешивания расплава. Изменение температуры расплава и градиента температур в стенке тигля создает многократные расширения и сжатия зерен кварцита, что приводит к образованию трещин и разрушению футеровки. В результате термического воздействия возникает напряженное состояние футеровки во всех трех измерениях, наиболее опасными из которых являются напряжения вдоль оси тигля, так как они уравниваются в основном собственной массой футеровки [1–4]. В шлаковом поясе тигля образуются кольцевые и осевые трещины. При

плавке чугуна в этой части тигля происходит образование настыви. Эта зона футеровки подвержена воздействию шлака на протяжении большей части кампании печи, а в период обжиговой плавки и службы находится в низкотемпературной области, что не способствует достаточному ее спеканию.

Образцы футеровки, изготовленной из финского кварцита, после нагрева и охлаждения имеют остаточный рост. При повторных нагревах и охлаждениях кислая футеровка имеет в большинстве случаев большую склонность к разрушению (полиморфные превращения, так как в спекшихся слоях футеровки обнаруживаются все модификации кварца) по сравнению с футеровкой, изготовленной из 35–40 % электроплавленного корунда, 60–65 % дистен-силлиманита и 1,0–1,5 % борной кислоты [5]. Для снижения шлакообразования и количества неметаллических включений в расплаве лучше применять глиноземистую футеровку, так как она имеет огнеупорность до 1800 °С. Большие природные запасы глинозема позволяют говорить о перспективности применения глиноземистой футеровки для индукционных печей, что позволяет устранить образование настыви, шлакоприлипание и снизить количество неметаллических включений в расплаве.

Рентгенограммы образцов настыви и футеровки из отдельных зон тигля после 80 плавов чугуна, выполненных на 25-т индукционной печи LFD-25 ОАО «Петрозаводскмаш», снимали на автоматическом рентгеновском дифрактометре ARLX' TRA. Количественный анализ компонентов этих образцов и образцов шлака определяли на рентенофлюоресцентном спектрометре «ARL

Advant' X». Кампания печи была остановлена не из-за износа футеровки, а из-за образования настыва и зарастания тигля шлаком. При обычных условиях ведения плавки расход футеровки из финского кварцита составлял около 3 кг/т выплавляемого металла и смену футеровки выполняли не менее чем через 3 мес службы.

Были выполнены также термографические исследования применяемого карбюризатора УМ-3 и кварцитной футеровочной массы. При увеличении периода службы футеровки изменяется ее минеральный состав, снижается содержание кварца, увеличивается количество аморфной фазы, кварцевые зерна покрываются силикатным расплавом. Продукты спекшейся глины, попадающие в печь с возвратом бракованных отливок и продуктов разложения карбюризатора (УМ-3), в котором кроме углерода содержатся слюда, пирит, оксиды железа, входящие при плавке чугуна в состав шлакообразующих компонентов, способствуют образованию настыва и шлака. Было принято решение о необходимости замены или улучшения качества карбюризатора УМ-3 для получения качественного металла, снижения шлакообразования и зарастания тигля шлаком при содержании в шихте большого количества стального лома. На процесс шлакообразования влияют не только вещественный состав карбюризатора, но и предварительный подогрев шихты, выполняемый на ряде отечественных и зарубежных предприятий вне плавильной печи, газообразные и неметаллические включения в расплаве металла и шлака, а также применение компонентов, снижающих вязкость шлака и своевременное его удаление.

Образцы из образовавшейся настыва (рис. 1) были подвергнуты рентгенофазовому анализу (рис. 2). Составляющие настыва — корунд, магнезиоферрит, карбиды железа и кремния, как высокоогнеупорные материалы, при плавке чугуна не расплавляются и остаются на стенках тигля, создавая настыв. Под действием высоких температур футеровка тигля приобретает зональное строение (рис. 3). Контактирующая с металлом и шлаком зона футеровки имеет оплавленную поверхность с различным количеством пор и раковин, что увеличивает поверхность взаимодействия футеровки с расплавом и шлаком. Данные рентгенофазового анализа образцов из контактной зоны футеровки (рис. 4) указывают на наличие в ней кристобалита, тридимита, аморфной фазы и корунда, а также силикатов железа, магния и марганца.

По результатам рентгенофазового анализа в контактной зоне отмечается взаимодействие оксидов железа, марганца, алюминия, магния, а

также углерода, входящего в состав расплава и карбюризатора УМ-3, с кислой футеровкой индукционной печи в процессе ее службы. Рабочая зона, окрашенная в темный цвет (см. рис. 3), наиболее плотная и прочная по сравнению с переход-



Рис. 1. Образование настыва в 25-т индукционной печи

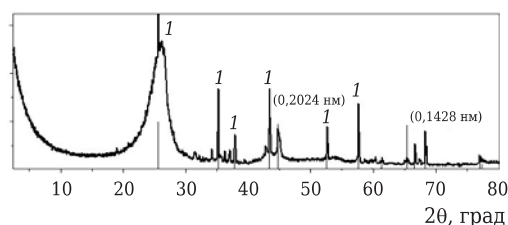


Рис. 2. Дифрактограмма образца настыва на контакте с металлом и шлаком (горячий край): 1 — корунд; 0,2024 нм и 0,1428 нм — линии железа; присутствует аморфная фаза



Рис. 3. Фрагмент футеровки 25-т индукционной печи: 1 — рабочая зона; 2 — переходная зона; 3 — наименее измененная зона

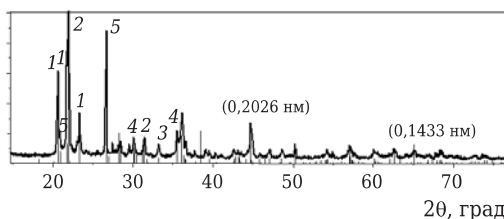


Рис. 4. Дифрактограмма образца настыли (холодный край, на границе с рабочим слоем футеровки 2–80°): 1 — тридимит; 2 — кристобалит; 3 — энстатит; 4 — магнетит; 5 — кварц; 0,2026, 0,1433 нм — линии железа

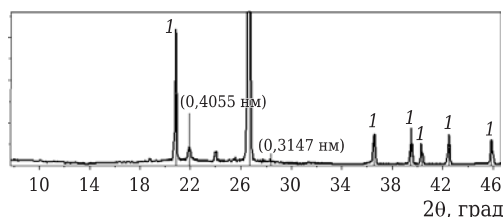


Рис. 5. Дифрактограмма образца от горячего края переходной зоны: 1 — кварц; 00-004-0379, 0,4055 и 0,3147 нм — линии кристобалита. Кроме того, присутствует аморфная фаза (от 14 до 30 град)

ной зоной, у которой наблюдаются меньшее спекание зерен и более высокая пористость. Из результатов рентгенофазового анализа образцов из этой зоны можно сделать вывод о том, что ее основной фазой является кварц; присутствуют кристобалит и в незначительном количестве тридимит, а также аморфная фаза (рис. 5). Внешний слой футеровки, прилегающий к индуктору (см. рис. 3), состоит из отдельных неспеченных зерен материала и служит теплоизоляционным слоем тигля.

Смачиваемость футеровки жидким металлом увеличивается, если в металле присутствует кислород. Кислородсодержащий металл может реагировать с кварцем футеровки, вследствие чего оксиды железа переходят в рабочий слой футеровки. В этом случае происходит реакция между жидкой и твердой фазами. Если в расплаве металла присутствует марганец, то он окисляется быстрее железа из-за большего сродства к кислороду. Кварц, входящий в состав твердой фазы футеровки, смачивается оксидом марганца, находящимся в расплаве, реагирует с ней, образуя более легкоплавкую фазу, содержащую силикаты марганца.

Шлаки образуются при окислении вышеприведенных компонентов металлической шихты и от оплавления тигля. Количество шлака и его химический состав связаны с выбором состава металлической шихты (окисленная, легковесная, присутствие масел, свинца и других вредных компонентов), проведением плавки (холодный, горячий режим), степенью перегрева металла при

проведении термовременной обработки, раскисления, легирования и модифицирования.

Выше 1400 °С проходят реакции восстановления кремния из футеровки под воздействием углерода карбюризатора УМ-3 или входящего в состав расплава, а также при низкой концентрации кремния в расплаве и высокой концентрации марганца при добавке его в печь; кремний восстанавливается из кремнезема футеровки по реакциям $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$, $\text{SiO}_2 + 2\text{CO} = \text{Si} + 2\text{CO}_2$, $\text{SiO}_2 + 2\text{Fe} = \text{Si} + 2\text{FeO}$, $2\text{Mn} + \text{SiO}_2 = 2\text{MnO} + \text{Si}$ и переходит в расплав.

С повышением температуры расплава равновесие реакций сдвигается вправо и количество шлака в печи увеличивается, прежде всего за счет образования силикатов железа и марганца и разъедания футеровки. Химический анализ отдельных зон футеровки показал, что Al_2O_3 , FeO , MnO , MgO и TiO_2 группируются преимущественно в контактной с расплавом металла и шлака зоне. Кварц кислой футеровки образует с оксидом железа наиболее легкоплавкие смеси.

Влага в шихте приводит к окислению ее компонентов, а при высоких температурах влага разлагается на водород и кислород. При нагреве происходит также испарение влаги с поиском наиболее доступных путей проникновения пара и продуктов разложения влаги через жидкий металл и футеровку, поэтому плотный рабочий слой футеровки должен препятствовать проникновению компонентов плавки внутрь тигля и пропитке его стенок реагентами плавки.

Процесс взаимодействия огнеупоров со шлаком включает пропитку, смачивание и растекание, растворение, химические реакции. На разъедание огнеупоров шлаками значительно влияет пористость связки огнеупорного материала. Связка растворяется проходящим по порам шлаком. Крупные зерна огнеупора вымываются за счет эрозии при электромагнитном перемешивании металла и шлака в печи. Оксиды железа, марганца, магния и других компонентов взаимодействуют с кремнеземом футеровки и образуют сложные, менее огнеупорные, чем сам кварцит, соединения (силикаты). Поэтому стенки футеровки тигля оплавляются, образуя на горячей поверхности футеровки наплывы, которые при загрузке холодной шихты способствуют образованию настыли и зарастанию печи шлаком. Частично включения шлака стекают вниз по стенкам тигля или смываются в расплавленный металл.

Химическое воздействие на футеровку связано с вязкостью шлака, температурой и составом металла и шлака. Шлаки образуются в процессе плавки металла, соприкасаясь с футеровкой, вступают с ней в химическое взаимодействие. При

Изменение состава шлака при перегреве

Температура, °С	Количество составляющих шлака, %			
	SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃
1400	73,90	9,07	3,26	3,07
1500	79,78	3,31	1,92	8,24

этом преобладают химические реакции, а процесс определяется скоростью диффузии и химического взаимодействия. Разъедание стенки тигля тем меньше, чем ближе шлак по химическому составу к футеровочному материалу. С повышением температуры состав шлака изменяется (см. таблицу).

Химический износ футеровки требует дополнительного изучения, так как его интенсивность зависит от активности восстановления кремния из кремнезема футеровки микропримесями Al, Ca, Na, Pb, Mn и Fe, а также взаимодействия с углеродом карбюризатора. На увеличение объема и изменение состава шлака влияет температура расплава. Известно, что со снижением плотности и увеличением пористости футеровки проникновение шлака в огнеупор резко возрастает, в то же время проникновение шлака в огнеупор резко снижается с увеличением вязкости шлака и уменьшением размера пор футеровки.

При проведении плавки следует уделять внимание вязкости шлака. При высокой вязкости ее необходимо снижать введением плавикового шпата, применять восстановительные смеси, содержащие шлак карбида кремния, силикокальций взамен ферросилиция, использовать дополнительную часть карбюризатора для перевода закисного и окисного железа в металл, уменьшая количество шлака и регулируя его вязкость.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

- настель состоит из кремнезема футеровки, корунда, карбидов железа и кремния, энстатита, оксидов железа и их силикатов, карбюризатора и металла;

- наиболее вредное влияние на процесс образования настели и шлакообразования оказывают глинозем и оксиды щелочных металлов. Глинозем, попадающий в расплав металла и шлака с шихтой, вызывает образование второго внутреннего огнеупорного тигля. Оксиды щелочных металлов повышают количество шлака и снижают огнеупорность футеровки, способствуя получению легкоплавких соединений;

- взаимодействие расплава и шлака с футеровкой тигля в печах промышленной частоты усиливается от интенсивного перемешивания расплава, увеличения контактной поверхности реагентов, вязкости расплава и шлака, эрозионного воздействия движущихся взвешенных в расплаве абразивных частиц. Поры и трещины на контактной поверхности футеровки способствуют разъеданию тигля при движении расплава за счет кавитационного характера воздействия;

- образованию настели и шлака при плавке чугуна способствуют попадание с шихтой в печь свинца и его соединений, ржавчины и влаги, других вредных примесей, газообразующих компонентов, масла, эмульсии, попадающих в печь со стружкой, а также несвоевременное удаление шлака с поверхности расплава и стенок тигля, отсутствие подогрева шихты вне плавильной печи;

- скорость и глубина проникновения расплавленного металла и шлака, растворяющего в процессе пропитки кремнезем футеровки, зависит от пористости и вещественного состава огнеупора, выдержки жидкого металла и шлака и от числа теплосмен с охлаждением футеровки ниже 600 °С. Наличие настели затрудняет обслуживание печи, а порой приводит к преждевременному окончанию кампании.

Библиографический список

1. **Шумихин, В. С.** Синтетический чугун / В. С. Шумихин, П. П. Лузан, М. В. Жельнис. — Киев : Наукова думка, 1971. — 156 с.
2. **Завёрткин, А. С.** Исследование факторов стойкости кислой набивной футеровки индукционных печей при плавке чугуна : дис. ... канд. техн. наук / Завёрткин Александр Сергеевич. 1972. — 29 с.
3. **Кайбичева, М. Н.** Футеровка индукционных печей в ФРГ и других капиталистических странах / М. Н. Кайбичева // Огнеупоры. — 1970. — № 3. — С. 52.
4. **Завёрткин, А. С.** Исследования по выбору связующего и зернового состава кварцитов масс для индукционных печей. Минералогические перспективы : материалы международного минералогического семинара 17–20 мая 2011. — Сыктывкар : Геопринт, 2011. — С. 315, 316.
5. **Плавка** синтетического чугуна в индукционных печах и ее технология на каунасском литейном заводе «Центролит» ; под ред. Н. Г. Гиршовича. — Вильнюс : Минтис, 1974. — 296 с. ■

Получено 10.04.12
© А. С. Завёрткин, 2013 г.

Н. А. Трошенков¹, А. А. Соколов², Б. Н. Григорьев³, А. В. Лиходиевский³

¹ ПАО «Запорожжогнеупор», г. Запорожье, Украина

² Заполярный филиал ОАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

³ ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

УДК 666.762.3.017:620.178.16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТИ И ШЛАКОМЕТАЛЛОУСТОЙЧИВОСТИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ И ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Приведены результаты лабораторных исследований, касающихся возможности применения периклазоуглеродистых огнеупоров в шлаковом поясе дуговой электропечи РНБ 5500 ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» для получения металлического никеля. Установлено, что периклазоуглеродистые огнеупоры обладают большей стойкостью как к расплавам шлака, так и к расплавам никеля и шлака, чем хромитопериклазовые.

Ключевые слова: шлакоустойчивость, шлакометаллоустойчивость, дуговая электропечь, шлаковый пояс, периклазоуглеродистые огнеупоры, хромитопериклазовые огнеупоры, тигельный метод.

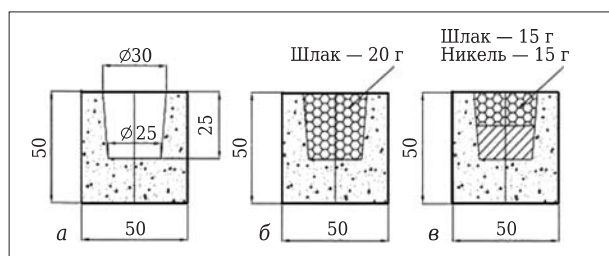


Рис. 1. Разрез тиглей для испытаний на шлакоустойчивость и шлакометаллоустойчивость (а–в)

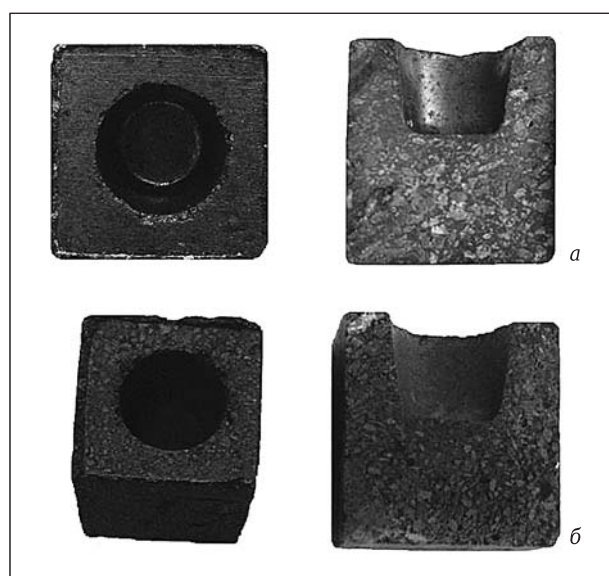


Рис. 2. Исходный тигель из огнеупоров ПУ-9 (а) и ХПТУ (б) и его разрез

Практика эксплуатации металлургических плавильных агрегатов показывает, что для эффективного использования футеровки и повышения рентабельности выплавки металла необходима сбалансированная кладка различных зон футеровки печи, учитывающая специфические для каждого участка металлургического агрегата условия его эксплуатации [1]. Для улучшения антиэрозионных свойств, а также повышения антиокисляемости футеровки печи в наиболее ответственных ее зонах все чаще применяются периклазоуглеродистые изделия. Необходимые эксплуатационные свойства периклазоуглеродистых огнеупоров обеспечиваются их составом и структурой, высокой термостойкостью, устойчивостью к воздействию шлакометаллического расплава [2, 3].

Для определения возможности использования периклазоуглеродистых огнеупоров марки ПУ-9 производства ПАО «Запорожжогнеупор» в шлаковом поясе печи РНБ 5500 ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» взамен применяемых в настоящее время хромитопериклазовых огнеупоров марки ХПТУ в лабораторных условиях было проведено исследование их шлакоустойчивости и шлакометаллоустойчивости. В Центре научно-технического развития ПАО «Запорожжогнеупор» были изготовлены тигли (рис. 1) из огнеупоров ПУ-9 (рис. 2, а) и ХПТУ (рис. 2, б) с соблюдением технологических параметров производства этой продукции. Для определения шлакоустойчивости в лунку тиглей помещали 20 г шлака (измельченного до зерен размером <1,0 мм), взятого из элек-

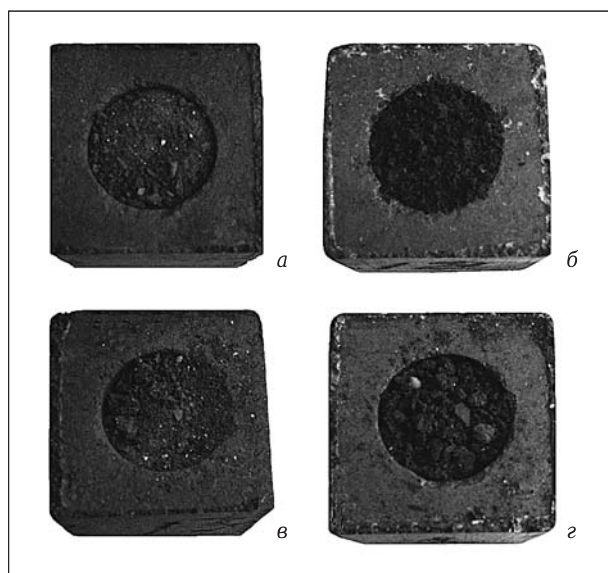


Рис. 3. Тигли со шлаком (а, б) и со шлаком и никелем (в, з) до испытаний: а, в — тигли из огнеупора ХПТУ; б, з — тигли из огнеупора ПУ-9

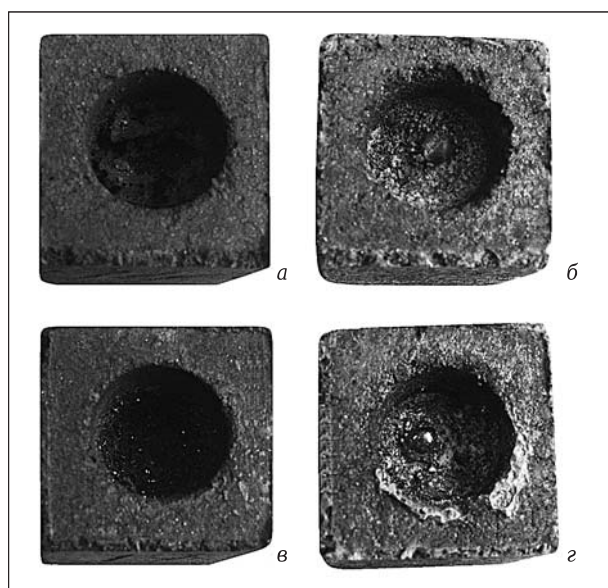


Рис. 4. Тигли из огнеупоров ХПТУ (а, в) и ПУ-9 (б, з) со шлаком после 12-ч выдержки в электродуговой печи РНБ 5500 при 1500 (а, б) и 1600 °С (в, з)

тродуговой печи РНБ 5500 3Ф ОАО «ГМК «Норильский никель» (см. рис. 1, б, рис. 3, а, б). Толщина стенки тигля для предотвращения его полной коррозии шлаком не менее 10 мм. Для определения шлакометаллоустойчивости в лунку тиглей помещали 15 г шлака и 15 г никеля из электродуговой печи РНБ 5500 (см. рис. 1, в, рис. 3, в, з). Все тигли закрывали крышкой из соответствующего огнеупорного материала.

