



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
- ▲ Экология
- ▲ Экономика и рынок

3

МАРТ 2020

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 16.03.20. Формат 60х84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Грасс В. Э. Обескремнивание лейкоксенового концентрата при вакуумной силикотермической обработке.....5

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Барский Е. М. Оптимизация основных параметров сепарации сыпучих материалов в вертикальных каскадных сепараторах..10

ТЕПЛОТЕХНИКА

Нижегородов А. И. Перспективы применения и возможности электрических модульно-пусковых печей с новой конструкцией нагревательной системы.....14

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Обзорная статья

Пивинский Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих.....20

Комоликов Ю. И., Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Василенко О. Н., Пудов В. И. Свойства микропористой композиционной керамики на основе оксидов циркония и алюминия.....30

Жаникулов Н. Н., Таймасов Б. Т., Борисов И. Н., Даулетияров М. С., Айтуреев М. Ж., Джанмулдаева Ж. К. Получение малоэнергоёмкого цемента из техногенного сырья..34

Беляков А. В., Церман С. И. Эффективность «умных сегментов» при периферийном и торцевом алмазном шлифовании абразивных и неабразивных хрупких материалов..41

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Изменение структуры поверхностного слоя керамических изделий при эксплуатации. Часть 2.....50

Кайракбаев А. К., Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Исследования методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа в кислотоупорных керамических материалах на основе отходов производства.....56

Апалькова Г. Д. Расширение/усадка подовых масс при обжиге.....61

ЭКОЛОГИЯ

Аверкова О. А., Гольцов А. Б., Логачёв К. И., Минко А. В. Снижение пылеуноса из аспирационного укрытия за счет механического экранирования.....65

Abstracts.....73

RAW MATERIALS

Istomina E. I., Istomin P. V., Nadutkin A. V., Grass V. E. Desiliconization of leucoxene concentrate through the vacuum silicothermic reduction.....5

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Barskii E. M. Optimization of principal parameters of bulk materials separation in cascade classifiers.....10

HEAT ENGINEERING

Nizhegorodov A. I. Prospects of application and possibilities of electric modular-launch furnaces with a new design of the heating system.....14

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Review article

Pivinskii Yu. E. Cement free castable. Part 4. Refractory castable with silica binders.....20

Komolikhov Yu. I., Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Vasilenko O. N., Pudov V. I. Properties of microporous composite ceramics based on zirconium and aluminum oxides.....30

Zhanikulov N. N., Taymasov B. T., Borisov I. N., Dauletiyarov M. S., Aitureev M. Zh., Dzhannuldaeva J. K. Obtaining low-energy cement from industrial raw material.....34

Belyakov A. V., Tserman S. I. Efficiency of «smart segments» in peripheral and face diamond grinding of abrasive and non-abrasive brittle materials.....41

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. Changing the structure of the surface layer of ceramic products during operation. Part 2.....50

Kairakbaev A. K., Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Investigations by the method of NGR-spectroscopy of iron oxides in acid-resistant ceramic materials based on production waste.....56

Apalkova G. D. Expansion / shrinkage of bottom masses hearth during firing.....61

ECOLOGY

Averkova O. A., Goltsov A. B., Logachev K. I., Minko A. V. Reduction of dust extraction from an aspiration shelter due to mechanical shielding.....65

Abstracts.....73

К. х. н. **Е. И. Истомина** (✉), к. х. н. **П. В. Истомин**, к. т. н. **А. В. Надуткин**,
к. г.-м. н. **В. Э. Грасс**

ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО Российской академии наук»,
г. Сыктывкар, Россия

УДК 549.657.5:622.267.7

ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ВАКУУМНОЙ СИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Представлен новый подход к переработке лейкоксенового концентрата, основанный на вакуумном силикотермическом восстановлении оксидов титана и кремния с использованием технического кремния в качестве восстановителя. Показано, что в результате протекания высокотемпературных химических реакций, сопровождающихся образованием газа SiO, происходит обескремнивание лейкоксенового концентрата. Максимальная степень обескремнивания, достигнутая в проведенной серии экспериментов, составила 82 % при содержании элементарного кремния в исходной шихте 29 мас. %.

Ключевые слова: лейкоксеновый концентрат, вакуумная силикотермическая обработка, газ SiO, степень обескремнивания.