Испытуемые образцы строго горизонтально ставили в лабораторную печь и нагревали со ско-

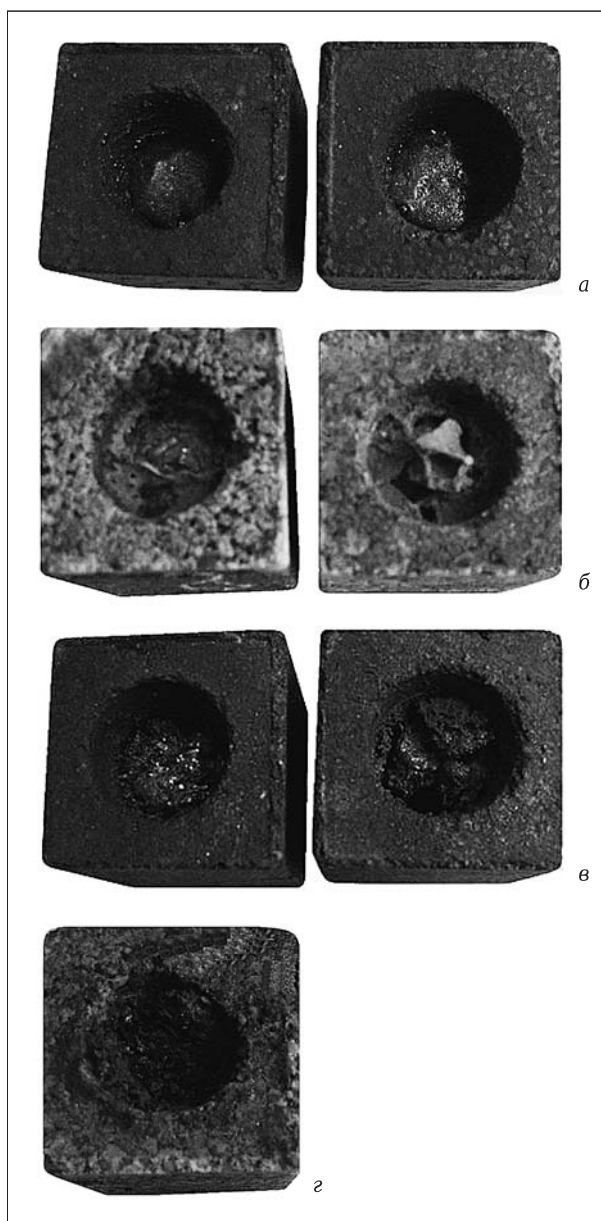


Рис. 5. Тигли из огнеупоров ХПТУ (а, в) и ПУ-9 (б, з) со шлаком и никелем после 12-ч выдержки в электродуговой печи РНБ 5500 при 1500 (а, б) и 1600 °С (в, з)

ростью 200–250 °С/ч до 1500 и 1600 °С (на заключительном этапе обжига делали 12-ч выдержку). Затем печь охлаждали, а образцы, извлеченные из печи, распиливали алмазным инструментом через центр отверстия. На распиленную поверхность накладывали прозрачную бумагу, на которой зарисовывали площадь, пропитанную шлаком, и площадь, разъеденную шлаком. Планиметром измеряли площадь отверстия до испытания, площадь, разъеденную шлаком, и площадь, пропитанную шлаком; при этом отмечали характер разъедания.

Тигли после испытаний на шлакоустойчивость при 1500 и 1600 °С показаны на рис. 4, на

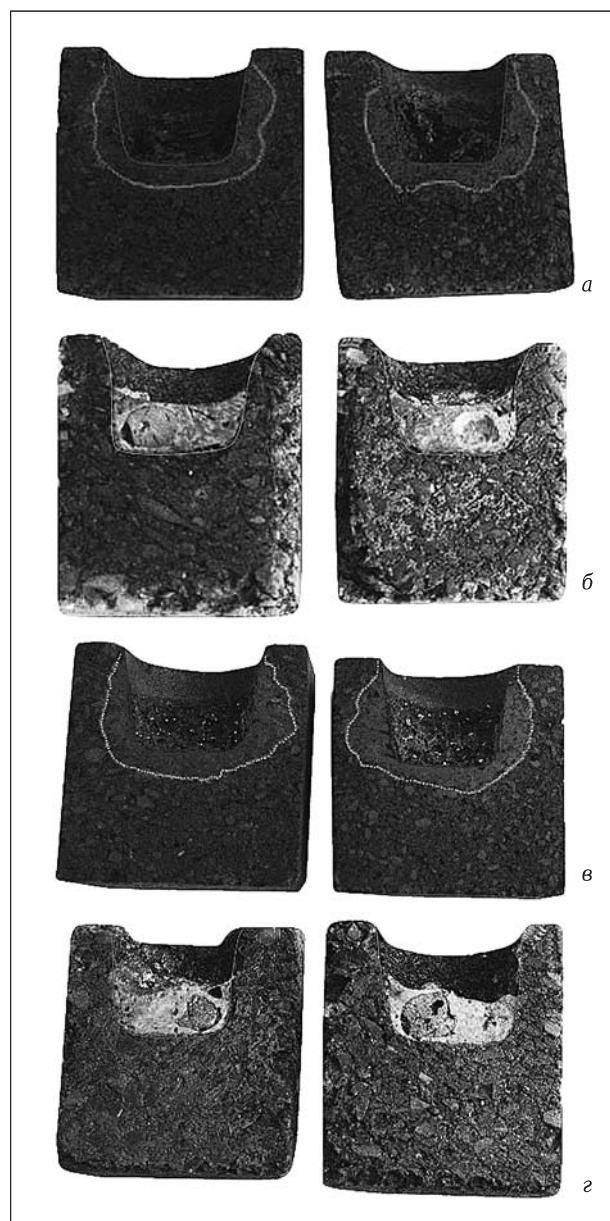


Рис. 6. Разрез тиглей из огнеупоров ХПТУ (а, в) и ПУ-9 (б, з) со шлаком после 12-ч выдержки в электродуговой печи РНБ 5500 при 1500 (а, б) и 1600 °С (в, з)

шлакометаллоустойчивость — соответственно на рис. 5. При визуальном осмотре разреза тиглей со шлаком после 12-ч выдержки при 1500 °С в электропечи РНБ 5500 наблюдаются частичное проникновение шлака в огнеупор ХПТУ (рис. 6, а) и полное отсутствие проникновения шлака в огнеупор ПУ-9 (рис. 6, б). После испытаний при 1600 °С наблюдаются полное впитывание шлака в огнеупор ХПТУ с расширением реакционной зоны (рис. 6, в) и отсутствие проникновения шлака в огнеупор ПУ-9 (рис. 6, з).

Тигли из огнеупора ХПТУ со шлаком и никелем после испытания при 1500 °С показывают частичное впитывание шлака (рис. 7, а) и отсутствие

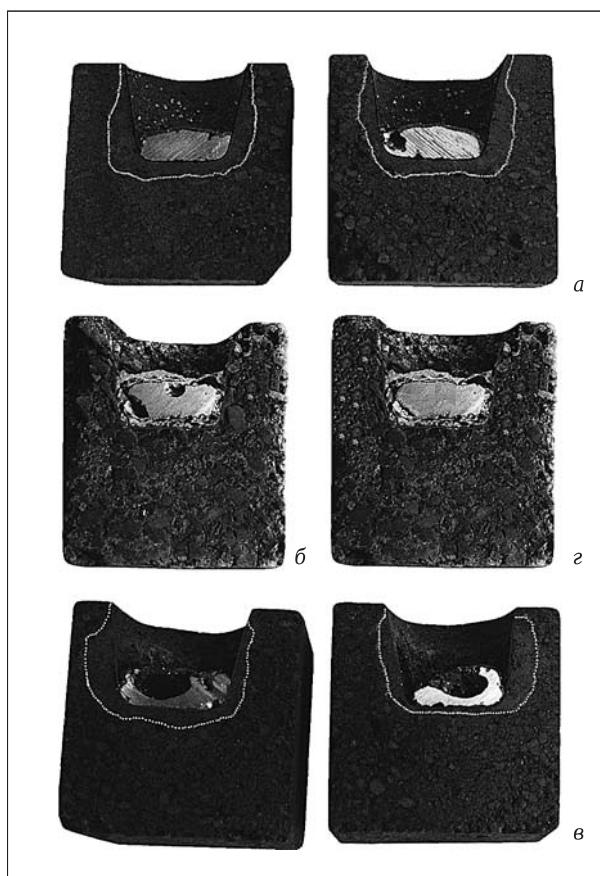


Рис. 7. Разрез тиглей из огнеупоров ХПТУ (а, в) и ПУ-9 (б, з) со шлаком и никелем после 12-ч выдержки в электродуговой печи РНБ 5500 при 1500 (а, б) и 1600 °С (в, з)

проникновения никеля в огнеупор. В огнеупоре ПУ-9 наблюдается отсутствие проникновения шлака и никеля (рис. 7, б). После испытаний тиглей из огнеупора ХПТУ на шлакометаллоустойчивость при 1600 °С видно, что повышение температуры от 1500 до 1600 °С приводит к полному впитыванию шлака (рис. 7, в), а проникновение никеля в огнеупор отсутствует. Проникновения шлака и никеля в тигель из огнеупора ПУ-9 также не наблюдается (рис. 7, з).

Следует отметить, что при проведении испытаний потерь массы как тиглей со шлаком, так и тиглей со шлаком и никелем, изготовленных из огнеупоров ХПТУ и ПУ-9, не наблюдалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных лабораторных испытаний и полученных результатов можно сделать следующие выводы. Хромитопериклазовые огнеупоры ХПТУ обладают хорошей стойкостью к расплаву металлического никеля и низкой стойкостью к расплавам шлака электропечи РНБ 5500. Периклазоуглеродистые огнеупоры ПУ-9 показывают повышенную стойкость как к расплавам шлака, так и к расплавам шлака и никеля. Целе-

сообразно проведение испытаний опытной партии огнеупоров ПУ-9 в футеровке шлакового пояса электродуговой печи РНБ 5500 для определения их стойкости в условиях эксплуатации.

Библиографический список

1. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок. В двух кн. Кн. 2. Служба огнеупоров : справочник. — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. — 655 с.
2. **Федосеев, В. П.** Опыт использования периклазоуглеродистых изделий в футеровке сталеразливочных ковшей : тезисы докладов на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (15–16 апреля

2004 г., Москва) / В. П. Федосеев, А. Н. Пыриков, А. Н. Горностаев // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 92.

3. **Малышев, И. П.** Шлакоустойчивость и шлакометаллоустойчивость хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупорных изделий : тезисы докладов на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (22–23 апреля 2010 г., Москва) / И. П. Малышев, Н. А. Трошенков, А. А. Соколов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 16. ■

Получено 02.10.12

© Н. А. Трошенков, А. А. Соколов, Б. Н. Григорьев, А. В. Лиходиевский, 2013 г.

С. В. Кутузов¹, К. Т. Н. Г. Н. Васильченко², Т. В. Чирка², Д. Т. Н. Е. Н. Панов²

¹ ПАО «Укрграфит», г. Запорожье, Украина

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

УДК 662.741.3.017:536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведен анализ существующих данных по теплопроводности углеродных материалов и методов их исследования. Разработана установка для измерения теплопроводности сыпучих углеродных материалов гранулометрического состава от 0 до 10 мм в диапазоне 100–1000 °С. Получены данные по теплопроводности однокомпонентной шихты различных вещественного и фракционного составов.

Ключевые слова: теплопроводность, углеродные материалы, коксовая мелочь, обратная однокомпонентная шихта, установка для определения теплопроводности углеродных материалов.

Цель работы — разработка и изготовление установки для определения теплопроводности сыпучих материалов, исследование углеродного дисперсного материала фракции от 0 до 10 мм в диапазоне 100–1000 °С.

Для проведения технологических процессов промышленные объекты нуждаются в высокотемпературных теплоизоляционных материалах, которые испытывают значительные давления и температурные напряжения в процессе службы и должны быть стойкими к термическим и механическим нагрузкам. Наибольший интерес представляет каменноугольный кокс, который широко используется. Мелкий каменноугольный кокс фракции мельче 10 мм (коксовая мелочь) используется в качестве пересыпочно-теплоизоляционного материала в печах обжига и графитации электродного производства [1]. Теплофизические свойства и гранулометрический состав теплоизоляционных и пересыпочных материалов существенно влияют на процесс графитации заготовок

и равномерность распределения температуры в печах.

Качество графитированных электродных изделий связывают со свойствами теплоизоляционных материалов [2], предъявляя к ним такие требования, как высокое электросопротивление, низкая теплопроводность и достаточная пористость. Равномерность температурного поля по сечению печи можно достичь за счет уменьшения теплопроводности теплоизоляционного материала. Использование оптимальных теплоизоляционной шихты и пересыпки может уменьшить удельные энергетические затраты на 6 % (на 300 кВт·ч/т).

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

В литературе приведено достаточно сведений по теплофизическим свойствам углеродных материалов. Тем не менее анализ показал наличие описания лишь общего характера кривых теплопроводности углеродных материалов в зависимости от температуры и гранулометрического состава. В изучение теплофизических свойств уг-

леродных материалов, в частности каменноугольного кокса, значительный вклад сделал А. А. Агроскин. В его работе [3] приведена теплопроводность углеродных засыпок, которые применяют при обжиге электродных изделий. Засыпки представляют собой измельченный литейный и графитированный кокс, а также оборотную засыпку, которая получается в результате многократного использования графитированного кокса. Эти материалы содержат фракцию 0–2 мм и имеют насыпную плотность, которая для литейного кокса составляет 672, для графитированного 560, для оборотной засыпки 606 кг/м³. Теплопроводность всех исследуемых засыпок практически линейно возрастает с повышением температуры. Теплопроводность, определяемая в диапазоне 100–800 °С, для литейного кокса составляет 0,249–0,542, для графитированного 0,321–0,623, для оборотной засыпки 0,246–0,541 Вт/(м·К). Наибольшую теплопроводность имеет графитированный кокс, несмотря на наименьшую насыпную плотность. Приведено влияние гранулометрического состава на теплопроводность засыпок из литейного и графитированного кокса. Автор разделяет материал на классы крупности, мм: 0–0,5, 0,5–1, 1–2, 2–3, 3–4, 4–5, 5–6 и 6–8. Результаты исследований приведены в диапазоне 100–600 °С и характеризуются общей тенденцией роста теплопроводности с ростом размера зерен во всем интервале температур. Например, теплопроводность графитированного кокса фракции 0–8 мм при 600 °С возрастает от 0,58 до 1,34 Вт/(м·К).

А. И. Лутков [4] приводит данные по теплопроводности зернистых углеродных материалов — графитированного литейного кокса, коксовой мелочи. Опыты были проведены в среде аргона и в вакууме. Графитированный литейный кокс фракции от 5 до 15 мм с насыпной плотностью 480 кг/м³ в диапазоне 400–1100 К имеет теплопроводность 0,25–0,94 в вакууме и 0,38–1,11 Вт/(м·К) в среде аргона. Для коксовой мелочи фракции от 5 до 15 мм с насыпной плотностью 450 кг/м³ в диапазоне 400–900 К теплопроводность составляет 0,15–0,87 в вакууме и 0,20–0,96 Вт/(м·К) в среде аргона. Коксовая мелочь фракции 0–5 мм с насыпной плотностью 785 кг/м³ при изменении температуры от 400 до 900 К характеризуется возрастающей теплопроводностью от 0,10 до 0,43 в вакууме и от 0,21 до 0,59 Вт/(м·К) в среде аргона.

Д. М. Кузнецов [5] рассматривает металлургический кокс фракции от 0 до 4 мм и приводит значения теплопроводности 0,269–2,266 Вт/(м·К) для диапазона от 300 до 1600 °С.

В. Ю. Знамеровский [6], разрабатывая математическую модель промышленного процесса

графитации, применил данные по теплопроводности пересыпки и теплоизоляции на основе металлургического кокса. Приведенная автором теплопроводность металлургического кокса фракции 10–25 мм в диапазоне 0–3000 °С составляет 0,7–16,8 Вт/(м·К), а теплопроводность коксовой мелочи с размерами частиц 0–10 мм для того же температурного диапазона 0,5–13,5 Вт/(м·К).

Широкий диапазон изменения теплопроводности кокса в зависимости от его вида, гранулометрического состава и температуры не позволяет использовать имеющиеся литературные данные для расчетов тепловых полей печей графитации. Необходимы создание установки и детальное исследование теплопроводности углеродных материалов в диапазоне 100–1000 °С в зависимости от размера их частиц (0–10 мм).

Анализируя литературные источники по методам исследования теплопроводности, можно выделить стационарные и нестационарные методы. Несмотря на преимущества нестационарных методов (меньшая продолжительность опытов, комплексное измерение теплофизических параметров) они имеют недостатки, которые заключаются в том, что теория этих методов допускает слабую зависимость теплофизических характеристик от температуры [7], а установки, которые реализуют эти методы, довольно инерционные и требуют для осуществления измерений больших градиентов температуры в исследуемом образце. С учетом точности, надежности и простоты стационарных методов был выбран метод коаксиальных цилиндров, который хотя и требует значительных затрат времени на измерения, но является более удобным в реализации. Метод цилиндра позволяет уменьшить погрешность, связанную с боковым теплообменом образцов, и при сравнительно небольшой мощности нагревателя достичь температур 100–1000 °С; при этом тепловой поток определяется непосредственно по мощности центрального электрического нагревателя. Расчет теплопроводности методом коаксиальных цилиндров осуществляется численным решением обратной задачи теплопроводности и характеризуется высокой точностью.