ВВЕДЕНИЕ

Ярегское нефтетитановое (лейкоксеновое) месторождение Республики Коми содержит значительные запасы титанового сырья, которые составляют, по некоторым оценкам [1], более половины всех разведанных запасов титана в России. Извлечение титана из лейкоксеновых руд ввиду особенности минерального строения лейкоксена, структура которого образована тонкими взаимными прорастаниями титановых минералов с кварцем [2], представляет собой довольно сложную технологическую задачу. На сегодняшний день разработаны и исследованы различные химические и физико-химические подходы к переработке ярегского лейкоксенового концентрата, в том числе с использованием методов сернокислотного разложения [3, 4], автоклавного выщелачивания [5–8], фторирования [9, 10], магнитной сепарации [11, 12], карботермического восстановления в азоте [13–16]. При этом, несмотря на внушительный объем исследований по данной тематике, проблема эффективной переработки труднообогатимых титановых руд Ярегского месторождения с учетом различных экологических и экономических факторов не нашла пока своего окончательного решения. В этой связи сохраняет актуальность

поиск новых технологических подходов к решению этой проблемы.

Ранее в Институте химии Коми НЦ УрО РАН был предложен метод вакуумной карботермической восстановительной переработки лейкоксенового концентрата с использованием активированного угля в качестве восстановителя, который обеспечивал высокую степень разделения кремниевого и титанового компонентов [17, 18]. Эффект обескремнивания достигался за счет образования в ходе высокотемпературных окислительно-восстановительных реакций газа SiO, который покидал реакционную зону и в дальнейшем мог быть легко сконденсирован в виде рыхлого налета в охлаждаемой зоне реактора. Существенным недостатком этого метода являлось образование наряду с газом SiO значительного количества других газообразных продуктов, а именно CO и CO₂. Это критическим образом сказывалось на снижении производительности процесса ввиду необходимости поддержания в реакционном объеме относительно глубокого вакуума (10–100 Па) путем непрерывной интенсивной откачки неконденсирующихся газов, образующихся в ходе карботермического восстановления.

Альтернативным подходом к обескремниванию лейкоксенового концентрата может стать вакуумное силикотермическое восстановление с использованием элементарного кремния в качестве восстановителя. Очевидно, что замена углеродного восстановителя кремнием позволяет исключить образование газов CO и CO₂ в ходе восстановительной обработки. Как следствие,



Е. И. Истомина

E-mail: istomina-ei@yandex.ru

снимаются ограничения на производительность процесса, связанные с необходимостью интенсивной откачки газов для поддержания достаточно высокого вакуума в реакционном объеме. При этом сохраняются также условия, необходимые для образования газа SiO, что потенциально может обеспечить высокую степень удаления кремния из продуктов восстановительной переработки. В настоящей статье представлены результаты исследований по силикотермическому восстановлению лейкоксенового концентрата в условиях вакуума с использованием технического кремния в качестве восстановителя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырья в работе использовали лейкоксеновый концентрат Ярегского нефтетитанового месторождения следующего химического состава, мас. %: TiO₂ 53, SiO₂ 38, Al₂O₃ 5, (Fe₂O₃ + FeO) 3; остальное — 1 мас. %. В качестве восстановителя использовали технический кремний марки Кр-00 (чистота >99 %, дисперсность 50 мкм). Составы

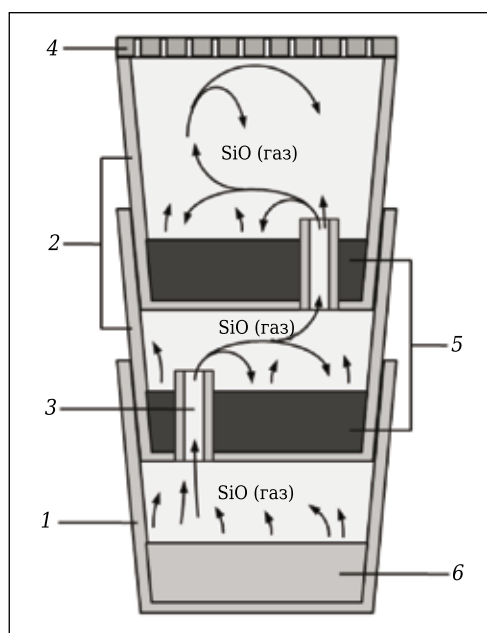


Рис. 1. Лабораторный реактор для силикотермической обработки лейкоксенового концентрата: 1, 2 — стеклоуглеродные тигли; 3 — газопроводящий канал; 4 — перфорированная крышка; 5 — химический поглотитель SiO; 6 — гранулированная реакционная смесь ЛК + Si

исходных смесей для проведения силикотермического восстановления лейкоксенового концентрата (ЛК) приведены в таблице. Порошки исходных реагентов смешивали с добавлением воды в качестве временной технологической связки. Образцы компактировали, а затем гранулировали путем перетирания через сито с размером ячейки 2,5 мм. Полученные гранулы высушивали до полного удаления влаги. Для проведения экспериментов использовали гранулы фракции 1,6–2,5 мм.