Среди описанных в литературе установок, которые позволяют реализовать метод коаксиальных цилиндров с требуемыми техническими характеристиками, наиболее близкой по сути является установка, разработанная М. Б. Варгафтиком и Е. В. Смирновой [8]. Для нагрева измерительной ячейки до необходимой температуры используется фоновый нагреватель. Недостаток этой установки заключается в том, что она не мо-

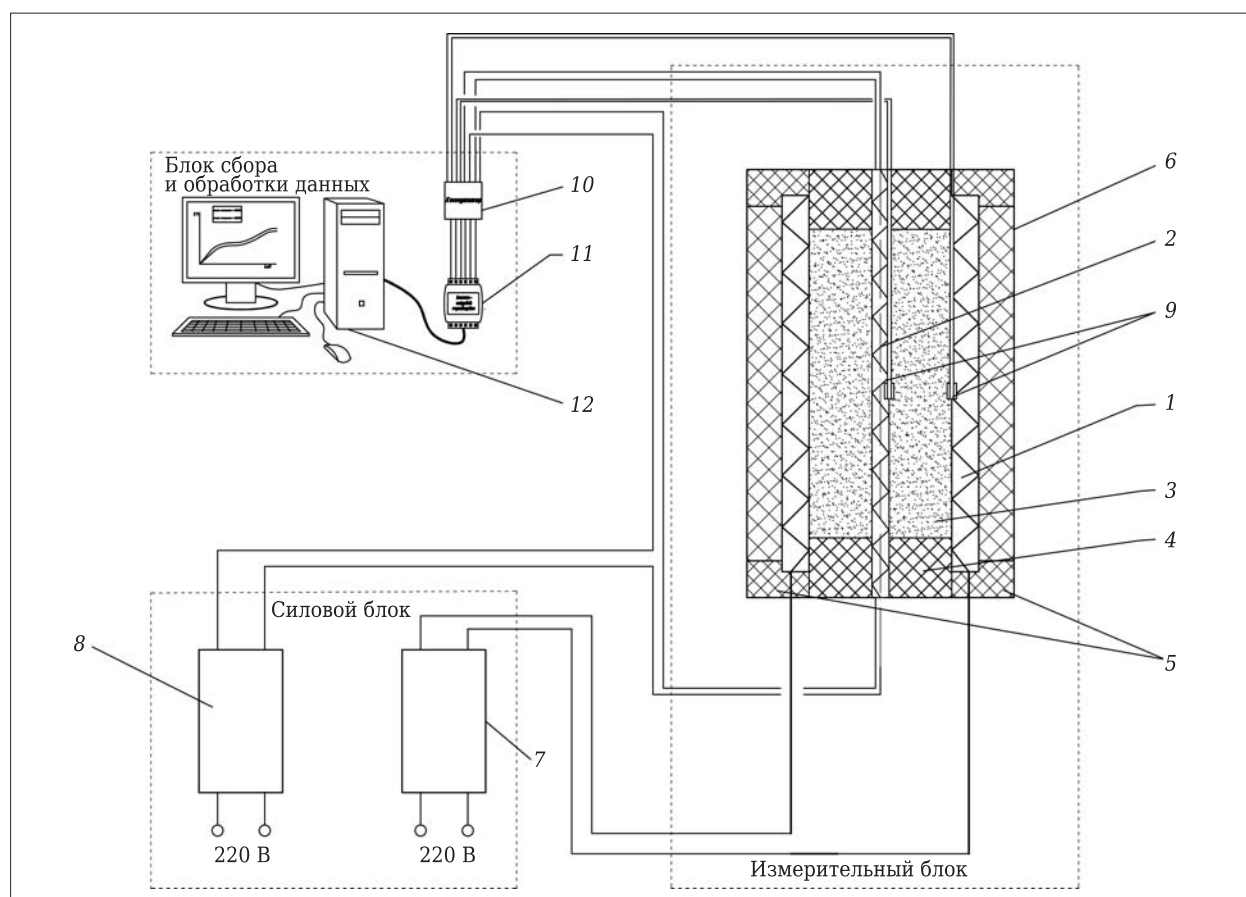


Рис. 1. Схема установки измерения теплопроводности углеродных материалов

жет быть использована для измерения теплопроводности сыпучих материалов, а размещение фонового нагревателя не позволяет производить измерения при высоких температурах.

СХЕМА РАЗРАБОТАННОЙ УСТАНОВКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Установка должна отвечать следующим условиям: рабочий диапазон температур от 100 до 1000 °С; максимальный размер гранулометрической фракции 15 мм; полная (суммарная) относительная погрешность результатов измерений не более 16 %.

Основу установки составляет форма исследуемого материала — цилиндрический слой с нагревателем по оси цилиндра. Обработка результатов измерений существенным образом упрощается, если тепловой поток, создаваемый нагревателем, распространяется только в радиальном направлении. В этом случае в цилиндрических координатах можно рассматривать одномерный тепловой поток. Реализованный стационарный метод коаксиальных цилиндров характеризуется непосредственным определением теплового потока по мощности электрического нагревателя и позволя-

ет рассчитать значение теплопроводности λ , Вт/(м·К), по формуле

$$\lambda = \frac{q_l}{\Delta t} \cdot \frac{\ln(d_2 / d_1)}{2\pi},$$

где q_l — линейная плотность теплового потока, т. е. тепловой поток, отнесенный к единице длины, Вт/(м·К); Δt — разность температур в слое, вызванная включением основного нагревателя, °С; d_2 и d_1 — соответственно внешний и внутренний диаметры слоя исследуемого материала, м.

Линейная плотность теплового потока определяется по формуле

$$q_l = \frac{UI}{l},$$

где U — разность потенциалов на изотермическом участке основного нагревателя, В; I — электрический ток, который проходит через основной нагреватель, А; l — длина изотермического участка нагревателя, м.

Установку для измерения теплопроводности (рис. 1) можно условно разделить на три части: измерительный блок, силовой блок, блок сбора и обработки данных. Измерительный блок представляет собой конструкцию из нагревательного

узла и теплоизоляции. Нагревательный узел состоит из фоновых нагревателей 1, изготовленного из спирали высокого электрического сопротивления, и основного карбидкремниевого нагревателя 2, размещенных концентрично и образующих кольцевой зазор, в котором располагают образец исследуемого материала 3. При этом образец имеет соотношение высоты к внешнему диаметру не менее 3:1. На торцах исследуемого образца установлены муллитокремнеземистые пробки 4 с осевыми отверстиями для основного нагревателя, которые плотно закрывают измерительную ячейку, снижая неравномерность температурного поля по ее высоте. Муллитокремнеземистые пробки 4 и фасонные плиты 5, которые зажимают фоновый нагреватель 1 с торцов, служат для уменьшения тепловых потерь в осевом направлении, а теплоизоляционный слой огнеупорной ваты 6, расположенный с внешней стороны фоновых нагревателей 1, — для уменьшения тепловых потерь в радиальном направлении.

Достижение необходимого температурного режима осуществляется с помощью фоновых 1 и основных 2 нагревателей. Регулирование мощности нагревателей выполняется силовым блоком, который включает регуляторы напряжения 7 и 8 для питания соответственно фоновых 1 и основных 2 нагревателей. Сигналы с хромель-алюмелевых термопар 9, расположенных внутри измерительной ячейки, поступают на блок сбора и обработки данных, который состоит из коммутирующего устройства 10, аналого-цифрового преобразователя 11 и блока обработки и регистрации данных (ПК) 12. Этим же блоком измеряют напряжение и силу электрического тока основного нагревателя.

Расчет погрешности измерения

Для разработанной установки была рассчитана относительная систематическая погрешность, включающая методические и приборные погрешности.

Относительные методические погрешности для разработанной установки (с достоверностью $W = 0,68$): неоднородность температурного поля по высоте $\delta_1^{\text{метод}}(\lambda) = 2,99\%$, неконцентричность нагревателей $\delta_2^{\text{метод}}(\lambda) = 1,12\%$. Суммарная относительная систематическая методическая погрешность измерения теплопроводности составляет

$$\delta_{\text{метод}}(\lambda) = \sqrt{(\delta_1^{\text{метод}}(\lambda))^2 + (\delta_2^{\text{метод}}(\lambda))^2} = 3,19\%.$$

Относительные приборные погрешности: измерение напряжения (э. д. с.) $\delta_{\text{пр}}(U) = 0,133\%$, измерение электрического тока основного нагревателя $\delta_{\text{пр}}(I) = 0,083\%$, измерение размеров $\delta_{\text{пр}}(L) = 0,09\%$,

измерение температуры $\delta_{\text{пр}}(\Delta t) = 4,06\%$, соотношение диаметров исследуемого образца $\delta_{\text{пр}}(d_{\text{вн}} / d_{\text{внеш}}) = 0,52\%$. Суммарная приборная систематическая погрешность измерения теплопроводности составляет

$$\delta_{\text{пр}}(\lambda) = \sqrt{(\delta_{\text{пр}}(U))^2 + (\delta_{\text{пр}}(I))^2 + (\delta_{\text{пр}}(L))^2 + (\delta_{\text{пр}}(\Delta t))^2 + (\delta_{\text{пр}}(d_{\text{вн}} / d_{\text{внеш}}))^2} = 4,1\%.$$

Суммарная систематическая погрешность измерения теплопроводности составляет

$$\delta_{\text{сист}}(\lambda) = \sqrt{(\delta_{\text{метод}}(\lambda))^2 + (\delta_{\text{пр}}(\lambda))^2} = 5,19\%.$$

Относительная случайная погрешность, рассчитанная как среднеквадратичная, составляет $\delta_{\text{случ}}(\lambda) = 1,1\%$.

Суммарная относительная погрешность состоит из относительной систематической и случайной погрешностей:

$$\delta_{\text{сум}}(\lambda) = \sqrt{(\delta_{\text{сист}}(\lambda))^2 + (\delta_{\text{случ}}(\lambda))^2} = 5,3\%.$$

Полная относительная погрешность определения теплопроводности не превышает $15,9\%$ для доверительной вероятности $W = 0,997$.

Значение общей погрешности в значительной мере определяется значениями погрешности при измерении температуры и неоднородностью температурного поля по оси.

Наладочные опыты были проведены с использованием шамота средней плотности при температуре от комнатной до 800°C . Для проверки достоверности полученных результатов были проведены независимые измерения теплопроводности одного образца на двух установках: на разработанной установке и на установке Санкт-Петербургского государственного технологического института, которая прошла сертификацию в ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Установки имеют разные принципы работы и конструкцию. Результаты измерений различаются между собой на $7\text{--}12\%$.

Исследование теплопроводности углеродных материалов

Теплопроводность дисперсных углеродных материалов является эффективной характеристикой, которая учитывает как теплопроводность материала и контактную теплопроводность на границах частиц, так и излучение и конвекцию в межзеренном пространстве. Эффективная теплопроводность зависит от размеров частиц, приложенного механического давления и температуры [4]. Для дисперсного материала фракции $0\text{--}10\text{ мм}$ конвекцией в межзеренном пространстве можно пренебречь [9] (при этом погрешность измерения не пре-

вышает 2,5 % при толщине воздушных прослоек 10 мм и перепаде температуры 10–25 °С). Процесс переноса теплоты излучением происходит в межзеренном пространстве, причем доля теплоты, передаваемая излучением, возрастает пропорционально кубу температуры.

В печах графитации в качестве теплоизоляции используют синтетическую теплоизоляционную шихту, в которой присутствует «свежий» и оборотный углеродный материал. Оборотный углеродный материал характеризуется измененными теплофизическими свойствами после высокотемпературной обработки (>2000 °С), при которой происходит частичное упорядочение кристаллической решетки. Теплопроводность углеродных материалов теплоизоляционной шихты влияет на равномерность температурного поля в печи графитации и в конечном счете на качество выпускаемой продукции. Исследование смесей с различным соотношением свежей коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихты фракции от 0 до 10 мм позволяет изучить характер их теплопроводности в диапазоне 200–1000 °С в сравнении с теплопроводностью, используемой в печах графитации синтетической теплоизоляционной шихты. Результаты исследования теплопроводности смесей свежей коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихты с процентными соотношениями соответственно 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 и синтетической шихты показаны на рис. 2.

Как видно из рис. 2, однокомпонентная шихта, состоящая из свежей коксовой мелочи, имеет наилучшие теплоизоляционные свойства до 800 °С. Теплопроводность коксовой мелочи при 250 °С равна 0,4 Вт/(м·К). Оборотная однокомпонентная шихта при той же температуре имеет теплопроводность 0,9 Вт/(м·К). Увеличение доли оборотной однокомпонентной шихты на 25 % увеличивает теплопроводность смеси на 10–20 % (в среднем по всем измерениям на 15 %). При 950 °С теплопроводность коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихты равняется соответственно 1,2 и 2,1 Вт/(м·К).

Значения теплопроводности свежей коксовой мелочи и синтетической теплоизоляционной шихты практически совпадают. Причем для свежей коксовой мелочи до 750 °С характерно более низкое значение эффективной теплопроводности по сравнению с теплопроводностью синтетической теплоизоляционной шихты, а выше 750 °С — наоборот. Это можно объяснить присутствием в шихте значительной доли (50 %) фракции 0–0,5 мм, заполняющей воздушные поры и обеспечивающей при низких температурах передачу теплоты преимущественно за счет теплопровод-

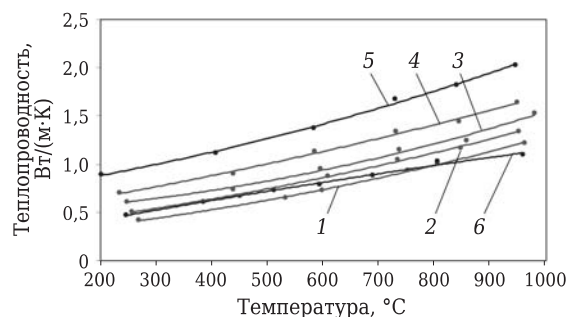


Рис. 2. Теплопроводность однокомпонентной шихты различного состава (1–5) и синтетической шихты (6): 1–5 — соотношение свежий углеродный материал/оборотный соответственно 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100

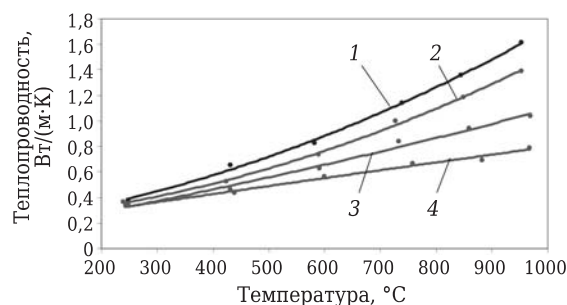


Рис. 3. Теплопроводность однокомпонентной шихты разного фракционного состава: 1–4 — коксовая мелочь фракций 6–8, 4–6, 2–4 и 0–2 мм соответственно

ности. Присутствие в свежей коксовой мелочи 25 % фракции 0–0,5 мм служит причиной появления воздушных пор, которые снижают эффективную теплопроводность материала при низких температурах. С ростом температуры в материале с более пористой структурой возрастает вклад излучения, и теплопроводность свежего кокса выше 750 °С превышает теплопроводность синтетической теплоизоляционной шихты. Что касается материала исследования — оборотной однокомпонентной шихты, то высокое значение ее теплопроводности в значительной мере определяется измененной структурой после высокотемпературной обработки.

Размер частицы — один из факторов, которые влияют на эффективную теплопроводность углеродных материалов. Для исследования была выбрана коксовая мелочь (металлургический кокс) размерами от 0 до 8 мм в диапазоне 200–1000 °С. Результаты исследований показаны на рис. 3. При 250 °С эффективная теплопроводность исследуемых фракций коксовой мелочи незначительно снижается с уменьшением размера гранул. С ростом температуры эффективная теплопроводность коксовой мелочи возрастает и при 950 °С для фракции 6–8 мм она в 2 раза больше, чем для фракции 0–2 мм. Опыты показали, что с ростом размера частиц пористость зернистой системы

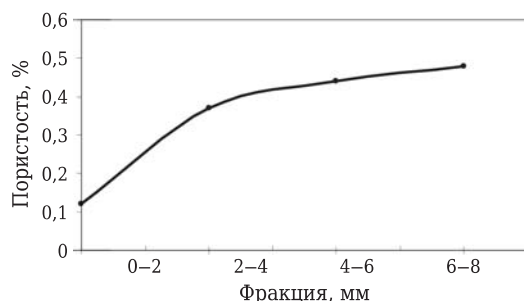


Рис. 4. Пористость однокомпонентной шихты разного фракционного состава

возрастает (рис. 4), т. е. увеличиваются размеры пустот между частицами. Повышение эффективной теплопроводности в зависимости от температуры и размера фракций связано не только с уменьшением контактного сопротивления и увеличением вклада теплопроводности материала частиц, но и с ростом доли теплоты, которая переносится излучением в пустотах между частицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных источников по теплопроводности каменноугольного кокса показал недостаточную систематизацию данных. Использование каменноугольного кокса в промышленных установках требует более детального исследования его теплопроводности в диапазоне 100–1000 °С в зависимости от размеров гранул (0–10 мм). Для измерения теплопроводности сыпучих углеродных материалов была разработана установка, погрешность измерения на которой включает относительную систематическую и относительную случайную погрешности. Полная погрешность измерения теплопроводности не более 16 %. В результате исследований теплопроводности однокомпонентной теплоизоляционной шихты с разным соотношением составных частей (коксовой мелочи и оборотной однокомпонентной шихты) прослеживается прямо пропорциональная зависимость ее от температуры. Полученные кривые показывают увеличение теплопроводности однокомпонентной шихты с ростом доли оборотной однокомпонентной шихты. При 950 °С теплопроводность коксовой мелочи и оборотной однокомпо-

нентной шихты равна соответственно 1,2 и 2,1 Вт/(м·К). Наименьшее значение теплопроводности имеет коксовая мелочь, которая в диапазоне 200–1000 °С увеличивается от 0,4 до 1,25 Вт/(м·К) и имеет теплофизические свойства, близкие к свойствам используемой синтетической теплоизоляционной шихты. При исследовании теплопроводности коксовой мелочи разного фракционного состава (0–2, 2–4, 4–6, 6–8 мм) в диапазоне 200–1000 °С полученные результаты характеризуются возрастающими показателями, причем при 950 °С эффективная теплопроводность коксовой мелочи фракции 6–8 мм в 2 раза выше, чем фракции 0–2 мм.

Библиографический список

1. Чалых, Е. Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий / Е. Ф. Чалых. — М.: Металлургия, 1972. — 432 с.
2. Кутузов, С. В. Підвищення ефективності роботи печей графітації електродних виробів: дис. ... канд. техн. наук: 05.05.13 / С. В. Кутузов // НТУУ «Київський політехнічний інститут». — Київ, 2007. — 196 с.
3. Агроскин, А. А. Теплофизика твердого топлива / А. А. Агроскин, В. Б. Глейбман. — М.: Недра, 1980. — 256 с.
4. Лутков, А. И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов / А. И. Лутков. — М.: Металлургия, 1990. — 176 с.
5. Кузнецов, Д. М. Процесс графитации углеродных материалов. Современные методы исследования: монография / Д. М. Кузнецов, В. П. Фокин. — Новочеркасск: ЮРГТУ, 2001. — 132 с.
6. Разработка математической модели промышленного процесса графитации с целью его оптимизации и усовершенствования: отчет о НИР «ГосНИИЭП», Инв. № 02850062203/Сб. реф. НИР и ОКР, ВНИЦентр. — Серия 17. — 1986. — № 15. — Реферат 61.86.165.
7. Годовский, Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров / Ю. К. Годовский. — М.: Химия, 1976. — 216 с.
8. Цедерберг, Н. В. Теплопроводность газов и жидкостей / Н. В. Цедерберг. — М.: Госэнергоиздат, 1963. — 408 с.
9. Чудновский, А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов / А. Ф. Чудновский. — М.: Физматгиз, 1962. — 456 с. ■

Получено 14.06.12

© С. В. Кутузов, Г. Н. Васильченко, Т. В. Чирка,
Е. Н. Панов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**8th International Conference on
High Temperature Ceramic Matrix Composites**
September 22-26, 2013
Xi'an, Shaanxi, China



Обзорная статья

А. А. Елагин, д. т. н. А. Р. Бекетов, д. т. н. М. В. Баранов, Р. А. Шишкин

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

УДК 661.55.002.2:016

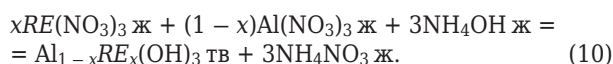
НИТРИД АЛЮМИНИЯ. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ*

Проведено исследование российских и зарубежных источников, опубликованных за последние 20 лет, по способам получения нитрида алюминия. Проанализированы как базовые и относительно простые технологии, так и нестандартные инновационные методики, позволяющие сформировать полную картину по способам получения нитрида алюминия в мире.