Силикотермическую обработку проводили в трехсекционном лабораторном реакторе, размещенном в рабочей камере вакуумной печи. Реактор обеспечивал защиту печи от паров SiO путем его химического связывания с веществом-поглотителем и представлял собой систему из трех вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей, соединенных между собой газопроводящими каналами диаметром 5 мм. Схема загрузки показана на рис. 1. Гранулированный образец массой 10 г загружали в нижнюю секцию реактора. В две верхние секции загружали поглотитель SiO, в качестве которого использовали активированный уголь марки БАУ-А фракции 1,6–2,5 мм. Суммарная масса поглотителя 6 г. Термообработку образцов проводили при постоянной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал нагрев со скоростью 2000 град/ч до 1380 °С и 200 град/ч до 1450 °С, изотермическую выдержку при 1450 °С в течение 45 мин, охлаждение со скоростью 4000 град/ч.

Фазовый состав продуктов определяли методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Cu K_α-излучение, Ni-фильтр). Количественное содержание кристаллических фаз в образцах оценивали по рентгеновским данным методом Ритвельда с помощью программы PowderCell 2.4 [19]. Микроструктуру продуктов синтеза и их элементный состав изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA3 SBU, оснащенном энергодисперсионным микроанализатором X-ACT (EDX).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что с увеличением количества восстановителя, вводимого в исходную шихту, степень обескремнивания лейкоксенового кон-

Состав исходной шихты и характеристика основных элементов в лейкоксеновом концентрате и продуктах его силикотермической обработки

Образец	Состав исходной шихты	Убыль массы, %	Атомные отношения основных элементов по данным EDX-анализа			Фазовый состав по данным РФА
			Si/Ti	Al/Ti	Fe/Ti	
ЛК0	100 % ЛК	—	1,06	0,15	0,05	TiO ₂ (рутил), TiO ₂ (анатаз), SiO ₂ (кварц)
ЛК1	83 % ЛК + 17 % Si	36,2	0,46	0,09	0,02	Ti ₂ O ₃ , SiO ₂ (кristобалит), SiO ₂ (кварц)
ЛК2	71 % ЛК + 29 % Si	57,3	0,19	0,10	0,02	Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ Si ₃

центра закономерно возрастала (см. таблицу). Так, атомное отношение Si/Ti, по данным EDX-анализа, для образца ЛК1 составило 0,46, для образца ЛК2 0,19, тогда как в исходном образце эта величина равнялась 1,06. На рис. 2 показаны микроструктура и EDX-картирование по элементам Si и Ti образца исходного лейкоксенового концентрата (ЛК0) и образца с максимальной степенью обескремнивания (ЛК2). Видно, что контраст EDX-картирования по Si у образца ЛК2 значительно ниже, чем у образца ЛК0. Согласно полученным результатам, максимальная степень обескремнивания лейкоксенового концентрата составила 82 % при содержании элементного кремния в исходной шихте 29 мас. %.

На рис. 3 показаны дифрактограммы образцов ЛК0, ЛК1 и ЛК2. Установлено, что в образце с максимальной степенью обескремнивания (ЛК2) кристаллические формы SiO_2 отсутствовали, а весь остаточный кремний содержался в виде сильно аморфизированного силицида титана Ti_5Si_3 , количество которого составляло 20–25 мас. %. Основная часть титана в ходе силицирующей обработки была восстановлена до трехвалентного состояния и присутствовала в продуктах в виде хорошо сформированного Ti_2O_3 . Результаты РФА активированного угля, расположенного в верхних секциях реактора, выявили появление в его составе SiC, образовавшегося в ходе термообработки образцов ЛК1 и ЛК2 в результате химического связывания газообразного SiO углем.

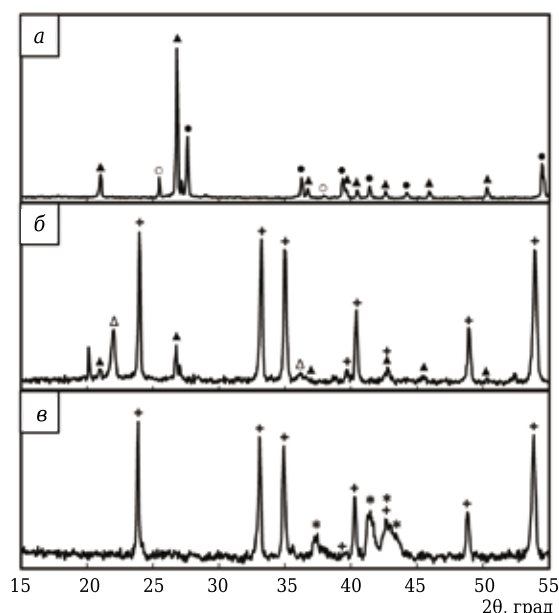


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ЛК0 (а), ЛК1 (б) и ЛК2 (в): ● — TiO_2 (рутил); ○ — TiO_2 (анатаз); ▲ — SiO_2 (кварц); Δ — SiO_2 (кристобалит); + — Ti_2O_3 ; * — Ti_5Si_3

На основании выявленных закономерностей фазообразования можно заключить, что процесс обескремнивания лейкоксенового концентрата в ходе вакуумного силикотермического восстановления является результатом протекания следующих окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся образованием SiO:

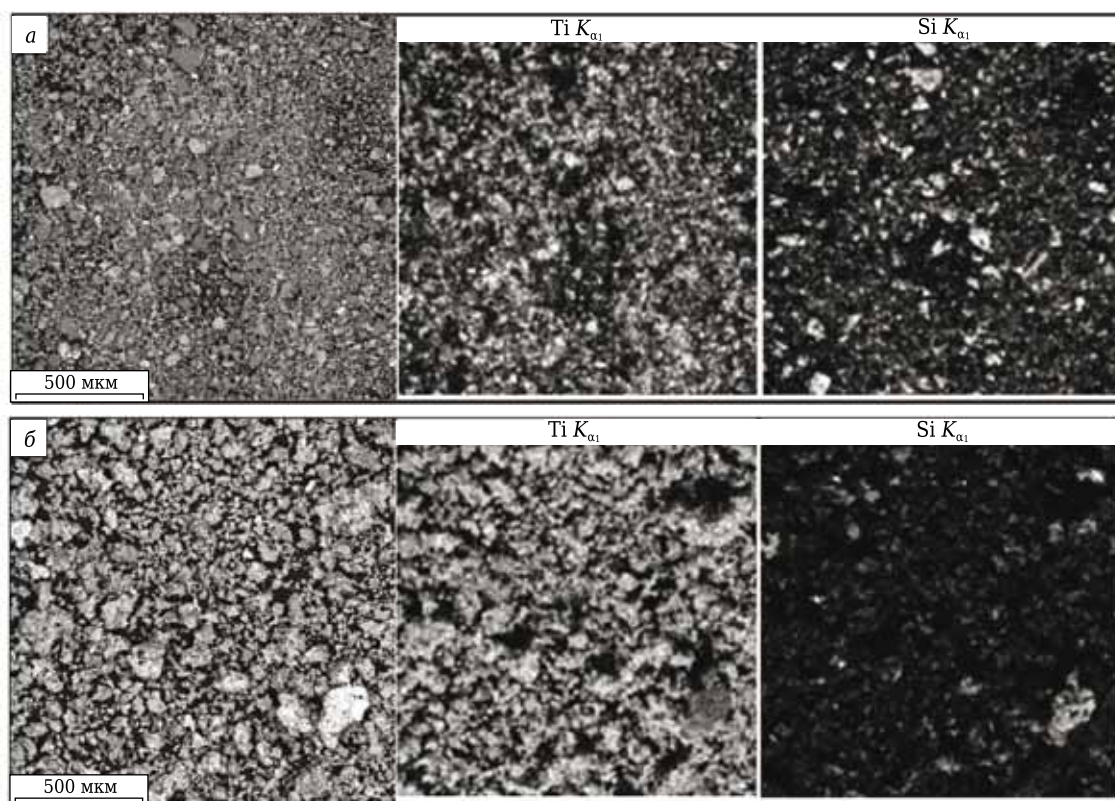
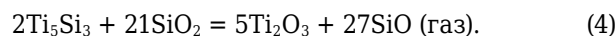
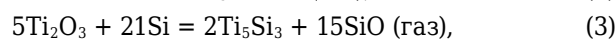
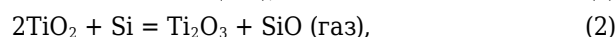