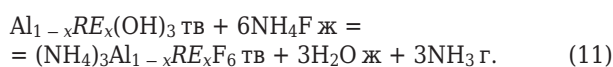
Ключевые слова: нитрид алюминия, карбо- и метанотермическое восстановление, азотирование, монокристаллы AlN, пленки AlN, порошки AlN, метод лазерной абляции, метод СВС, метод сжигания в алундовых контейнерах.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ЛЕГКОЛЕГУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ С АЗОТОМ ИЛИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГАЗАМИ

Порошок AlN, активированный редкоземельными металлами (RE), и способ его получения согласно патенту [44] был разработан для изготовления и улучшения нитридных полупроводников, активированных ионами RE. В качестве добавок к алюминию использовали Dy, Tb, Eu, Tm, Ho, Sm, Er, Nd, Pr, Gd и их комбинации. Желательно использовать добавку, выбранную из Tb, Eu, Tm, Dy и их комбинаций, вследствие наилучших фотолуминесцентных свойств. Предпочтительный метод получения включает несколько стадий. Сначала нитраты алюминия, как и RE, растворяют в деионизированной воде. Требуемое количество гидроксида аммония добавляют для формирования полутвердого геля комбинации гидроксидов алюминия и RE, которые отфильтровывают. Затем гидроксиды промывают деионизированной водой до постоянного значения pH:

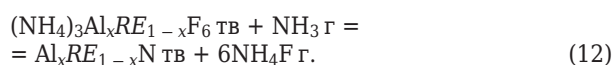


Вторая стадия — очищенный гидроксид реагирует с концентрированным фторидом аммония при 80 °C в соответствии со следующей реакцией:



Третья стадия — фторидный продукт второй стадии помещают в печь и сушат в течение 12 ч при 200 °C. Единожды просушенный $Al_{1-x}RE_x(OH)_3$ нагревают в атмосфере сверхчистого аммиака при высокой температуре (желательно ~900 °C в

течение 2,5 ч) для полного перевода фторидов в нитриды:

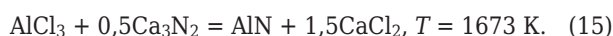
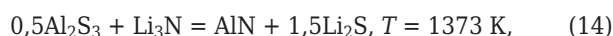
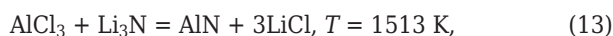


Конечный продукт — соединение состава $Al_xRE_{1-x}N$ с содержанием легирующих добавок, контролируемых добавлением различных нитратов первой стадии. Было обнаружено, что конечный продукт второй стадии может содержать тетрафториды $(NH_4)_3Al_{1-x}RE_xF_4$ в дополнение к гексафторидам $(NH_4)_3Al_{1-x}RE_xF_6$. Хотя алюмогексафториды аммония хорошо растворяются в воде при комнатной температуре, в отличие от Ga и In, белый осадок всегда остается после второй стадии. Элементный анализ этого осадка показал наличие кислорода, который достаточно сложно удалить в ходе аммонирования. Чтобы получить нитрид алюминия высокой чистоты, необходимо устранить источник кислорода в конце второй стадии. Это было достигнуто увеличением количества жидкого фторида аммония, взятого в избытке от стехиометрического соотношения, и ускорением их реакций за счет повышения температуры. Следующий элементный анализ AlN в конце третьей стадии показал более низкое содержание кислорода и отсутствие какой-либо второй фазы в конечном продукте.

Быстрые твердофазные реакции получения AlN описаны в статье [45]. Были взяты следующие исходные вещества: $AlCl_3$ (99,99 %), Al_2S_3 (99,9 %), Li_3N (99,5 %) и Ca_3N_2 (99 %). Йодид алюминия (AlI_3) был получен нагреванием элементов, из которых он состоит (Al 99,5 % и I_2), и отведен из трубки в газовой фазе за счет градиента температур от 463 до 623 K (как для общеизвестного получения GaI_3). Получение AlN проводили в камере для работы с опасными материалами, заполненной гелием. Количество получившегося AlN со-

* Окончание. Начало см. в № 11 за 2012 г.

ставляет 0,20 г (4,8 моль). Реагенты были взяты в стехиометрическом соотношении, смешены и измельчены в ступке, перемещены в тигель из нержавеющей стали (или керамики) и далее в большой закрытый реакционный сосуд. Это позволяло удерживать газы, выделившиеся в ходе реакции. Реакция инициирована при нагревании с помощью никель-хромового нагревателя, выполненного в виде проволоки. Твердофазные реакции обмена — экзотермические реакции, вследствие чего реакция может начаться произвольно при смешивании реагентов. Продукты реакции затем удаляются из сушильной камеры, промываются в 0,5 М HCl или 1,0 М H₃PO₄. В процессе удаления побочных солей промыванием водой кислота обеспечивает самокаталитический гидролиз продукта. Для уменьшения длительности пребывания AlN в водном растворе продукт немедленно фильтруют в вакууме через стеклянную микроволокнистую фильтровальную бумагу и сушат в печи при 450 °С. Твердофазные реакции могут быть выражены следующими формулами:



При выборе алюмосодержащих и азотосодержащих реагентов следует учитывать стабильность продуктов по отношению к реагентам, температуру, при которой происходят фазовые превращения реагентов, и максимальную температуру реакций. Следовательно, продукты должны быть более стабильными, чем реагенты, чтобы обеспечить самопроизвольную экзотермическую реакцию. Добавление таких азотосодержащих реагентов, как NH₄Cl, NaN₃ и LiNH₂, в исходную смесь (как и добавки AlN в качестве затравки) приводит только к увеличению содержания примесей в конечном продукте. Реакции при более низких температурах ведут к увеличению содержания примесей, а именно оксида алюминия в конечном продукте. Поэтому следует выбрать самую высокотемпературную экзотермическую реакцию, т.е. реакцию хлорида алюминия с нитридом кальция, проходящую при температурах выше 2100 К. Такой метод позволяет достаточно быстро получить чистый AlN.

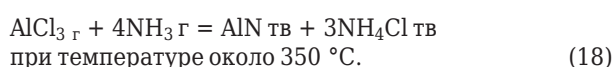
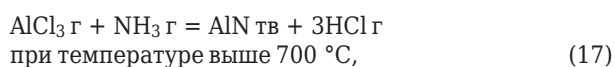
В соответствии с данными статьи [46] получение AlN возможно также путем сжигания в газовой фазе:



Выход реакции (16) весьма скромнен — менее 30 % при стехиометрии NH₃, но выход возрастает при увеличении содержания NH₃ или N₂, а избыток в 50 раз от стехиометрического соотношения дает выход, близкий к 100 %. Главная причина

низкого выхода при стехиометрическом соотношении — разложение NH₃. Термодинамически были получены результаты, близкие к идеальным. Снизить вероятность разложения аммония представляется возможным при правильном выборе материалов реактора и образовании стабильных продуктов AlCl₃·(NH₃)_n (n = 1–6). При выполнении этих условий выход возрастает до 70 % при 6-кратном избытке NH₃ при температуре 1000 °С. Неотъемлемое ограничение реакции (16) в том, что для получения оптимальных скоростей реакции должна быть высокая температура, однако она провоцирует разложение NH₃, что уменьшает выход. Следует учитывать также, что полученные продукты вследствие гидролиза содержат около 3 мас. % кислорода. Добавка натрия к системе AlCl₃ — NH₃ может сильно увеличить термодинамический выход с разложением NH₃ или без него. Результат выхода, близкий к 100 %, получается в этой системе в широком интервале температур. Более того, реакция с добавкой натрия имеет ряд преимуществ относительно реакции (16). Во-первых, реакция получается экзотермической (2–1244 кДж/моль), вследствие чего снижаются энергозатраты. Во-вторых, побочный газовый продукт — это водород, который может быть использован вследствие его высокой тепловой ценности, в сравнении с HCl, который должен быть собран.

Газофазный метод получения порошка AlN из AlCl₃–NH₃–N₂ описан в статье [47]. В качестве источника алюминия был выбран хлорид алюминия чистотой 98 %. Причем температура сублимации хлорида алюминия 177,8 °С. Он был помещен в стеклянную трубку и нагрет до 180 °С в масляной бане. Через стеклянную трубку пропускали азот для удаления влаги и кислорода. Пары хлорида алюминия, смешанные с азотом чистотой 99,99 %, были поданы в центральную зону печи. Для предотвращения конденсации хлорида алюминия был использован полосный нагреватель. Далее в зону нагрева подавали чистый аммиак (99,999 %). Реактор представлял собой кварцевую трубку, расположенную внутри печи. На выходе из реактора была установлена круглая колба для восстановления порошков, выходящих из реактора, и для гашения каких-либо колебаний давления вне реактора. Продолжительность синтеза 1 ч. Скорость выхода AlN 0,15–5,5 г/ч:



Ниже 250 °С может быть получен хлорид аммония:

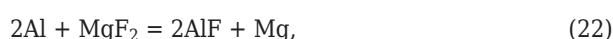
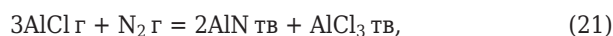


Из реакций (17)–(19) видно, что AlN и HCl могут быть получены внутри реактора, если температура реакции достаточно высока для подавления реакции (18). В то же время могут быть получены AlN и NH₄Cl по реакциям (18) и (19) из непрореагировавших AlCl₃, NH₃ и HCl. Это возможно при условии, если температура вне колбы достаточно мала. Выше 130 °C наблюдается диссоциация аммиака:



Азот, в свою очередь, не настолько реакционно-способен и неохотно реагирует с хлоридом алюминия. Максимальный выход может быть получен при подавлении диссоциации аммиака. При молярном соотношении NH₃:AlCl₃ = 1,5 в интервале от 700 до 1000 °C был получен очень низкий выход — всего 20 %. При увеличении молярного соотношения выход увеличивается. Так, при молярном соотношении 6:1 и температуре 1000 °C выход может достигнуть 70 %, при соотношении 8:1 — 80 %. В результате такой реакции получается порошок сферической формы с размерами частиц 0,1–1,0 мкм.

Метод синтеза монокристалла AlN, описанный в патенте [48], основан на взаимодействии газообразного соединения алюминия и азотирующего реагента или в присутствии активного металла в зоне высокой температуры. При этом кристаллы полученного AlN конденсируются на конденсоре. Процесс может быть представлен следующими реакциями:



Степень окисления алюминия в соединении должен быть менее +3, т. е. это такие соединения, как AlBr, AlCl₂, AlF₂, AlOH, AlI, Al₂S, AlO, AlS, Al₂O, или их смеси. Предпочтительно использовать моноклорид или монофторид алюминия или их смесь. В качестве азотирующего реагента может использоваться любое соединение, в состав которого входят атомы или молекулы азота, которые при определенных условиях могут быть высвобождены. Реакция проводится при давлении порядка 1 ат в присутствии инертного газа (например, аргона). В результате реакции получают кристаллы размерами 1–15 мкм.

В соответствии с описаниями технологий, разработанных научными сотрудниками кафедры редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института Уральского федерального университета [49–52], отработаны способы получения высокочистого AlN в различных формах путем взаимодействия газообразного трифторида алюминия с расплавленным алюминием с

образованием монофторида алюминия, а затем его взаимодействием с азотсодержащим газом. Способ получения описывается двумя основными реакциями:



Получение монофторида алюминия производят во вращающейся печи при 1000–1300 °C путем загрузки шихты из твердого алюминия и трифторида алюминия, а взаимодействие с азотсодержащим газом производят на поверхности шихты, причем газ подается навстречу движению шихты [53]. Реакция осуществляется при атмосферном давлении. Способ обеспечивает получение мелкодисперсного порошка AlN высокой чистоты, годного для применения в электронике и электротехнике, а также для создания теплопроводных керамических изделий для использования в качестве изоляторов и элементов футеровки тепловых агрегатов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ИЛИ АЗОТОМ

Метод формирования AlN через органический прекурсор из безводного хлорида алюминия и диэтилдиамина описан в статье [54]. В этом методе используются безводный AlCl₃ и диэтилдиамин H₂NCH₂CH₂NH₂ (ДА) в качестве источников алюминия и азота без дальнейшей очистки. Жидкий ДА помещают в колбу для создания сухой атмосферы азота (99,99 %). Безводный AlCl₃ медленно добавляют к жидкому ДА до молярного соотношения 1:10 при комнатной температуре; одновременно происходит продувка сухим азотом. Полученная суспензия выпаривается с ростом температуры, затем коричнево-белый твердый продукт быстро осаждается. Твердый продукт сушат при 150 °C в течение 2 ч в потоке сухого азота для удаления остатков ДА, после чего обрабатывают в вакууме при 100 °C в течение 3 ч. Порошок может быть получен при прокаливании в течение 5 ч при 800–1200 °C в трубчатой электропечи с продуванием сухого азота. Волокна углерода, помещенные на верхнюю часть трубы, используют для того, чтобы исключить попадание кислорода во время продувания сухим азотом прокаливаемого порошка. Размер частиц, получаемых данным способом, менее 25 нм, но вследствие агломерации он колеблется в диапазоне 60–400 мкм.

Для получения AlN методом азотирования кислородосодержащих соединений алюминия [55] использовали Al(NO₃)₃·6H₂O (99,999 %), 2-этилгексаноат алюминия (>96 %) и Al(OH)₃ в виде геля (>98 %), которые были предварительно высушены при 180 °C в течение 2 ч, при 100 °C в течение

ние 2 ч и при 100 °С в течение 2 сут соответственно. $\text{Al}(\text{OCHMe}_2)_3$ был испарен при пиролизе в атмосфере NH_3 , $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ был получен из AlCl_3 и LiNMe_2 , $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ — из LiAlH_4 и $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$. Реагенты до пиролиза были измельчены в ступке. Все операции проводили в атмосфере сухого азота в шкафу для работы с опасными веществами. Печь выполнена в форме трубы с корундовой футеровкой. В качестве емкости для загрузки исходных реагентов использовали алундовую лодочку. Предварительно труба и лодочка были нагреты до 1500 °С и азотированы в атмосфере сухого аммиака. Реагенты использовали в малом количестве. Скорость потока газа 85 и 10 $\text{см}^3/\text{мин}$ для пиролиза в аммиаке и 50 $\text{см}^3/\text{мин}$ для пиролиза в азоте. Чистота газов 99,9995 % как для чистого аммиака, так и для азота. Скорость нагревания 3 °С/мин, выдержка 2 ч. Далее образцы были нагреты до 1000–1400 °С.

При пиролизе нитрата алюминия частицы получившегося AlN имели размеры 10–50 мкм, при пиролизе гидроксида — 5–25 мкм, а при использовании органических соединений — менее 500 мкм. Порошок AlN , полученный при 1400 °С из гидроксида и нитрата, содержал 2,5 и 2,25 мас. % кислорода соответственно. Порошок AlN , полученный при 1500 °С из гидроксида, содержал 1,50 мас. % кислорода, порошок, полученный при 1500 °С из органики, — 0,83 мас. % кислорода. Соединения $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ и $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ обычно считаются подходящими реагентами для получения AlN , но в ходе данных испытаний в атмосфере азота было получено малое содержание AlN либо не получено вообще.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЙ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ИЛИ АЗОТОМ

По данным [56], получение высокочистого AlN достигается за счет взаимодействия паров алюминия с органическими соединениями, такими как триэтилалюминий, в потоке чистого аммиака. Нагретое газообразное алюмосодержащее органическое соединение подают в зону реакции; также в зону реакции поступает аммиак. Таким образом, нагретая смесь (500–800 °С) алюмосодержащего органического соединения и аммиака взаимодействует с образованием порошкообразного AlN высокой чистоты. Нитрид алюминия осаждается на подложку, выполненную из любого подходящего материала — например, из высокочистого графита, покрытого пироуглеродом. В результате получается высокочистый AlN с примесью (0,00005 мас. %) силикона.

Способ получения AlN карботермическим восстановлением и азотированием с использованием дикарбохелатов алюминия описан в статье

[57]. Получение AlN осуществляется из соединений алюминия $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_n + 2\text{H}_{2n}\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3, 6, 8$. Для получения AlN это соединение не надо смешивать ни с какими добавками. Как кристаллический, так и аморфный реагент был приготовлен для синтеза и просушен при 40 °С. Далее дикарбохелат алюминия был прокален в потоке азота (200 мл/мин) двумя разными способами: 1 — порошок был прокален в графитовом тигле, помещенном в реактор, выполненный в виде трубы из оксида алюминия и предварительно нагретый до температуры прокаливания; 2 — порошок был помещен в алундовый тигель, а затем при комнатной температуре в реактор, выполненный в виде трубы из оксида алюминия, и далее нагрет до температуры прокаливания. Скорость нагревания 5 °С/мин. Азот, используемый для реакции карботермического азотирования, был очищен от кислорода при пропускании через трубку, содержащую углерод при 900 °С. Оставшийся углерод выжигали в ходе последнего нагревания при 700 °С в атмосфере воздуха в течение 1 ч. Образцы обезжизнялись при прокаливании при 400 °С; обезжизнение характеризовалось потерей массы, которая неуклонно уменьшалась до 600 °С. Прокаливание образцов проводили в интервале от 1100 до 1400 °С в течение 2 ч в потоке азота. С повышением температуры прокаливания плотность порошков AlN увеличивалась, однако наблюдалась агломерация в частицы диаметром 0,2 мкм. Таким способом получают игольчатые частицы AlN , что обуславливает значительную анизотропию его свойств.

Получение AlN с помощью карботермического восстановления в присутствии сжигаемого прекурсора описано в статье [58]. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99 %), $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ (99 %) и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сначала готовили раствор путем растворения реагентов (нитрата алюминия, мочевины и глюкозы) в воде. Затем раствор нагревали в электрической печи до 90–100 °С. Вследствие выпаривания раствора получалась гелеобразная масса. При выдержке раствор внезапно начинал кипеть и увеличиваться в объеме, поскольку выделялось большое количество газа. Весь процесс занимал всего несколько минут, в результате чего получалась черная пенящаяся смесь оксида алюминия и углерода ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$). Реакция азотирования проводилась в вертикальной графитовой печи. Смесь помещали в графитовый тигель. До нагревания из печи выкачивали воздух и заполняли азотом для устранения кислорода до начала проведения реакции. Смесь в тигле помещали в печь, нагревали в потоке азота до 1000–1600 °С в течение 120 мин. Скорость потока 3 л/мин. Оставшийся углерод выжигали из конечного продукта в атмосфере воздуха при 700 °С в течение 60 мин. Полнота завершения реакции достигается при температурах выше

1400 °С, поэтому желательно проводить синтез в интервале 1400–1600 °С. В результате данной реакции получается ультрадисперсный порошок AlN.

Твердеющий полимерный прекурсор для получения AlN представлен в данных [59]. Полимеры, содержащие AlN, получают при реакции ненасыщенного органического нитрила с формулой RCN, где R — это 2–12-карбоалкеновая или алкеновая группа, с диалкеноалюминиевым гидратом с формулой $R'R''AlH$, где R' и R'' — одинаковые (или разные) 1–12-карбоалкеновые группы, до формы органоалюминиевого имина, который нагревается от 50 до 400 °С. Далее полимер, содержащий AlN, может быть растворен в органических растворителях, не содержащих ионы водорода (гексан, толуол, диэтил и т. п.), и обработан аммиаком или основным амином R^4NH_2 , где R^4 — это 1–12-карбоалкен, циклоалкен, алкан, циклоалкан или ариловая группы для введения HN- или R^4N -групп в полимер реакцией переаминирования с отщеплением RCH_2NH_2 или расщеплением связи алюмоалкена.

Нитрид алюминия получается вследствие пиролиза при 800–2200 °С, более желательно при 1200–2000 °С, а наиболее хорошие условия при 1400–1700 °С. Пиролиз в среде аммиака может проводиться при температурах ниже 600 °С. С помощью данного метода можно получить пленки, волокна и покрытия.

По данным [60], AlN получают из алкалиновой соли алюминия. Алкил алюминия подается в реактор в газовой фазе и нагревается до 600–1400 °С в атмосфере аммония, их молярное соотношение от 1:1 до 1:100 соответственно. В результате получается порошок аморфного AlN, который прокаливают при 900–1200 °С в восстановительной атмосфере в течение 0,5–10 ч. Для удаления углерода AlN прокаливают при 1500–1700 °С в инертной атмосфере в течение 2–5 ч. В полученном порошке содержание кислорода и углерода составляет 1,0 и 0,1 мас. % соответственно.

Еще один интересный способ получения AlN приведен в патенте [61]. Используют карбоксильные ароматические кислоты, содержащие группу $-COOAl(OH)_2$, которая получается при растворении неорганического соединения алюминия и карбоксильной ароматической кислоты в воде, или в водном растворе алканов в соотношении 1:3 при 60–90 °С. Соединение прокаливают при 1000 °С в течение 1 ч в инертной атмосфере (азота или аргона). При низком значении pH неорганические вещества имеют тенденцию к низкому выходу реакции, поэтому желательно поддерживать pH в интервале 4–6; при более высоком pH ароматическое соединение не будет полностью реагировать. Алюминийсодержащие соли карбоксильных ароматических соединений нерастворимы в воде, поэтому они могут быть легко отделены от раствора. После этого соль отжигают в присут-

ствии азота до получения AlN. Температура отжига 1400–1650 °С, длительность процесса 2 ч. Затем следует выжечь оставшийся углерод для получения высокочистого AlN. Отжиг ведут при 600–700 °С в течение 1–4 ч в окислительной атмосфере. Сферообразные частицы полученного AlN агломерируются в частицы диаметром 1–10 мкм.

По данным, опубликованным в патенте [62], возможно получение AlN в газовой фазе с использованием органического соединения алюминия. Аммиак, нагретый до 300–600 °С, пропускают через трубку в реактор. В то же время в реактор подается азотсодержащий газ, содержащий органическое соединение алюминия. Далее следует термообработка полученного агломерата AlN при 800–1100 °С в восстановительной атмосфере. В результате получается порошок AlN со средним размером частиц менее 0,06 мкм, степень агломерации менее 10, содержание примесей в конечном продукте менее 300 миллионных долей.

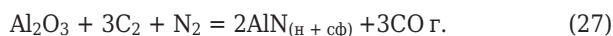
КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Получение нитевидного AlN, по данным [63], возможно путем совмещения сразу же нескольких методов получения AlN, а именно:

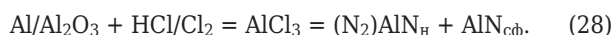
1. СВС. Реакция прямого азотирования (экзотермическая реакция):



2. Реакция карботермического азотирования (эндотермическая):



3. Газофазный метод:



В реакциях (26)–(28) «н» обозначает, что AlN имеет нитевидную форму частиц, а «сф» — сферическую. Реакция (26) экзотермическая. Тепло поглощается в карботермическом методе по реакции (27). Результат комбинации этих двух реакций — меньший подвод энергии к системе извне для поддержания реакции. В результате реакций получается комбинация AlN в форме нитей и частиц. Требуется единожды подвести тепло для иницирования реакции СВС, далее сама реакция будет генерировать тепло для протекания остальных процессов. В эндотермической реакции (27) оксид алюминия в форме порошка реагирует с углеродом и азотом, в результате чего получается смесь нитей и частиц AlN и монооксида углерода. То, что реакция является эндотермической, помогает регулировать и стабилизировать температуру реакции в печи. В общеизвестном экзотермическом синтезе нитевидного AlN реакционная температура должна регулироваться с помощью наружных охлаждающих приспособлений, таких

как циркулирование охлаждающих газов или жидкостей. Здесь карботермическая реакция не дает СВС развить высокие температуры реакции в печи. Если температура не держится ниже температуры плавления оксида алюминия, то повышается кажущаяся плотность реагирующего слоя (поскольку пористость понижается) и свободный азот не может реагировать с оксидом алюминия достаточно эффективно для высокого выхода. В дополнение: если температура реакции превышает 2000 °С, только что образованные нити могут быть также разрушены.

В дополнение к первым двум реакциям содержание нитей зависит от механизма третьей реакции. Считается, что атомы хлора и произведенные ионы (хлорид-ионы) освобождаются из хлорида аммония и, как хлороводород, способствуют транспортной реакции, в которой алюминий или оксид алюминия реагирует с атомами хлора и хлорид-ионами. Транспортные газы или галогениды взаимодействуют с восстановленным алюминием или алюминийсодержащими ионами до хлорида алюминия, который переносится к месту роста нитей в кипящем слое в сосуде. Оксид алюминия восстанавливается и реагирует с азотом до AlN, практически полностью состоящего из нитей. Этот механизм полностью еще не изучен. Однако понятно, что содержание нитей возрастает от 20 до 60 об. % со средним выходом от 35 до 40 об. % при одновременном протекании всех трех реакций. При избытке хлора (или хлорид-ионов) содержание нитей также увеличивается.

ПРИМЕНЕНИЕ AlN

Нитрид алюминия благодаря своим ценным физико-химическим характеристикам широко применяются в технике высоких температур в качестве огнеупорного и электроизоляционного материала [64]. Из него изготавливают электроизоляционную соломку для термопар и электроизоляционные конструкционные детали, работающие в агрессивных средах. Высокая огнеупорность AlN и его химическая стойкость позволяют использовать его для футеровки электролизеров, ванн, резервуаров, тиглей для получения расплавленных алюминия, олова, галлия, расплавленного стекла и борного ангидрида при 1300–2000 °С [65].

Нитрид алюминия применяют для создания композиционных материалов. При добавлении AlN в полимерную матрицу улучшаются физико-химические и физико-механические характеристики композиционного материала, такие как теплопроводность, электросопротивление, стойкость к износу и т. д. [66]. Нитрид алюминия используется в качестве добавки при изготовлении медной краски с высокими теплопроводностью и коррозионной стойкостью [67]. Пленки из AlN применяют в микроэлектронике при изготовлении микромодулей [68], интегральных схем, а также в качестве активных элементов [69–71]. Бла-

годаря высокой коррозионной стойкости к расплавленным солевым средам покрытия из AlN применяются в ядерной индустрии [72].

Нитрид алюминия добавляют (30 мас. %) к никелю или алюминию [73]; при этом наблюдаются снижение ТКЛР, термических напряжений и увеличение микротвердости и плотности. Образцы обладают лишь закрытой пористостью, а зерна матрицы (в частности, никеля) при спекании почти не увеличиваются.

Совместно с нитридом титана AlN используется для покрытия стали, работающей в агрессивных средах, таких как водный пар при 600 °С, хлорид натрия и др. Наилучшие характеристики, а именно адгезия и микротвердость, были получены при использовании модификации $(\text{Ti}_{0,6}\text{Al}_{0,4})\text{N}$. В таком соотношении коррозия при температуре выше 800 °С и выдержке в течение 10 ч не наблюдалась [74].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье представлено исследование российских и зарубежных источников по способам получения AlN. Источники включали наиболее интересные монографии, научные статьи и патенты на изобретения, промышленные образцы и полезные модели. На основе анализа приведенных данных были выбраны и представлены как базовые и относительно простые технологии, так и нестандартные инновационные методики, позволяющие сформировать полную картину по способам получения AlN в мире.

Классификация способов получения по основным механизмам химического взаимодействия исходных компонентов позволила выделить пять обширных групп и объединить способы со смешанным типом химических взаимодействий в шестую группу, что дает возможность быстро найти описание необходимого метода или увидеть основные технологические принципы группы методов в целом. Однако исследования представленных данных показали, что AlN, полученный с помощью различных методик даже в рамках одной группы способов, может сильно различаться по физико-химическим свойствам, аппаратному оформлению технологии, экономическим затратам на ее осуществление. Поэтому при выборе метода получения прежде всего необходимо исходить из требований, которые предъявляются к нитридному материалу для производства изделий в той или иной отрасли. Сегодня чаще всего в качестве критических параметров AlN выбирают теплопроводность и стойкость при повышенных температурах по отношению к твердым или жидким металлам. Из наиболее освоенных технологий сегодня используются метод СВС с металлическим алюминием в среде азота или метод угле-термического восстановления оксида алюминия в атмосфере азота. Каждый из методов имеет недостатки при определенной простоте технологи-

ческого оформления. Для производства изделий в новых отраслях требуются материалы с улучшенными физико-химическими характеристиками при одновременных затратах на реализацию технологии получения. Этим можно объяснить постоянный поиск новых, более совершенных методов по-

лучения таких материалов, что отражено в настоящем обзоре.

* * *

Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Библиографический список

44. **Pat. 7935325 US.** Rare earth-activated aluminum nitride powders and method of making / Bing H., Jonathan H. Tao, Madis R., Keith A. Klinedinst, Jan B. Talbot, Kailash A. Mishra ; 2011.
45. **Janes, R. A.** Rapid solid-state metathesis routes to aluminum nitride / R. A. Janes, M. A. Low, R. B. Kaner // *Inorganic Chemistry*. — 2003. — Vol. 42, № 8. — P. 2714 – 2719.
46. **Axelbaum, R. L.** Gas-phase combustion synthesis of aluminum nitride powder. Twenty-Sixth Symposium / R. L. Axelbaum, C. R. Lottes, J. I. Huertas, L. J. Rosen ; ed. by A. R. Burgess, F. L. Dryer. — Pittsburgh : Combustion Institute, 1996. Twenty-Sixth Symposium. — P. 1891 – 1897.
47. **Park, J. R.** Gas-phase synthesis of AlN powders from $AlCl_3-NH_3-N_2$ / J. R. Park, S. W. Rhee, K. H. Lee // *Journal of Materials Science*. — 1993. — Vol. 28, № 1. — P. 57 – 64.
48. **Pat. 3598526 US.** Method for preparing monocrystalline aluminum nitride / Gilbert S. Layne, Gilbert S. Layne. ; 1971.
49. **Пат. 2074109 Российская Федерация.** Способ получения нитрида алюминия / Афонин Ю. Д., Бекетов А. Р., Проскуряков Л. Д., Жукова Л. М., Рябов В. П. ; 1997.
50. **Пат. 2312060 Российская Федерация.** Способ получения порошка нитрида алюминия / Афонин Ю. Д., Бекетов А. Р., Бекетов Д. А., Черный Н. Л. ; 2007.
51. **Пат. 2106298 Российская Федерация.** Способ получения нитевидного нитрида алюминия / Афонин Ю. Д., Бекетов А. Р., Жукова Л. М., Панюшкин А. К., Проскуряков Л. Д. ; 1998.
52. **Пат. 2312061 Российская Федерация.** Способ получения нитевидного нитрида алюминия / Афонин Ю. Д., Бекетов А. Р., Анипко А. В., Малков В. Б., Черепанов А. Н., Шульгин Б. В. ; 2007.
53. **Пат. 117153 Российская Федерация.** Установка для получения порошкообразного нитрида алюминия высокой чистоты / Елагин А. А., Бекетов А. Р., Афонин Ю. Д., Бекетов Д. А., Баранов М. В., Шишкин Р. А. ; 2012.
54. **Kano.** Formation mechanism of aluminum nitride powder via organic precursor prepared from anhydrous aluminum chloride and ethylenediamine / Kano, Masataka, Hyodo, Takeo, Shimizu, Yasuhiro, Egashira, Makoto // *NAOSITE : Nagasaki University's Academic Output SITE*. — 2002. — Vol. 32 (59). — P. 185 – 190.
55. **Kroke, E.** Aluminum nitride prepared by nitridation of aluminum oxide precursors / E. Kroke, L. Loeffler, F. F. Lange, R. Riedel // *Jour. of the Amer. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 85, № 12. — P. 3117 – 3119.
56. **Pat. 5356608 US.** Preparation of a high purity aluminum nitride antenna window by organometallic pyrolysis / Joseph J. Gebhardt ; 1994.
57. **Jung, W. S.** Synthesis of aluminum nitride by a modified carbothermal reduction and nitridation method using basic dicarboxylate Al(III) complexes $Al(OH)(Cn+2H_2NO_4) \cdot x(H_2O)$ ($n = 3, 6, 8$) / W. S. Jung, S. K. Ahn // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2001. — Vol. 21, № 1. — P. 79 – 85.
58. **Qin, M. L.** Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor / M. L. Qin, X. L. Du, Z. X. Li, I. S. Humail, X. H. Qu //

- Materials Research Bulletin*. — 2008. — Vol. 43, № 11. — P. 2954 – 2960.
59. **Pat. 5260397 US.** Thermoset polymeric precursor for aluminum nitride / Jensen, James A. ; 1993.
60. **Pat. 5110575 US.** Process for producing sinterable crystalline aluminum nitride powder / Wakimura, Kazuo, Tanaka, Masao, Hiai, Atsuhiko ; 1992.
61. **Pat. A1 0558842 European.** Process for preparing aluminum nitride powder / Kataoka, Ryohei, Taga, Genji ; 1992.
62. **Pat. 2007-182340 Japan.** Aluminum nitride powder, its production method / Yamazaki Masato, Mitsubishi Takeyuki, Tanaka Masao, Harada Isao ; 2007.
63. **Pat. 5693305 US.** Method for synthesizing aluminum nitride whiskers / Vithal Revankar, Arvind Goel ; 1997.
64. **Pat. 5219804 US.** Process for preparing ultrafine aluminum nitride powder / Alan W. Weimer, Gene A. Cochran, John P. Henley, Glenn A. Eisman ; 1993.
65. **Oh, J. T.** The processing of cordierite glasses containing AlN / J. T. Oh, P. Hing, H. S. Fong [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. — 1997. — Vol. 63, № 1 – 3. — P. 851 – 854.
66. **Xu, Y. S.** Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites / Y. S. Xu, D. D. L. Chung, C. Mroz // *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*. — 2001. — Vol. 32, № 12. — P. 1749 – 1757.
67. **Pat. 6207288 US.** Copper ink for aluminum nitride / Terry Bloom ; 2001.
68. **Belyanin, A. F.** Application of aluminum nitride films for electronic devices / A. F. Belyanin, L. L. Bouilov, V. V. Zhirnov [et al.] // *Diamond and Related Materials*. — 1999. — Vol. 8, № 2 – 5. — P. 369 – 372.
69. **Lee, C. K.** Thick aluminium nitride films deposited by room-temperature sputtering for ultrasonic applications / C. K. Lee, S. Cochran, A. Abrar [et al.] // *Ultrasonics*. — 2004. — Vol. 42, № 1 – 9. — P. 485 – 490.
70. **Moreira, M.** Aluminum scandium nitride thin-film bulk acoustic resonators for wide band applications / M. Moreira, J. Bjurstrom, I. Katardjev, V. Yantchev // *Vacuum*. — 2011. — Vol. 86, № 1. — P. 23 – 26.
71. **Cibert, C.** Pulsed laser deposition of aluminum nitride thin films for FBAR applications / C. Cibert, M. Chatras, C. Champeaux [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2007. — Vol. 253, № 19. — P. 8151 – 8154.
72. **Natesan, K.** Development and performance of aluminum nitride insulating coatings for application in a lithium environment / K. Natesan, C. B. Reed, D. L. Rink, R. C. Haglund // *Journal of Nuclear Materials*. — 1998. — Vol. 258. — P. 488 – 494.
73. **Atarashiya K.** Aluminum nitride metal composites using ultra-fine aluminum particles and their application for joining / K. Atarashiya // *Journal of Materials Processing Technology*. — 1995. — Vol. 54, № 1 – 4. — P. 54 – 59.
74. **Li, M. S.** Composite coatings of titanium-aluminum Nitride for steel against corrosion induced by solid NaCl Deposit and water vapor at 600 °C / M. S. Li, F. H. Wang, Y. H. Shu [et al.] // *Materials Research*. — 2004. — Vol. 7, № 1. — P. 27 – 33. ■

Получено 04.09.12

© А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин, 2013 г.



Д. х. н. **А. В. Беляков**¹, **С. И. Церман**²

¹ ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² Группа компаний «Адель», г. Зеленоград Московской обл., Россия

УДК 666.3/7:621.9

ОСОБЕННОСТИ РЕЗАНИЯ ТРУДНООБРАБАТЫВАЕМЫХ ОГНЕУПОРОВ АЛМАЗНЫМ ИНСТРУМЕНТОМ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКЕ*

Рассмотрены особенности резания труднообрабатываемых материалов типа бакоровых алмазным инструментом. Предложена кластерная структура алмазосодержащего слоя, которая обеспечивает более равномерную нагрузку на режущие зерна, что повышает режущую способность сегментов и увеличивает рабочий ресурс инструмента.

Ключевые слова: бакоровые огнеупоры, резание огнеупоров, алмазный инструмент, самозатачивание, алмазные кластеры.

При механической алмазной обработке неметаллов ряд материалов приходится выделять в отдельную группу — труднообрабатываемые материалы. Это связано с дополнительными трудностями при резании, шлифовании и других видах алмазной обработки, что выражается в частом затуплении инструмента, крайне низкой скорости процесса обработки и ее невысоком качестве (сколы, трещины, высокая концентрация дефектов в приповерхностных слоях, отклонения от прямолинейности). К труднообрабатываемым материалам принято относить природный камень 5-го класса по обрабатываемости [1] (кварциты, агаты, яшмы), прочные марки бетонов и железобетоны, монокристаллы (сапфир, кварц, кремний), некоторые виды твердой и прочной беспористой керамики, а также литые и обожженные огнеупоры на основе, например, оксида алюминия, диоксида циркония, карбида кремния, карбида бора.

Особенности резания таких твердых материалов зависят от их строения и физико-механических свойств: высоких значений микротвердости и прочности составляющих фаз, относительно равномерной структуры и близкой к нулевой пористости [2]. При алмазном резании этих материалов наблюдаются низкая скорость разрушения материала, высокие энергетические затраты при индентировании (вдавливании) и царапании алмазом поверхности, нестабильность формы режущего профиля рабочих зерен [1]. Это определяет специфику взаимодействия алмазных зерен с

обрабатываемой поверхностью, а также динамику обнажения алмазных зерен из материала металлической матрицы инструмента, зависящую от характеристик образующегося шлама.

В процессе резания происходит разрушение не только обрабатываемого материала инструментом, но и самого инструмента материалом. Если при этом режущая способность инструмента сохраняется без специального «вскрытия» (заточки), то говорят о режиме самозатачивания. Обычно принято считать, что самозатачивание заключается в своевременном обнажении из матрицы инструмента режущих зерен абразивным потоком продуктов резания. Для мягких материалов это отчасти верно, но для твердых особое значение приобретает состояние поверхности алмазов, контактирующих с разрезаемым материалом.

Изменения формы режущих граней зерен при их износе указаны в статье [3]. Вначале происходит образование плоского участка (уплощение) на той части алмаза, которая входит в контакт с материалом при резании. Затем начинаются стадии расширения плоского участка, образование микротрещин и микросколов на этом участке, которое переходит в макроразрушение в теле зерна, заканчивающееся его выкрашиванием. При этом зерно сохраняет режущую способность только до тех пор, пока конфигурация режущей кромки при образовании плоского участка допускает индентирование (внедрение) алмаза в деталь под воздействием составляющей силы резания, нормальной к поверхности.

Для мягких материалов силы резания, создаваемые оборудованием, обеспечивают разрушение обрабатываемой поверхности для широкого

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (29–30 марта 2012 г., Москва).

диапазона углов при вершине режущей кромки зерна, и в этом диапазоне сохраняется его режущая способность. Для твердых огнеупоров даже при небольших скруглениях режущей кромки алмаз перестает расклинивать материал и внедрения алмаза в поверхность на достаточную для разрушения глубину не происходит. Скорость резания замедляется; при этом объема материала, воздействующего на алмаз за каждый цикл резания, становится недостаточно для скалывания плоской площадки алмазного зерна; продолжается ее расширение (заполировка). Такие зерна не режут труднообрабатываемые материалы даже при значительном обнажении их из связки, и самозатачивание привязано к восстановлению и поддержанию режущей способности алмазов. В качестве примера на рис. 1 показана микрофотография поверхности режущего слоя инструмента при сверлении отверстия в литом бакоровом огнеупоре. Несмотря на выступание алмазных зерен над матрицей, даже небольшая заполировка их режущих кромок полностью заблокировала внедрение алмазов в огнеупор после высверливания отверстия на глубину 5 см.

Алмазные зерна в режущем слое находятся в неодинаковых условиях. Это связано со случайными значениями механических свойств алмазов, их размеров и геометрической формой, а также с хаотическим размещением зерен, связанным с традиционной технологией изготовления алмазосодержащего слоя (смешивание компонентов и прессование). Случайное расположение зерен приводит к тому, что в каждый момент в контакте с деталью находится разное число режущих зерен. Разброс значений прочности зерен (а от нее зависит изнашивание алмазов) достигает значительных величин. Так, отклонение величины статической прочности, измеренной по ГОСТ 9206 [4], от среднего значения достигает 40 %. Имеющиеся отклонения от среднего размера зерен в партии приводят к разной высоте их выступания из связки и, соответственно, к разному заглублению в материал. Все это выражается в том, что текущее значение нагрузки на режущий слой, распределяемой на одновременно участвующие в процессе резания зерна поровну, оказывает на разные зерна неодинаковые воздействия. При этом непрочные алмазы раздавливаются, среднепрочные могут сохранять режущую способность, а прочные приобретают тенденцию к заполировке. Происходит постоянное перераспределение нагрузки на оставшиеся в меньшем количестве зерна, устанавливается динамическое равновесие в процессе резания для данного значения нагрузки. Однако случайные отклонения параметров резания могут выводить систему из



Рис. 1. Микрофотография рельефа режущей поверхности при сверлении бакорового огнеупора

устойчивого состояния. При этом становятся возможными постепенное увеличение доли заполированных зерен и затупление инструмента.

Известны некоторые перспективные направления для получения такой структуры алмазосодержащего слоя, при которой снижается влияние нестабильности свойств и положения режущих зерен на процесс резания. Одно такое направление связано со стабилизацией свойств алмазного сырья, другое состоит в значительном уменьшении нагрузки на каждое зерно, достаточном для стабилизации системы при увеличенном количестве алмазов в рабочем слое. В публикации [5] рассмотрены такие примеры. Реализация первого направления может быть связана с ужесточением требований по классификации алмазов – применением узких диапазонов их зернистости [4], упорядоченных схем расположения, ориентированием алмазных зерен при помощи воздействия различных физических полей. Структуры режущего слоя с применением упорядоченного (послойного) расположения близких по форме и свойствам алмазов чрезвычайно эффективно при обработке довольно широкого класса материалов. Однако реализация послойной укладки алмазных зерен является сложной и дорогостоящей. Кроме того, она не обеспечивает возможности плотной укладки алмазных частиц в пределах каждого слоя.