Рис. 2. Микроструктура (слева, СЭМ) и EDX-картирование по элементам Si и Ti (справа): а — ЛК0; б — ЛК2



Следует отметить, что наиболее быстрым и легко протекающим процессом в ходе силикотермического восстановления лейкоксенового концентрата является восстановление TiO_2 кремнием по реакции (2). Вторым по интенсивности процессом является образование Ti_5Si_3 по реакции (3); далее следует реакция газификации SiO_2 (1). Наконец, наиболее медленной реакцией является восстановление SiO_2 силицидом титана Ti_5Si_3 — реакция (4), которая в механизме обескремнивания лейкоксенового концентрата играет роль обратной связи, не позволяя Ti_5Si_3 накапливаться в продуктах восстановления и способствуя тем самым более полному удалению кремния. В ходе экспериментов было установлено, что продолжительность стадии обескремнивания при 1450 °C не превышала 45 мин.

По данным EDX-анализа был выявлен неравномерный характер распределения минорных компонентов в продуктах силикотермического восстановления лейкоксенового концентрата. На рис. 4 показаны микрофотография участка поверхности образца ЛК2 и EDX-картирование по элементам Al, O, Fe и Si. Видно, что алюминий преимущественно сконцентрирован на участках с кислородом, а железо — на участках с кремнием. Из этого следует, что атомы алюминия в основном входят в состав оксида трехвалентного титана Ti_2O_3 , вероятно, изоморфно замещая титан в металлической подрешетке. Напротив, атомы железа концентрируются в основном в Ti_5Si_3 в количестве 5–10 ат. %. Относительно высокая концентрация железа в кремнийсодержащей фазе позволяет предложить метод магнитной сепарации для извлечения Ti_5Si_3 из продуктов силикотермического восстановления лейкоксенового концентрата для достижения более высокой степени удаления кремния.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют предложить схему си-

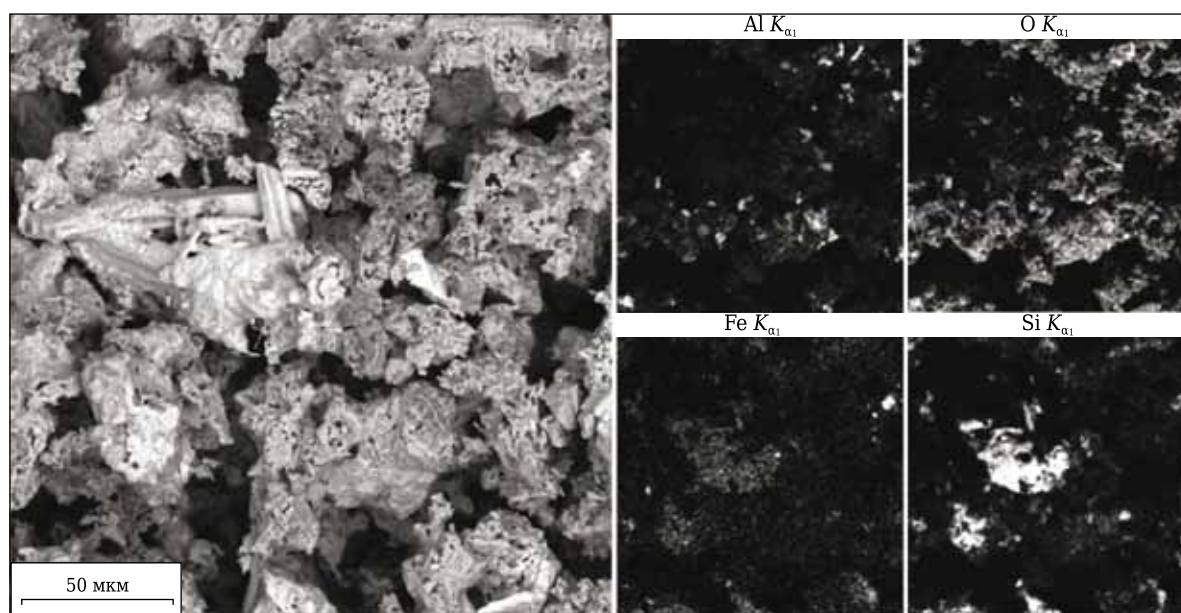


Рис. 4. Микроструктура участка поверхности образца ЛК2 (слева, СЭМ) и EDX-картирование по элементам Al, O, Fe, Si (справа)