Что касается второго направления, связанного с увеличением концентрации алмазов в режущем слое, то для бакора, как показано в статье [6], даже применяя мягкие металлические связки, не удается достигнуть концентрации, достаточной для минимизации нагрузки на единичное режущее зерно. Для решения вопроса повышения концентрации алмазов до высоких значений на предприятии ООО «Дельта» (ГК «Адель») под научным руководством кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева была разработана новая конструкция режущего слоя, в которой концентрацию увеличили не во всем объеме, а в локальных зонах, «алмазных кластерах». При этом установлено [6], что содер-

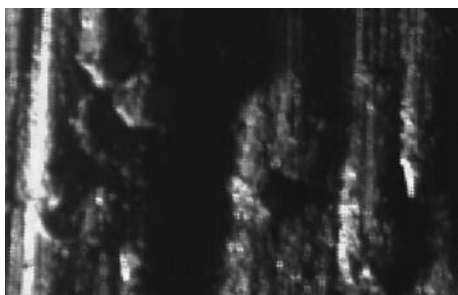


Рис. 2. Микрофотография рабочей поверхности режущего слоя сегментного отрезного круга для бакорового огнеупора. Алмазные зерна собраны в кластеры. Начальная стадия работы алмазного слоя



Рис. 3. Микрофотография рабочей поверхности режущего слоя сегментного отрезного круга для бакорового огнеупора. Конечная стадия работы кластера. Зерна, составляющие кластер, выработаны практически полностью



Рис. 4. Микрофотография рельефа алмазного кластера в рабочем слое инструмента при обработке высокопрочного бетона

жание алмазов может значительно превышать концентрацию, предельную для их традиционного расположения, без потери режущей способности. На рис. 2 показан рельеф, сформированный на режущей поверхности сегментного инструмента для обработки из электроплавленного бакорового огнеупора на начальной стадии. Видно, что группа сконцентрированных в кластере алмазных зерен производит резание как одно общее большее зерно. При этом значительные следы затупления на отдельных зернах не образуются. При высокой концентрации алмазов в кластере они ок-

ружены тонкой металлической прослойкой, поэтому снижается прочность алмазоудержания в связке. Это облегчает адаптацию сегментов к условиям резания через удаление избыточных алмазов, что видно по отпечаткам от удаленных алмазов в зонах кластеров. Обнажение зерен из связки в области кластеров достаточно для формирования зазора в зоне резания между алмазным слоем и поверхностью разрезаемого изделия.

Кластерная конструкция позволяет полностью выработать ресурс оставшихся алмазов в условиях самозатачивания. На рис. 3 показана микрофотография изношенного кластера в режущем слое. Алмазные зерна находятся на последней стадии износа — в зоне макроразрушений.

Предложенная конструкция сегментов позволила повысить скорость резания бакорового огнеупора на 100 %, причем без снижения ресурса инструмента. Наоборот, произошло дополнительное повышение его ресурса. Кроме того, несмотря на более высокую скорость резания, качество его не только не ухудшилось, а, наоборот, возросло: сократилось число характерных для резания дефектов — ступенек, волн на разрезаемой поверхности, значительно повысилась ее чистота. Отмечено снижение величины таких побочных эффектов при резании, как шумы и вибрация. Отпала необходимость периодического вскрытия круга. Это может быть связано со значительным повышением режущей способности инструмента [6].

ГК «Адель» в настоящее время успешно применяет разработанную конструкцию в инструментах для обработки и других труднообрабатываемых материалов. Например, шлифование топ-бетона, твердого слоя на поверхности бетонных покрытий, представляет сложную задачу из-за трудности подбора эффективного алмазного инструмента. Применение кластерной конструкции в шлифовальниках (GB 000 по каталогу ГК «Адель») позволяет проводить шлифование при сочетании высоких скоростей съема и ресурса инструмента. Кроме того, инструмент обеспечивает низкую шероховатость поверхности. На рис. 4 показан рельеф алмазного кластера в рабочем слое инструмента, образующийся при обработке высокопрочного бетона.

Неплохие результаты получены при резании гранита различных месторождений при высоких нагрузках [7]. Особенно эффективно использование кластеров для сегментных отрезных кругов диаметром от 1600 мм и выше. Кластерная конструкция успешно применена для резания высокопрочных монокристаллов типа лейкосапфира сегментными кругами средних диаметров (сегменты SC 800 по каталогу ГК «Адель»). Разработанный

инструмент допускает двукратное повышение скорости резания при улучшении качества изделий: снижении шероховатости, концентрации трещин и отклонений от прямого реза. Новая разработка позволила заменить отрезные круги со сплошной кромкой диаметром 500 мм производства Кореи и специальные сегментные круги для лейкосапфира (Украина).

Кластерные конструкции предложены для обработки твердых и плотных огнеупоров. Однако их применение возможно и для другой группы материалов. На предприятии «Дельта» создан кластерный инструмент для резания мягких пористых огнеупоров типа шамотных. Согласно проведенным расчетам [8], для увеличения нагрузки на алмазы, чтобы избежать их затупления, была уменьшена доля алмазного слоя в режущем контуре. Конструкцию модернизировали для стабилизации ресурса и получили универсальный сегмент SR 800 N03 для огнеупоров. На его базе производят напаивание двух модификаций инструмента: кругов для твердых огнеупоров типа бакоровых с увеличенным количеством сегментов и универсальных кругов для огнеупоров типа шамот — бакор с уменьшенным количеством сегментов. Применение кругов второго типоразмера для бакоровых огнеупоров приводит к некоторому снижению ресурса, но мало сказывается на режущей способности.

Таким образом, разработана и реализована в инструменте технология изготовления кластерных сегментов, которая не требует сложного технологического оборудования. Изготовленный на заводе ООО «Дельта» инструмент прошел производственные испытания на предприятиях, производящих обработку различных труднообрабатываемых материалов, в том числе огнеупоров. Инструмент для резания изделий из плавленного бакора запущен в серийное производство. Он демонстрирует высокие потребительские свойства и пользуется спросом на огнеупорных предприятиях, а также в организациях, производящих работы по ремонту печей. На базе кластерного сегмента разработан также универсальный инстру-

мент для резания широкой гаммы огнеупоров. Кластерная конструкция алмазонасного слоя хорошо зарекомендовала себя для целого ряда твердых плотных материалов. Предполагается расширять область их применения. Кластерная конструкция сегментов — малозатратная альтернатива сегментам с упорядоченным расположением алмазов.

Библиографический список

1. **Сычёв, Ю. И.** Распиловка камня / Ю. И. Сычёв, Ю. Я. Берлин. — М.: Стройиздат, 1988. — 320 с.
2. **Wright, D. N.** The Development of a Rock Classification System for Use with Diamond Tools / D. N. Wright, W. R. G. Tagg // Industrial Diamond Review. — 1998. — № 4. — P. 113–120.
3. **Davis, P. R.** An Indicator System for Saw Grit / P. R. Davis, M. L. Fish, S. Peacock, D. N. Wright // Industrial Diamond Review. — 1996. — № 3. — P. 78–87.
4. **ГОСТ 9206–80.** Порошки алмазные. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1980. — 56 с.
5. **Беляков, А. В.** Резка труднообрабатываемых хрупких неметаллических материалов / А. В. Беляков, С. И. Церман // Добыча, обработка и применение природного камня: сб. науч. тр. — Магнитогорск, 2012. — С. 247–252.
6. **Беляков, А. В.** Резание бакора сегментным инструментом с кластерным расположением алмазов / А. В. Беляков, С. И. Церман // Новые огнеупоры. — 2011. — № 5. — С. 34–37.
7. **Belyakov, A. V.** Cutting of Bakor by a segmented tool with clustered diamonds / A. V. Belyakov, S. I. Tserman // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 3. — P. 195–198.
8. **Беляков, А. В.** Кластерное расположение алмазов в сегментах для механической обработки природных и искусственных хрупких неметаллических материалов / А. В. Беляков, С. И. Церман // Добыча, обработка и применение природного камня: сб. науч. тр. — Магнитогорск, 2011. — С. 247–252.
9. **Engels, A.** The Role of Particles per Carat in Diamond Tools Behavior / A. Engels // Industrial Diamond Review. — 2003. — № 2. ■

Получено 28.02.12

© А. В. Беляков, С. И. Церман, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCPs-12)

August 4-7, 2013 | Portland, Oregon

Abstracts due February 6, 2013

12-я Международная конференция по процессам обработки керамики (ICCPs-12)

4-7 августа 2013 г.

г. Портланд, США



К. Т. Н. А. Д. Бураков¹, К. Т. Н. С. В. Вихман², Е. З. Коварская³,
Д. Т. Н. И. Б. Москобенко⁴, П. Н. Столбнев⁵

¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

² ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

³ ООО «Звук», Санкт-Петербург, Россия

⁴ ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

⁵ УСО ЛПЦ-3 ОАО «Северсталь», г. Колпино Ленинградской обл., Россия

УДК 666.76.017:620.179.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ АКУСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ*¹

Показан положительный пример применения акустических методов контроля физико-механических характеристик серийных партий подовых блоков для нагревательных печей. Для измерений акустических характеристик блоков использовали приборы «Пульсар-1.2» и «Звук-203М».

Ключевые слова: акустический метод контроля, подовые блоки для нагревательных печей, частота собственных колебаний (ЧСК), звуковой индекс (ЗИ).

Приведены результаты исследований акустическими методами физико-механических свойств серийных партий изделий из низко(средне)цементных огнеупорных бетонов в условиях производства ЛПЦ-3 ОАО «Северсталь». Объекты исследований — верхние и нижние подовые блоки для нагревательных печей, устанавливаемые на подину вагонетки длиной 8,2 м (рис. 1). Масса верхнего блока 110–140 кг, нижнего 250–300 кг. В процессе эксплуатации на верхние блоки укладываются металлические заготовки — слябы общей массой более 30 т на одну вагонетку. Вагонетки с загруженными заготовками попадают в первую зону нагревательной печи с температурой не ниже 800 °С. Максимальная температура в печи при термообработке достигает 1300–1400 °С. Для предотвращения охлаждения вагонетка после разгрузки металлических заготовок попадает в специальное закрытое помещение, при этом температура огнеупорных изделий сохраняется на уровне 400–600 °С. При разрушении пяти и более блоков, установленных на одну вагонетку, последнюю направляют на ремонт. Наиболее часто разрушаются верхние блоки. Годовой расход блоков составляет 300 т и более. Практика работ и усредненные статистические результаты по нескольким сотням разрушенных блоков показывают, что причиной разрушения блоков могут быть

как низкие механические характеристики конкретных блоков, так и повышенная нагрузка в результате неравномерного нагружения блока в процессе эксплуатации вагонетки. Во время капитального ремонта первоначально новые блоки монтируют таким образом, чтобы верхние части всех шести гребней лежали в одной плоскости. В этом случае металлические слябы опираются равномерно на бетонные блоки. В процессе эксплуатации вагонеток происходит разрушение отдельных блоков (полное или частичное) и их смещение, что приводит к перегрузкам на отдельных блоках с их последующим разрушением.

Наиболее уязвимыми на вагонетках являются верхние блоки, установленные в крайних угловых точках. Технические параметры, указанные в сертификатах на блоки, поставленные в цех, практически одинаковы для большинства партий блоков. В то же время оказалось, что некоторые партии изделий отличаются более высокой стойкостью, а некоторые — более низкой. Естественно, возникла потребность в правильном выборе блоков для монтажа вагонеток и отбраковки блоков с низкой стойкостью.

В ходе настоящей работы были использованы неразрушающие акустические методы контроля, основанные на измерении скорости распространения акустических колебаний в объекте контроля с использованием как ультразвуковых методов, так и методов, основанных на измерении частот собственных колебаний (ЧСК) изделий. Скорость

*¹ По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (29–30 марта 2012 г., Москва).



Рис. 1. Подовые блоки для нагревательных печей, установленные на вагонетке



Рис. 2. Измерение ЧСК подовых блоков прибором «Звук-203М»

распространения ультразвуковых колебаний определяли по результатам измерения времени прохождения колебаниями определенного расстояния по стандартной методике с применением прибора «Пульсар-1.2» (локально-интегральный ультразвуковой контроль). Приведенную ско-

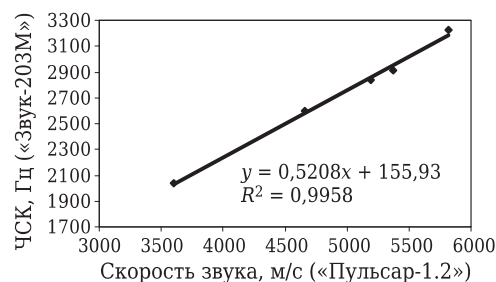


Рис. 3. Зависимость между результатами измерений акустических характеристик партии блоков низкочастотными акустическими методами с применением приборов «Звук-203М» и «Пульсар-1.2»

рость распространения акустических волн (скорость звука) оценивали по результатам измерения ЧСК методом свободных колебаний, возбуждаемых в изделии ударом, с применением прибора «Звук-203М» по специально разработанным методикам.

Измерение акустических характеристик прибором «Звук-203М» имеет неоспоримое преимущество перед многими другими методами практической дефектоскопии. Можно за короткое время проконтролировать большое количество изделий. Причем, как было установлено в ходе выполнения работ, в конкретном случае применительно к исследованным блокам изделия не обязательно выкладывать по одному на специальное упругое основание (рис. 2). Результаты измерения партий блоков, уложенных в штабеля по 8–12 шт., не отличались от результатов, полученных на индивидуальных изделиях, установленных на деревянном поддоне. Результаты измерений, выполненных двумя указанными методами (рис. 3), имеют достаточно устойчивую корреляционную связь и могут быть использованы как для оперативного определения усредненных по всему блоку физико-механических свойств, так и для оценки степени неоднородности этих свойств внутри одного блока.

Проведенные акустические измерения с помощью прибора «Звук-203М», выполненные в период плановых капитальных ремонтов (наиболее удобное время для проведения исследований с минимальными трудозатратами), позволили предварительно разделить используемые в ходе ремонтных работ блоки на три группы по скорости

Физико-механические свойства подовых бетонных блоков для нагревательных печей

Номер образца	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Частота, кГц	Скорость звука, м/с	ЗИ	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	
							при изгибе	при сжатии
1	2,787	17,4	15,26	3585	35	35,84	14,7	48,5
2	2,987	12,5	31,96	5292	53	83,68	17,0	54,2
3	3,002	11,9	32,67	5611	57	94,57	20,0	67,2

звука: 3900–4700, 4700–5500 и 5500–5900 м/с или по значениям звуковых индексов (ЗИ) в соответствии с ГОСТ Р 52710–2007: ЗИ 39–47, 47–55 и 55–59 соответственно. Дальнейшие исследования физико-механических свойств бетонов проводили на образцах, вырезанных из новых блоков ка-

ждой из трех групп в соответствии с установленными значениями ЗИ. Изучали плотность, прочность, структуру и акустические параметры. Для механических испытаний (предел прочности при изгибе и сжатии) использовали образцы сечением не менее 20×20 мм². На этих же образцах изучали структуру, а также акустические параметры с помощью измерителя частот собственных колебаний типа «Звук-130», предназначенного для измерения ЧСК в основном малогабаритных изделий. В таблице приведены результаты определения физико-механических свойств образцов из трех серий верхних блоков. Более плотным и прочным образцам соответствуют более высокие значения скорости звука и, соответственно, более высокие значения ЗИ. Разброс механических свойств реально используемых в производстве блоков достигает достаточно больших величин — до 30–40 %. При этом наблюдается соответствующее изменение скорости распространения акустических волн (скорости звука) и ЗИ.

На рис. 4 показана микроструктура изучаемых образцов. Структурные исследования бетонов из отдельных серий (по значениям ЗИ) не выявили значительных различий. Во всех случаях наблюдается плотная бетонная матрица с ультра-тонкими порами размерами менее 80 мкм, встречаются отдельные одиночные поры размерами 0,3–0,6 мм, металлическая фибра распределена достаточно однородно. Заполнитель — обожженный боксит и бой огнеупорных достаточно плотных изделий. Фракционный состав заполнителя — трехмодальный с размерами частиц от 0,3 до 6 мм. Заполнители в блоках разных серий практически одинаковы.

Полученные результаты можно рассматривать как положительный пример применения акустических методов контроля, основанных на измерении ЧСК. Эти методы могут эффективно применяться при серийном производстве в качестве критерия оценки физико-механических свойств различного рода изделий, в том числе огнеупорных^{*2}. ■

Получено 17.07.12

© А. Д. Буравов, С. В. Вихман, Е. З. Коварская, И. Б. Московенко, П. Н. Столбнев, 2013 г.

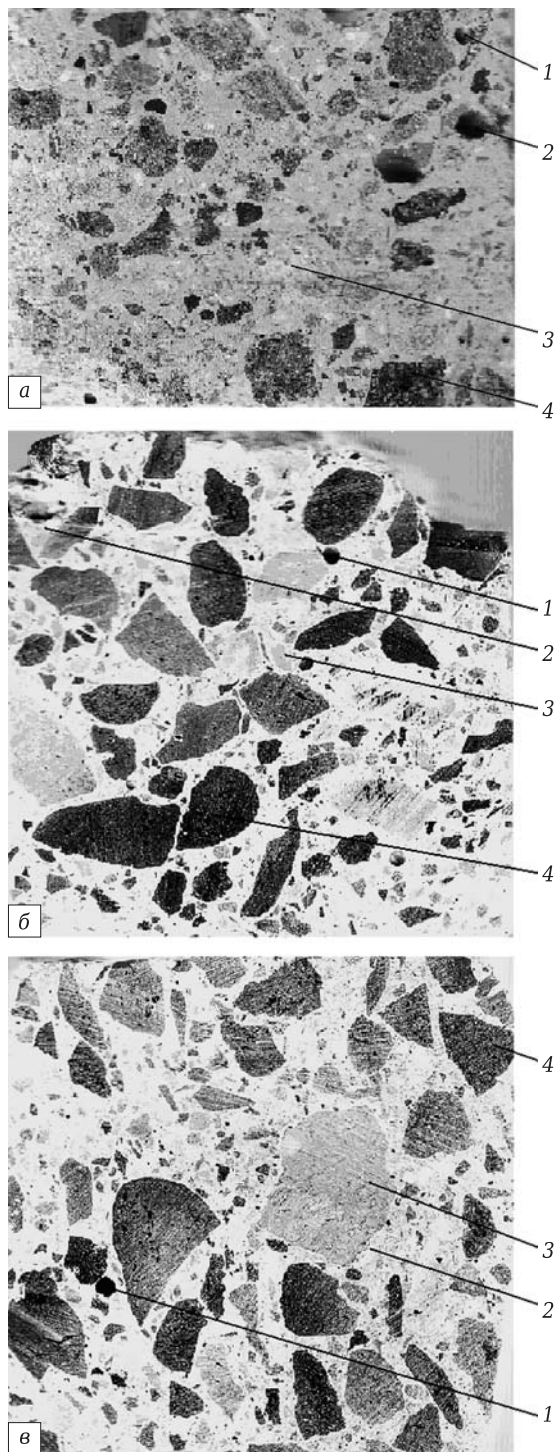


Рис. 4. Микроструктура образцов 1–3, вырезанных из огнеупорных блоков с ЗИ 35 (а), ЗИ 53 (б) и ЗИ 57 (в) соответственно: 1 — металлическое волокно (фибра); 2 — пора; 3 — бой плотных алюмосиликатных изделий; 4 — обожженный пористый бокситовый заполнитель

^{*2} **Буравов, А. Д.** Возможности использования неразрушающих акустических методов контроля для оценки физико-механических свойств и качества огнеупоров / А. Д. Буравов, С. В. Вихман, Е. З. Коварская [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 38–42.

Buravov, A. D. Potential for the use of nondestructive acoustic methods of inspection for estimation of the physico-mechanical properties and quality of refractories / A. D. Buravov, S. V. Vikhman, E. Z. Kovarskaya [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 436–439.