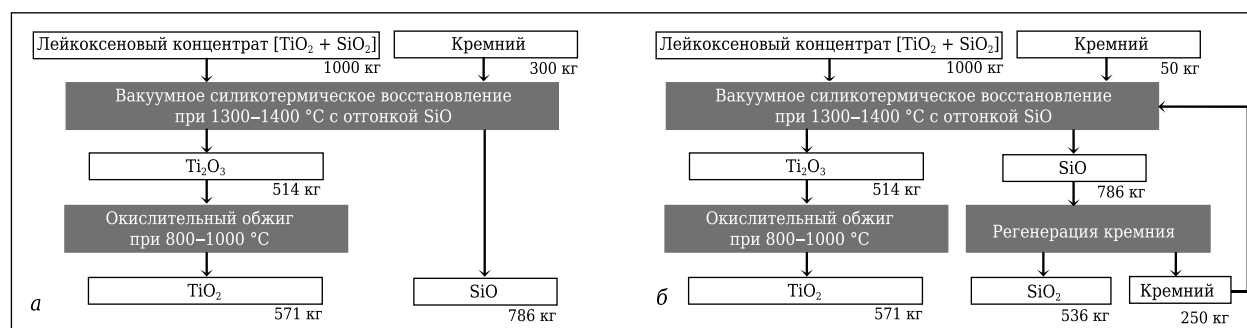


Рис. 5. Материальный баланс вакуумной силикотермической переработки лейкоксенового концентрата: а — основная схема; б — схема с регенерацией кремния

ликотермической переработки лейкоксенового концентрата, показанную на рис. 5, а. Кроме того, в предложенную схему может быть включена процедура регенерации кремния из конденсированного SiO₂, что позволяет значительно снизить расход кремния (рис. 5, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к переработке лейкоксенового концентрата, основанный на вакуумном силикотермическом восстановлении оксидов титана и кремния с использованием технического кремния в качестве восстановителя. Анализ результатов лабораторных экспериментов показал, что предлагаемым методом достигается разделение оксидов титана и кремния

в результате протекания высокотемпературных окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся образованием газа SiO. При этом другие газообразные продукты не образуются. Это значительно снижает требования к производительности вакуумной системы и создает предпосылки для масштабирования процесса. Максимальная степень обескремнивания, достигнутая в проведенной серии экспериментов, составила 82 % при содержании элементарного кремния в исходной шихте 29 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН (проект 18-3-3-31) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Библиографический список