Статистика
**ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РОССИИ В СЕНТЯБРЕ 2012 г.**

Продукция	Сентябрь 2012 г.	В % к		Январь – сентябрь 2012 г./ январь – сентябрь 2011 г., %
		сентябрю 2011 г.	августу 2012 г.	
Чугун, млн т	4,2	105,4	100,6	106,6
Ферросилиций, тыс. т	84,3	100,2	94,5	104,0
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	19,3	103,8	104,8	93,8
Сталь, млн т	5,9	109,7	100,8	105,0
Трубы стальные, тыс. т	866	107,8	100,8	91,8
Из общего количества стальных труб:				
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	2,6	112,4	82,2	105,6
обсадные	65,4	117,7	98,5	116,7
насосно-компрессорные	36,9	114,0	97,1	107,3
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	112	109,9	93,3	108,5
Проволока из нержавеющей стали и прочих легирован- ных сталей, тыс. т	29,8	129,3	101,6	98,8
Алюминий первичный, тыс. т		93,1	98,1	100,9
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного ко- рунда, тыс. т		94,4	99,4	98,6

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

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

Продукция	Сентябрь 2012 г.	В % к		Январь – сентябрь 2012 г./ январь – сентябрь 2011 г., %
		сентябрю 2011 г.	августу 2012 г.	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых зе- мель, тыс. т	3,8	69,1	100,0	77,2
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	106	91,4	96,4	96,5
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строи- тельные растворы, огнеупорные бетоны и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	93,5	76,3	91,4	81,0
Огнеупорные безобжиговые изделия и прочие, не вклю- ченные в другие группировки, тыс. т	20,2	105,8	89,4	118,6
Расслоенный вермикулит, вспученные глины, вспенен- ный шлак (шлаковая пемза) и аналогичные минеральные вспученные материалы, тыс. м ³	454	110,8	94,1	121,3

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА В СЕНТЯБРЕ 2012 г.

Страна, регион	Сентябрь 2012 г., тыс. т	Сентябрь 2011 г., тыс. т	Сентябрь 2010 г., тыс. т	Изменение сентябрь 2012 г./ сентябрь 2011 г., %	9 мес 2012 г., тыс. т	9 мес 2011 г., тыс. т	Изменение 9 мес 2012 г./ 9 мес 2011 г., %
Австрия	446	480	432	-7,1	4343	4533	-4,2
Бельгия	313	313	386	0,0	3024	3814	-20,7
Чехия	349	336	338	3,9	3034	3175	-4,4
Финляндия и Швеция	411	403	534	2,0	4046	4503	-10,1
Франция	709	814	718	-12,9	7358	7373	-0,2
Германия	2285	2203	2129	3,7	20564	21670	-5,1
Венгрия	110	108	97	1,9	966	994	-2,8
Италия	758	830	690	-8,7	7355	7226	1,8
Нидерланды	505	456	495	10,7	4475	4399	1,7
Польша	352	326	287	8,0	3252	2989	8,8
Румыния	140	135	160	3,7	1270	1139	11,5
Словакия	273	278	341	-1,8	2753	2589	6,3
Испания	171	258	272	-33,7	2554	2795	-8,6
Великобритания	708	527	550	34,3	5299	5123	3,4
ЕС (27 стран), всего	7529	7467	7427	0,8	70294	72320	-2,8
Босния и Герцеговина	61	39	57	56,4	563	504	11,7
Сербия	0	75	152	-100,0	312	1004	-68,9
Турция	721	753	632	-4,2	6257	6083	2,9
Прочие страны Европы, всего	781	867	841	-9,9	7132	7591	-6,0
Казахстан	235	285	220	-17,5	2113	2470	-14,5
Россия	4382	4017	3979	9,1	38194	35794	6,7
Украина	2350	2404	2245	-2,2	21425	21509	-0,4
СНГ, всего	6967	6706	6444	3,9	61732	59774	3,3
Канада	630	653	653	-3,5	5805	5546	4,7
Мексика	390	399	409	-2,3	3362	3478	-3,3
США	2680	2538	2366	5,6	25010	22069	13,3
Северная Америка, всего	3700	3590	3428	3,1	34176	31093	9,9
Аргентина	120	234	222	-48,7	1728	2101	-17,8
Бразилия	2191	2632	2752	-16,8	20088	25268	-20,5
Чили	98	85	58	15,3	818	854	-4,2
Колумбия	31	28	32	10,7	268	221	21,3
Парагвай	7	4	7	75,0	46	29	58,6
Страны Южной Америки, всего	2447	2983	3071	-18,0	22948	28473	-19,4
ЮАР	420	410	437	2,4	3825	3515	8,8
Иран	155	210	220	-26,2	1756	1862	-5,7
Китай	52900	52084	45016	1,6	497989	482938	3,1
Индия	3550	3260	3215	8,9	31669	28866	9,7
Япония	6718	6658	6858	0,9	61353	60965	0,6
Южная Корея	3431	3487	2762	-1,6	31331	31461	-0,4
Тайвань	1060	989	829	7,2	9002	9779	-7,9
Страны Азии, всего	67659	66478	58680	1,8	631343	614009	2,8
Австралия	317	489	486	-35,2	2822	4300	-34,4
Новая Зеландия	61	46	53	32,6	504	489	3,1
Австралия и Океания, всего	378	535	540	-29,3	3327	4789	-30,5
МИР, всего*	90036	89276	81131	0,9	836534	823694	1,6

* Итог приведен по 38 странам, на которые приходится около 99 % мирового производства чугуна.

По материалам WSA

МИРОВАЯ ВЫПЛАВКА СТАЛИ В СЕНТЯБРЕ 2012 г.

Страна, регион	Сентябрь 2012 г., тыс. т	Сентябрь 2011 г., тыс. т	Сентябрь 2010 г., тыс. т	Изменение сентябрь 2012 г./ сентябрь 2011 г., %	9 мес 2012 г., тыс. т	9 мес 2011 г., тыс. т	Изменение 9 мес 2012 г./ 9 мес 2011 г., %
Австрия	597	626	572	-4,6	5622	5838	-3,7
Бельгия	600	566	650	5,9	5551	6420	-13,5
Болгария	53	70	62	-24,9	509	655	-22,3
Чехия	454	458	431	-1,0	3966	4289	-7,5
Финляндия	279	281	360	-0,8	2903	3010	-3,6
Франция	1270	1309	1256	-3,0	12045	11913	1,1
Германия	3563	3643	3312	-2,2	32444	34128	-4,9
Греция	110	184	183	-40,2	976	1478	-34,0
Венгрия	130	141	126	-7,6	1216	1293	-5,9
Италия	2365	2566	2289	-7,8	20853	21412	-2,6
Люксембург	201	241	205	-16,9	1664	2088	-20,3
Нидерланды	585	536	562	9,2	5177	5151	0,5
Польша	698	724	693	-3,6	6693	6581	1,7
Румыния	310	336	343	-7,8	2935	2849	3,0
Словакия	362	346	425	4,6	3441	3259	5,6
Словения	55	58	50	-4,0	507	506	0,2
Испания	1153	1289	1389	-10,6	10695	12129	-11,8
Швеция	360	382	440	-5,8	3308	3752	-11,8
Великобритания	741	753	784	-1,5	7164	7311	-2,0
Прочие страны ЕС (27 стран)	220	162	206	35,9	1956	1865	4,9
ЕС (27 стран), всего	14105	14672	14337	-3,9	129625	135927	-4,6
Босния и Герцеговина	60	35	52	69,3	527	481	9,7
Хорватия	0	5	13	-100,0	0	86	-100,0
Македония	20	31	24	-35,2	189	292	-35,4
Норвегия	65	60	51	8,3	507	425	19,5
Сербия	0	86	153	-100,0	346	1081	-68,1
Турция	3052	2997	2564	1,9	27153	25058	8,4
Прочие страны Европы, всего	3197	3214	2857	-0,5	28722	27422	4,7
Белоруссия	225	221	212	1,8	2026	1976	2,5
Казахстан	335	361	393	-7,2	2983	3633	-17,9
Молдова	30	63	0	-52,1	248	212	17,0
Россия	6234	5416	5716	15,1	53777	51538	4,3
Украина	2708	2954	2799	-8,3	25124	26546	-5,4
Узбекистан	65	66	57	-0,9	574	572	0,3
СНГ, всего	9597	9081	9177	5,7	84732	84477	0,3
Канада	1090	1074	1076	1,5	10293	9816	4,9
Куба	26	23	21	13,0	231	222	4,1
Сальвадор	9	8	7	12,5	74	70	5,7
Гватемала	28	41	23	-31,7	240	307	-21,8
Мексика	1460	1502	1424	-2,8	13331	13669	-2,5
Тринидад и Тобаго	52	43	45	20,8	469	467	0,4
США	7015	7233	6605	-3,0	68154	64726	5,3
Северная Америка, всего	9680	9924	9200	-2,5	92792	89277	3,9
Аргентина	158	473	451	-66,6	3614	4166	-13,3
Бразилия	2848	2859	2710	-0,4	26045	26842	-3,0
Чили	136	96	80	41,7	1288	1266	1,7
Колумбия	102	107	94	-4,7	1005	973	3,3

Окончание таблицы

Страна, регион	Сентябрь 2012 г., тыс. т	Сентябрь 2011 г., тыс. т	Сентябрь 2010 г., тыс. т	Изменение сентябрь 2012 г./ сентябрь 2011 г., %	9 мес 2012 г., тыс. т	9 мес 2011 г., тыс. т	Изменение 9 мес 2012 г./ 9 мес 2011 г., %
Эквадор	49	43	33	14,0	372	381	-2,4
Парагвай	4	4	5	0,0	30	20	50,0
Перу	102	80	73	27,5	782	659	18,7
Уругвай	13	8	6	62,5	96	57	68,4
Венесуэла	188	230	252	-18,3	1823	2417	-24,6
Южная Америка, всего	3600	3900	3704	-7,7	35055	36781	-4,7
Алжир	25	52	37	-51,8	407	407	-0,1
Египет	526	488	525	7,9	5016	4873	2,9
Иран	1090	1091	1035	-0,1	10727	9911	8,2
Марокко	50	36	34	38,0	436	472	-7,6
Саудовская Аравия	410	446	426	-8,1	3848	3959	-2,8
ЮАР	560	504	610	11,0	5120	5804	-11,8
Африка/Страны Среднего Востока, всего	2661	2617	2667	1,7	25554	25425	0,5
Китай	57950	57600	48678	0,6	542340	533270	1,7
Индия	6155	5829	5711	5,6	56851	55134	3,1
Япония	8798	8889	9236	-1,0	81321	81022	0,4
Южная Корея	5602	5503	4694	1,8	52160	50637	3,0
Тайвань	1780	1767	1602	0,7	15888	17199	-7,6
Страны Азии, всего	80285	79587	69921	0,9	748560	737262	1,5
Австралия	430	562	603	-23,5	3693	5288	-30,2
Новая Зеландия	81	63	67	27,8	684	629	8,8
Океания, всего	511	626	670	-18,3	4378	5917	-26,0
МИР, всего*	123637	123622	112534	0,0	1149417	1142489	0,6

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

По материалам WSA

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

METALFORUM
Exhibition of Metallurgy,
Foundry and Metal Industry

METALFORUM 2013 4-7 июня 2013 г. г. Познань, Польша **Международная выставка по металлургии, литью и металлообработке**

Профили выставки:

- Добыча и переработка руд черных и цветных металлов
- Сырье металлургического производства – руды и концентраты, лом, отходы и шлаки
- Машины и оборудование для металлургии – **плавильные, отжиговые печи**, литейные ковши и литейные и формовочные машины, прокатные станы, волочильное, намоточное и обрезающее оборудование
- Прессы и экструдеры. Молоты и **печи для термообработки**
- Оборудование для производства труб и проволоки, листа и фольги
- Материалы и добавки – **огнеупоры**, смеси, стержни, опоки
- Машины и оборудование для очистки и снятия напряжений в отливках
- Машины и оборудование для порошковой металлургии
- Металлы, сплавы черных и цветных металлов и изделия из них
- Трубы, проволока, пружины, кабели, цепи, продукция порошковой металлургии
- Металлоконструкции для промышленности и строительства, инструмент
- Научно-исследовательские разработки, услуги, программное обеспечение и т. п.

<http://www.expoclub.ru/>

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. — 2011. — Vol. 31, № 3. — P. 198. Англ.

Таблица 1. Производство огнеупоров в Японии в 2010–2011 гг.* (по данным Японской ассоциации огнеупоров), тыс. т

Виды огнеупоров	2010 г.	2011 г. (апрель – сентябрь)	Виды огнеупоров	2010 г.	2011 г. (апрель – сентябрь)
<i>Огнеупорные изделия</i>			<i>Неформованные огнеупоры</i>		
Шамотные	65,6	33,7	Бетоны	293,8	134,9
Высокоглиноземистые	63,0	32,7	Пластичные массы	22,9	10,3
Глиноземоуглеродистые	26,2	13,2	Торкрет-массы	170,4	74,8
Кремнеземистые	1,1	0,8	Набивные массы	25,5	10,6
Хромитопериклазовые	25,8	12,9	Покрытия	159,6	89,1
Периклазоуглеродистые	66,0	31,3	Мертели	26,3	13,1
Доломитовые	0,0	0,0	(Неясная классификация)	(36,9)	(20,2)
Цирконовые	7,8	3,2	Итого неформованных огнеупоров	735,4	353,0
Карбидкремниевые	11,0	5,2	Всего огнеупоров	1114,6	541,9
Теплоизоляционные	5,5	2,7	* Финансовый год (с 1.04 по 31.03).		
Прочие	32,0	15,6			
(Неясная классификация)	(75,2)	(37,6)			
Итого изделий	379,2	188,9			

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

Финансовый год (с 1.04 по 31.03)	Производство стали (A), 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		
		изде- лий	неформо- ванных огнеупо- ров	всего	изде- лий	неформо- ванных огнеупо- ров	всего	изде- лий (B)	неформо- ванных огнеупо- ров (C)	всего D = B + C	B/A	C/A	D/A
2010	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 (апрель – сентябрь)	53311	151 (31,3) 189* ⁴	333 (68,7) 353* ⁴	484 (100,0) 542* ⁴	168	345	513	120 (72,2)	272 (78,8)	391 (76,3)	2,2	5,1	7,3

*¹ По данным Японской федерации черной металлургии.
*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 2001–2009 гг. опубликованы в № 7 журнала «Новые огнеупоры» за 2012 г.

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

Вид огнеупорного сырья	Август 2012 г.	Сентябрь 2012 г.	Октябрь 2012 г.
<i>Глинозем и боксит</i>			
Глинозем спеченный, 98,5–99,5 % Al_2O_3 , насыпью, fob США	675–725	675–725	675–725
Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob	800–850	800–850	800–850
Глинозем плавленный 95 % Al_2O_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
Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм, Al_2O_3 , % / Fe_2O_3 , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang:			
Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	395–430	395–430	395–430
Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	470–525	470–525	470–525
Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден	460–510	460–510	460–510
<i>Хромовая руда</i>			
Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr_2O_3 , насыпью, fob	425–500	425–500	425–500
<i>Графит кристаллический</i>			
Cif европейские порты:			
крупночешуйчатый:			
94–97 % C, +80 меш	1800–2200	1800–2200	1300–1800
90 % C, +80 меш	1400–2000	1400–2000	1400–2000
среднечешуйчатый:			
90 % C, +100–80 меш	1150–1450	1150–1450	1150–1450
94–97 % C, +100–80 меш	1300–1900	1600–1900	1100–1700
85–87 % C, +100–80 меш	1000–1300	1000–1300	1000–1300
мелкочешуйчатый:			
90 % C, –100 меш	1100–1400	1100–1400	900–1100
94–97 % C, –100 меш	1200–1800	1200–1500	1150–1450
<i>Огнеупорные глины</i>			
Шамот из США, Clay, Mulcoa, 47 % Al_2O_3 , fob, долл./кор. т			
<i>Магнезильное сырье</i>			
Греческий сырой магнезит, <3,5 % SiO_2 , fob порты Восточного 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 % MgO	430–470	430–470	430–470
То же, 94–95 % MgO	410–480	410–480	410–480
То же, 97,5 % MgO	560–600	560–600	560–600
Кальцинированный магнезит кусковой, 90–92 % MgO, fob Китай	320–360	320–360	320–360
<i>Карбид кремния</i>			
8–220 меш, cif Великобритания:			
черный, ~99 % SiC, сорт I, евро/т	1900–2100	1900–2100	1900–2100
то же, сорт II, евро/т	1500–1650	1500–1650	1500–1650
огнеупорного сорта, min 98 % SiC, евро/т	1500–1800	1500–1800	1500–1800
то же, min 95 % SiC, евро/т	1350–1450	1350–1450	1350–1450
<i>Минералы силлиманитовой группы</i>			
Андалузит, fob Трансвааль, 57–58 % Al_2O_3 , насыпью, партиями по 2000 т, евро/т	235–280	235–280	235–280
Кианит обожженный, ex-works с предприятий США, 54–60 % Al_2O_3 , партиями по 22 т	373–439	373–439	373–439
<i>Циркон</i>			
Насыпью, fob:			
Австралия (стандарт)	2400–2600	2400–2600	2400–2600
США (стандарт)	2550–2750	2550–2750	2550–2750
ЮАР (керамический сорт)	2300–2650	2300–2650	2300–2650

По данным «Industrial Minerals»



ИНТЕРНЕТ-НОВОСТИ (ноябрь 2012 г.)

6.11.12 / В России в 2013 г. войдут в строй 4 металлургических мини-завода

http://www.rusmet.ru/news.php?act=show_news_item&id=61109

В следующем году, по планам, в РФ будут введены в строй 4 металлургических мини-завода. Их специализация — производство строительного металлопроката. Так, сортовой мини-завод «Северстали» в Балаково собираются запустить во втором квартале 2013 г. Производительность предприятия 1 млн т проката в год. Еще один проект, полномасштабный запуск которого запланирован на 2013 г., будет реализован НЛМК в Калужской области. Комплекс будет включать электросталеплавильный передел (мощность первой очереди составит 1,5 млн т стали в год) и сортовой стан, пишет «Коммерсантъ». Еще два производственных прокатных комплекса начнут работу у «Евразия». Станы Южный (будет построен в Ростовской обл.) и Восточный (север Казахстана) будут выпускать до 0,45 млн т проката в год.

Источник: Металлсервис

27.11.12 / Есть первый миллион! ДП-3 на ЕМЗ начала оправдывать вложенные в нее средства

http://www.rusmet.ru/news.php?act=show_news_item&id=61215

В конце октября 2012 г. самая продвинутая печь в Украине — доменная печь № 3 Енакиевского металлургического завода — выплавляла свой первый миллион тонн чугуна. Построенная около года назад доменная печь до сегодняшнего дня остается наиболее современной в стране и эффективно отработывает вложенные в нее инвестиции.

Амбициозный проект ЕМЗ по строительству новой доменной печи № 3 на месте старой берет свое начало еще в 2007 г., однако из-за мирового финансового кризиса проект с предполагаемым сроком окупаемости в 4 года был на какое-то время приостановлен. Современный доменный комплекс, не имеющий аналогов в Украине по своим техническим характеристикам, был запущен лишь в начале декабря 2011 г. Новая домна производительностью 1,2 млн т чугуна в год стала наиболее крупным объектом завода с общими инвестициями в размере \$220 млн и значительно отличалась не только от двух других доменных печей предприятия, но и от печей всех отечественных металлургических заводов.

Впервые в украинской металлургии был внедрен ряд передовых технологий и применены новейшие системы контроля, позволяющие значительно повысить эффективность агрегата и снизить себестоимость конечной продукции. В частности, впервые в Украине доменная печь оснащена бесконусным загрузочным устройством типа Миди (фирмы «Paul Wurth», Люксембург), позволяющим снизить расход кокса и в то же время повысить производительность домны на 5 %. В новой печи применена новая схема огнеупорной кладки горна доменной печи, что увеличивает стойкость футеровки в 4 раза, а срок работы агрегата — до 15 лет без ремонта горна. Новый доменный комплекс оснащен также новейшими системами очистки доменного газа и улавливания пыли (фирмы «Paul Wurth»), которые увеличивают степень очистки вредных выбросов до 99,9 %, что значительно выше, чем у всех используемых в стране аналогов. При этом газоочистка не только выполняет функции непосредственной очистки доменного газа от примесей, но и предоставляет возможность использовать его в дальнейшем в качестве топлива на других производственных объектах завода вместо природного газа.

Технологический процесс по всему комплексу доменной печи контролируется автоматизированными системами управления фирмы «Siemens VAI», Австрия, что не только увеличивает эксплуатационную надежность узлов агрегата, но и повышает контроль процесса выплавки чугуна, а также позволяет оперативно принимать меры по устранению внеплановых остановок доменной печи. Установленная АСУ ТП представляет собой принципиально новую единую сеть управления, которая базируется на информации более чем 5000 контрольных параметров. В настоящее время впервые в Украине на енакиевской доменной печи № 3 внедрен четвертый уровень управления АСУ ТП, что можно считать принципиально новым для доменного производства Украины.

Современный доменный комплекс для ЕМЗ — это лишь первая часть курса масштабной реконструкции и обновления производственных мощностей завода, которые ведутся последние шесть лет. Следующие на очереди — строительство установки по вдуванию пылеугольного топлива, новый кислородный блок и современная аглофабрика.

Источник: Rusmet.ru

29.11.12 / Индия выйдет на второе место в мире по производству стали

http://www.rusmet.ru/news.php?act=show_news_item&id=61226

По прогнозам, Индия уже после 2015 г. выйдет на второе место в мире по производству нерафинированной стали. Быстрое развитие инфраструктуры и увеличение потребления стали позволят стране подняться с нынешнего четвертого места и обойти Японию и США. Так, до 2020 г. в сталелитейной отрасли страны запланировано около 300 проектов, что может увеличить мощности до 488,56 млн т. В 2011 г. потребление стали в Индии составило 67 млн т, что более чем в 2 раза выше по сравнению с 2001 г. (30,7 млн т). Порядка 60 % потребляется в настоящее время в строительной отрасли и за счет развития инфраструктуры. При этом производство возросло до 71,3 млн т при мощности 78 млн т нерафинированной стали. Выпуск готовой стальной продукции составил 70,32 млн т. К 2015–2016 гг. выпуск в Индии нерафинированной стали достигнет 112,5 млн т, готовой продукции — 92,3 млн т.

Источник: sogra.ru

6.11.12 / На «Уральской стали» введена в промышленную эксплуатацию установка вакуумирования

2 ноября 2012 г. введена в промышленную эксплуатацию установка вакуумирования стали в электросталеплавильном цехе «Уральской стали» (входит в компанию «Металлоинвест»). На установке вакуумирования планируется обрабатывать до 1,2 млн т жидкой стали в год, в том числе для производства штрипсов, толстолистового, конструкционного проката, трубной заготовки, а также непрерывной круглой заготовки. Кроме того, установка позволит освоить производство штрипсов из стали высокого класса прочности (X80–X100).

Срок реализации инвестиционного проекта составил два года. Его общая стоимость — более 700 млн руб. Контракт на поставку технологического оборудования был заключен с компанией «Siemens VAI» в июне 2010 г. В марте 2012 г. было проведено горячее опробование вакууматора. С марта по октябрь 2012 г. на установке в режиме опытно-промышленной эксплуатации было обработано 0,3 млн т стали.

Источник: Rusmet.ru

26.11.12 / На сортовом мини-заводе «Северстали» начался монтаж печи-ковша и установки подачи сыпучих

http://www.rusmet.ru/news.php?act=show_news_item&id=61212

На площадке строящегося сортового мини-завода «Северстали» в Саратовской области в активном

графике продолжается монтаж основного технологического оборудования. В ближайшие 3–4 мес планируется завершить установку двух агрегатов в электросталеплавильном цехе (печь-ковш и установка подачи сыпучих). К настоящему времени под установку подачи сыпучих готовы фундаменты и начат монтаж металлоконструкций. Этот агрегат входит в комплекс выплавки стали и служит для обеспечения шахтной печи и печи-ковша шлакообразующими и легирующими материалами. Изготовитель и поставщик установки — компания «Йойст» («Joest GmbH & Co. KG»), Германия. Полностью автоматизированная система по заданной программе будет распределять ферросплавы, шлакообразующие или углеродсодержащие материалы в зависимости от этапа выплавки стали — в шахтную печь и ковш или в печь-ковш. Производительность установки подачи сыпучих составит 160 т/ч.

Высокий уровень автоматизации установки позволит минимизировать потери дорогостоящего сырья. Точные дозировки добавок при этом позволяют обеспечить высокое качество готовой продукции. Системами автоматизации оборудования также печь-ковш, в которой расплавленный в шахтной печи металл доводится до заданных параметров по химическому составу и температуре. Производительность печи-ковша составит 125 т/плавку. Как и все оборудование, поставленное для электросталеплавильного цеха компанией «Сименс» («Siemens VAI Technologies», Германия), этот агрегат является энергосберегающим и потребляет меньше электроэнергии, чем аналогичные установки.

Источник: severstal.com

ОАО БКО в числе лучших предприятий России

http://www.borovichi-nov.ru/news/2012/noyabr/oao_bko_v_chisle_luchshih_predpriyatij_rossii/

В рамках Всероссийского конкурса «1000 лучших предприятий и организаций России-2012» Боровичский комбинат огнеупоров в 10-й раз стал победителем конкурса с вручением медали и диплома. Торжественное награждение состоялось 18 октября 2012 г. в Москве в ГК «Президент-Отель». ОАО БКО стало победителем в номинации «За высокую деловую активность и эффективную деятельность». Были отмечены большой вклад БКО в обеспечение стабильного подъема российской экономики, в поддержание экономики города Боровичи и района, а также значительный вес предприятия в отрасли. ■

Поздравляем юбиляра

К 75-летию ЮРИЯ ДМИТРИЕВИЧА САГАЛЕВИЧА

16 января 2013 г. исполнилось 75 лет заслуженному металлургу РФ, одному из старейших огнеупорщиков России **Юрию Дмитриевичу Сагалевичу**.

Ю. Д. Сагалевич родился в г. Ейске Краснодарского края. Свой трудовой путь он начал в 1956 г. в Украине после окончания Артемовского керамико-механического техникума прессовщиком цеха Красноармейского динасового завода, затем он работал мастером шамотного цеха № 1 на Красногоровском огнеупорном заводе, старшим производственным мастером, заместителем начальника, начальником цеха; одновременно Юрий Дмитриевич учился в Украинском политехническом институте, который закончил в 1971 г. по специальности химическая технология керамики и огнеупоров.

В 1969 г. Ю. Д. Сагалевич был назначен директором Красногоровского огнеупорного завода. Под его руководством и при его непосредственном участии на заводе были созданы участки по производству плит для шибберных затворов и специальных корундовых огнеупоров для нужд обороны, проведена реконструкция помольного отделения динасового цеха, построено и выведено на проектную мощность новое прессовое отделение шамотных огнеупоров с полусухим способом прессования, построены комплекс с тремя современными туннельными печами в шамотном цехе № 1 и участок по производству неплавающих мертелей в шамотном цехе № 2. Огромное внимание социальной сфере превратили Красногоровку в один из красивых и благоустроенных городов в Украине. В парке отдыха был построен летний плавательный бассейн, реконструирован Дворец культуры. Заводской профилакторий был оснащен современным медицинским оборудованием. Широкий размах получило жилищное строительство. Ежегодно сдавалось в эксплуатацию не менее 100 квартир.

Благодаря большому производственному опыту и организаторским способностям в 1975 г. Ю. Д. Сагалевич был назначен генеральным директором объединения «Укрогнеупорруд». Работая в этой должности около 10 лет, Юрий Дмитриевич уделял большое внимание техническому перевооружению огнеупорной промыш-



ленности Украины. В 1983 г. он подготовил докладную записку о состоянии дел на огнеупорных предприятиях Украины и направил ее второму секретарю ЦК Компартии Украины. В соответствии с этим вышло Постановление Секретариата ЦК Компартии Украины, в котором были предусмотрены на 1983–1985 гг. дополнительные капитальные вложения как на строительство и реконструкцию производственных объектов, так и на жилищное строительство. Огромные средства были выделены на замену устаревшего оборудования. Неудовлетворительное состояние коксовых батарей требовало в 80-е годы их переделки, для этого необходимо было более чем в 2 раза увеличить производство динасовых и шамотных изделий. Большое число газоканальных печей на Красногоровском и Красноармейском заводах подверглись капитальным ремонтам, и параллельно начато строительство 243-м туннельных печей для обжига динасовых коксовых огнеупоров, производство которых в 1981–1988 гг. достигло 63 тыс. т в год. Это позволило обеспечить не только ремонт коксовых батарей в Украине, но и отгрузку этих огнеупоров за рубеж. Строительство туннельных печей дало возможность вывести из эксплуатации газоканальные и кольцевые печи с использованием тяжелого ручного труда.

Умение объединить вокруг себя единомышленников, нестандартность мышления, стремление к поиску но-

вых путей для реализации намеченных планов позволили объединению «Укрогнеупор» успешно решать любые поставленные задачи. За период работы Ю. Д. Сагалевича в объединении было построено шесть 243-м туннельных печей для обжига динасовых изделий, два цеха по производству плит для бесшовной разливки стали, цех теплоизоляционных вкладышей на Северском доломитном комбинате, созданы мощности по добыче огнеупорного сырья, освоено производство крупногабаритных блоков для строительства коксовых печей взамен штучных изделий. За эту работу коллективу разработчиков, в том числе и Ю. Д. Сагалевичу, было присвоено звание «Лауреат премии Совета Министров СССР».

В 1985 г. Ю. Д. Сагалевич был назначен начальником ВПО «Союзогнеупор» МЧМ СССР. Работая в этой должности, Юрий Дмитриевич отдал много сил и творческой энергии совершенствованию производственных процессов, освоению новых видов продукции, изменению хозяйственного механизма, автоматизации и механизации производственных процессов на огнеупорных предприятиях.

В 1991 г. в связи со структурными изменениями в государственном аппарате на базе ВПО «Союзогнеупор» было создано ООО «Огнеупорпром», преобразованное затем в концерн «Огнеупорпром», генеральным директором которого был избран Ю. Д. Сагалевич.

Около 10 лет Юрий Дмитриевич являлся главным редактором журнала «Огнеупоры», который служил важнейшим источником информации для специалистов огнеупорной, металлургической и других отраслей промышленности. Обладая высокой работоспособностью, требовательностью к себе и к подчиненным, Юрий Дмитриевич пользовался большим авторитетом среди огнеупорщиков и металлургов. Его труд отмечен высокими государственными наградами – орденом Трудового Красного Знамени, орденом Дружбы народов, орденом «Знак Почета», медалями, Почетной грамотой Президиума Верховного Совета УССР; ему присвоено звание «Заслуженный металлург Российской Федерации».

Огнеупорщики России и стран СНГ, редакция журнала «Новые огнеупоры», друзья и коллеги сердечно поздравляют Юрия Дмитриевича с 75-летием и желают ему крепкого здоровья, успехов и счастья в жизни!

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Реферат и ключевые слова желательно представлять также в английском варианте. Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Все материалы статьи редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по e-mail, допускается оформление изображений только в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, CDR. Изображения (за исключением диаграмм Excel), введенные в файлы формата doc, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издательское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы получают 1 экземпляр журнала или оттиск своей статьи, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованный в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Новые огнеупоры», в формате PDF высылается авторам по e-mail.

Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- Формат документа до обреза 215×300 мм, после обреза: ширина 205 мм, высота 290 мм. Необходимая прибавка (на обрез) по 5 мм со всех сторон.
- Значимые элементы (текст или изображение) должны отстоять не менее чем на 7 мм от края документа (205×290 мм). Разрешение, необходимое для печати, 300 dpi, формат документа TIF, jpeg, цветовая модель CMYK.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. Both the abstracts and key words should be also presented in English. Bibliographical list should be drawn up in accordance to the standard GOST 7.1–2003. Please don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be presented to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in TIF format (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, CDR. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of doc format are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to the Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the journal or one copy of the article as the compensation, the copy can be sent to the main author or to any other author (by authors' direction). It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author. The article published in the journal «Novye Ogneupory» forwarded also to the author by e-mail in pdf format.

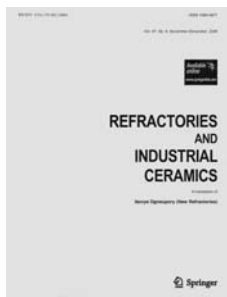
Technical requirements to advertising in the journal «New Refractories» (for every page)

- Format of a document to the edge 215×300 mm, after the edge: width 205 mm, height 290 mm. Necessary addition (for the edge) 5 mm on every side.
- Important elements (text or images) should be placed not less than 7 mm from the edge of document (205×290 mm). Resolution required for printing is 300 dpi, document format is TIF, JPEG, color model CMYK.

ВНИМАНИЕ!



Springer



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

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

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

Редакция

ABSTRACTS

UDC 669.046.52+669.046.58

The forming of magnesia slags with rational composition in course of high-phosphorus cast iron conversion and the hard-wearing slag skull application on the lining with the using of magnesia-alumina flux

Demidov K. N., Vitushchenko M. F., Smirnov L. A., Zolin A. N., Babenko A. A., Bogomyakov V. I., Vozchikov A. P., Yablonskii V. I., Dobromilov A. A., Borisova T. V., Firsov D. E., Krivykh L. Yu., Kutdusova Kh. Sh. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 3–5.

The conversions of high-phosphorus cast iron in course of steelmaking in 300-t oxygen converters under the magnesia slags of the rational composition at the «ArselorMittal Temirtau» Stock Company are regarded in the article. The special technology is developed and considered which includes both the forming of the saturated magnesia slag (8–11 % MgO) with the basicity 3,0–3,4 till the end of the oxygen lancing process and the installation of hard-wearing skull coating (with the durability 1–2 meltings) on the lining in course of slag's blowing with high-pressure nitrogen and with magnesia-alumina flux (MAF) additions. The application of MAF provides the MgO's high concentration in the slag (up till 9–10 %) with the keeping of needed limit of phosphorus removal (97,1–98,1 %) given that the average phosphorus content in the metal is 0,013–0,017 %. Ill. 3. Tab. 1.

Key words: oxygen steelmaking converter, high-phosphorus cast iron conversion, slag saturation with magnesia oxide, magnesia-alumina flux (MAF), slag skull, phosphorus removing.

UDC 666.1.031

Complex glass raw material canasite makes the future of glass manufacturing

Melkonyan R. G. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 6–12.

The new hydrothermal method of glass raw material canasite preparation on base of chemical compounds of various compositions is developed in the article. For the first time the technique of batch preparation in aqueous media is presented. It is established that when applying the finely dispersed amorphous batch canasite for the glass-making the temperature of glass melting can be lowered by 250–300 °C, and the duration time of the glass melting can be two and half times less. The glass-making on base of canasite is performed without cullet addition. Ill. 4. Ref. 2. Tab. 1.

Key words: canasite, perlite, amorphous rock, hydrothermal method, glass-making.

UDC 666.762.11.002

Alumina containing wastes application in the production of ceramic materials of different assignment

Abdrakhimov V. Z. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 13–23.

The investigation shows that alumina containing wastes with more than 25 % of Al₂O₃ can be used in the production of ceramic materials of different assignment: acid proof

ones, clinker, bricks, and porous ones, with high physical and mechanical properties. Ill. 4. Ref. 41. Tab. 15.

Key words: alumina containing wastes, slag, slimes, spent catalyst IM-2201.

UDC 666.762.32:669.1.043.1

JSC «Borovichskii Refractory Works» activity at the market of oxide-carbon materials

Margishvili A. P., Filin G. V., Musevich V. A., Mozhzherin A. V., Duka A. P. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 24–27.

The operating results are regarded in the article in the field of supply and service of oxide-carbon products for the working lining of both steel-teeming ladles and metallurgical production converters. The main development trends are determined for the oxide-carbon brick work's design and resistance improvement by way of the continuous refinement of refractory material's quality and composition. Ill. 3. Ref. 3. Tab. 1.

Key words: oxide-carbon products, lining, converter, steel-teeming ladle, brick work design, working lining resistance.

UDC 666.76.001.8.002.5

Integrated processing lines for refractory production

Khlyst S. V., Gontar' V. I., Gontar' A. B., P'yankov A. Yu. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 28–30.

The product offering for weighing equipment which is manufactured by Research and Production Enterprise «Tomsk Electronic Company» for refractory production is described in the article. Ill. 2.

Key words: processing equipment, refractory production, Research and Production Enterprise «Tomsk Electronic Company» (RPE TEC).

UDC 66.041.498.043.1.044.24

The vehicle-mounted manipulator for automatic gunning of the converter's lining

Moskovchuk V. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 31–35.

The vehicle-mounted manipulator for the gunning of converter's lining is described in the article. The gunning manipulator is developed by «TBR casting technologies» (TBD's) daughter company, which is the member of «INTECO special melting technologies GmbH», Austria. The distinction properties of the vehicle-mounted manipulator, its operational aspects, as well as its advantages comparing to the other gunning machines offered at the market are given in the article. Ill. 6. Tab. 4.

Key words: manipulator for gunning, TBP Company, gunning work, converter lining.

UDC 666.762.2:621.365.5.036.53

The influence of the lining's manufacturing technology and of cast iron's melting in induction furnaces on the slag forming

Zavertkin A. S. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 36–39.

The resulting investigation of reasons for scaffold creation and crucible skulling in induction furnaces when cast iron melting is presented in the article. It is established that scaffold creating and slag sticking both take place as the refractory material interacts with the melting agents and both depend mainly on the melting technique. The sudden drops of melting temperature, the motion of the melt at the expense of the electromagnetic stirring, the foreseen and unforeseen additions, harmful components which fall in the furnace with the furnace charge, interaction of the melt, slag, atmosphere and crucible's lining, the furnace temperature, the area and speed of agent's interreacting influence the slag creating process. Ill. 5. Ref. 5. Tab. 1.

Key words: lining, induction furnace, cast iron melting, scaffold, slag, slag creating.

UDC 666.762.3.017:620.178.16

The estimation of slag resistance and slag-metal resistance for periclase-carbon and chrome-periclase refractories

Troshenkov N. A., Sokolov A. A., Grigoriev B. N., Likhodievskii A. V. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 40–43.

The results of laboratory investigation on the possibility of the periclase-carbon refractories application in the slag-line area of electrical furnace RNB 5500 for metal nickel producing at Transpolar branch of Mining and Metallurgical Company «Norilsk's Nickel» are given in the article. It is established that periclase-carbon refractory materials have elevated resistance against the melts of both slag and nickel plus slag comparing to the chrome-periclase refractories. Ill. 7. Ref. 3.

Key words: slag resistance, slag-metal resistance, arc electric furnace, refractories, crucible technique.

UDC 662.741.3.017:536.2.081.7

Heat conductivity of carbon materials

Kutuzov S. V., Vasil'chenko G. N., Chirka T. V., Panov E. N. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 43–48.

The analysis of the existing data on the carbon materials' heat conductivity and on the methods of their investigation is given in the article. The experimental facility is designed for bulk carbon materials' heat conductivity measurements in the temperature range of 100–1000 °C, the material particle size distribution being between 0 and 10 mm. The data about the heat conductivity of one-component charging material with various material and fractional composition is obtained. Ill. 4. Ref. 9.

Key words: heat conductivity, carbon materials, low-mesh coke, recycle one-component charging material, the unit for carbon materials' heat conductivity measurements.

UDC 661.55.002.2:016

Aluminum nitride. Methods of production

Elagin A. A., Beketov A. P., Baranov M. V., Shishkin R. A. // *New Refractories*. — 2012. — No. 11. — P. 49–55.

The review is carried out for both the Russian and foreign literature sources published over the last twenty years on the methods of aluminum nitride production process. The ground and comparatively simple technologies are analyzed together with the non-standard innovative techniques which allow to present the complete idea of the production methods for aluminum nitride all over the world. Ref. 43.

Key words: aluminum nitride, carbo- and methane-thermal reduction, nitriding, AlN single crystals, AlN films, AlN powders, laser ablation method, method of self-propagation high-temperature synthesis, method of burning in the alundum containers.

UDC 666.3/.7:621.9

The features of cutting by metal bond diamond cutter of difficult-to-treat materials

Belyakov A. B., Tserman S. N. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 56–59.

The cutting features are regarded for the treatment of hard-to-cut materials a kind as bakor refractories by diamond cutter. The cluster structure of the diamond container layer is proposed which provides more uniform load on the cutting grains, this in turn increases both the segment's cutting ability and durability of the work tool. Ill. 4. Ref. 8.

Key words: bakor refractory, refractory cutting, diamond cutter, self-sharpening, diamond clusters.

UDC 666.76.017:620.179.1

The investigation of the possibility to estimate the physical and mechanical properties of the refractory concretes products by acoustic method

Buravov A. D., Vikhman S. V., Kovarskaya E. Z., Moskovenko I. B., Stolbnev P. N. // *New Refractories*. — 2013. — No. 1. — P. 60–62.

The positive example of the acoustic method application to control the physical and mechanical characteristics for production batches of the heating furnaces' bottom blocks is shown in the article. The devices «Pulsar-1.2» as well as «Zvuk-203M» have been used for acoustic measurements. Ill. 4. Tab. 1.

Key words: acoustic controlling method, bottom blocks for heating furnaces, natural vibration frequencies (NVF), acoustic index (AI).

2013



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:**

- ООО «Урал-Пресс»: тел. (495) 789 86 36
- АРЗИ: Объединенный каталог «Пресса России» (индекс 87595)
- Роспечать: Каталог «Газеты. Журналы» (индексы 81376 и 82708)



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