1. **Тигунов, Л. П.** Титановые руды России: состояние и перспективы освоения / Л. П. Тигунов, Л. З. Быховский, Л. Б. Зубков. — М. : ВИС, 2005. — 104 с.
2. **Игнатъев, В. Д.** Лейкоксен Тимана: минералогия и проблемы технологии / В. Д. Игнатъев, И. Н. Бурцев. — СПб. : Наука, 1997. — 213 с.
3. **Коньк, О. А.** Сернокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксенового сырья / О. А. Коньк. — Препринт. — Сыктывкар : Коми филиал АН СССР, 1985. — Вып. 135. — 28 с.
4. **Горощенко, Я. Г.** Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита сернокислотным методом / Я. Г. Горощенко, Е. П. Беякова, Н. Н. Козачек. — Киев : Наукова думка, 1968. — 94 с.
5. **Батыгин, В. Г.** Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов / В. Г. Батыгин // Проблемы металлургии титана. — М. : Наука, 1967. — С. 101–108.
6. **Садыхов, Г. Б.** Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком / Г. Б. Садыхов, Ю. В. Заблоцкая, К. Г. Анисонян [и др.] // Перспективные материалы. — 2015. — № 1. — С. 65–71.
7. **Заблоцкая, Ю. В.** Автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата метасиликатом натрия / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко [и др.] // Технология металлов. — 2006. — № 9. — С. 2–7.
8. **Заблоцкая, Ю. В.** Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием Ca(OH)₂ / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, Т. В. Гончаренко [и др.] // Металлы. — 2011. — № 6. — С. 9–14.
9. **Карелин, В. А.** Фторидная технология переработки концентратов редких металлов / В. А. Карелин, А. И. Карелин. — Томск : НТЛ, 2004. — 221 с.
10. **Перовский, И. А.** Влияние механоактивации лейкоксена на эффективность процесса его переработки по фторидному методу / И. А. Перовский, И. Н. Бурцев // Перспективные материалы. — 2016. — № 2. — С. 66–73.
11. **Анисонян, К. Г.** Исследование процесса магнетирующего обжига лейкоксенового концентрата / К. Г. Анисонян, Г. Б. Садыхов, Т. В. Олюнина [и др.] // Металлы. — 2011. — № 4. — С. 62–66.
12. **Анисонян, К. Г.** О явлении ферромагнетизма в фазах Магнели, образующихся при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата / К. Г. Анисонян // Перспективные материалы. — 2008. — Спец. выпуск (5). — С. 527–531.
13. **Швейкин, Г. П.** Карботермическая переработка лейкоксена Ярегского нефтетитанового месторождения / Г. П. Швейкин // Проблемы создания специальных видов керамики на основе природного минерального сырья (оперативно-информационные материалы президиума Коми научного центра УрО РАН). — Сыктывкар : Коми НЦ УрО РАН, 1994. — 112 с.
14. **Швейкин, Г. П.** Переработка минерального и техногенного сырья карботермическим восстановлением / Г. П. Швейкин, В. А. Переляев // Изв. РАН. Сер. химическая. — 1997. — № 2. — С. 233–245.
15. **Швейкин, Г. П.** Исследование продукта карбонизации лейкоксенового концентрата / Г. П. Швейкин, А. П. Штин, И. В. Николаенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 25–27.
16. **Швейкин, Г. П.** Переработка лейкоксенового концентрата и получение на его основе продуктов и материалов / Г. П. Швейкин, И. В. Николаенко // Химическая технология. — 2008. — № 8. — С. 394–401.
17. **Голдин, Б. А.** Высокотемпературная восстановительная переработка оксидного минерального сырья / Б. А. Голдин, Ю. И. Рябков, П. В. Истомин, В. Э. Грасс. — Екатеринбург : УрО РАН, 2001. — 215 с.
18. **Истомин, П. В.** Карботермическое восстановление лейкоксенового концентрата в вакууме : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Истомин Павел Валентинович. — Сыктывкар, 1998. — 153 с.
19. **Kraus, W.** Powder Cell — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Crystallogr. — 1996. — Vol. 29. — P. 301. ■

Получено 30.10.19

© Е. И. Истомина, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс, 2020 г.

УДК 621.928.6:519.28

ОПТИМИЗАЦИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЕПАРАЦИИ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В ВЕРТИКАЛЬНЫХ КАСКАДНЫХ СЕПАРАТОРАХ

Анализ основных закономерностей распределения материала по ступеням вертикального каскада позволил обосновать оптимальность некоторых важных параметров сепарации. Показано, что наилучшего эффекта разделения можно достичь за счет подачи исходного материала в середину каскада. При этом количество ступеней нужно ограничить, так как с ростом их числа возрастание эффекта разделения затухает. Этот анализ позволил показать также ограниченность общепринятой «скоростной» гипотезы в теории гравитационных процессов, хотя до последнего времени эта гипотеза занимает в этой теории центральное место.

Ключевые слова: сепарация, каскад, эффективность, оптимизация, фракционное извлечение.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы сепарации сыпучих материалов по крупности или по плотности частиц широко применяют в различных отраслях. В последние годы были созданы различные типы каскадных сепараторов, которые с успехом применяют для разделения порошков крупностью от 1 мкм до 5–7 мм.

В общем случае каскадный сепаратор представляет собой вертикальную камеру, набранную из одинаковых или различных по конструкции секций, в одну из которых поступает исходный материал. Прогрессивность этих аппаратов заключается в том, что их разделительную способность можно легко и предсказуемо менять за счет изменения числа ступеней каскада, перемещения по высоте аппарата места подачи исходного материала, применения разных конструкций ступеней в одном аппарате.

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Гранулометрическую характеристику сыпучих материалов, применяемых при сепарации, можно представить узкими классами крупности. Обычно их определяют рассевом на стандарт-

ном наборе сит. Считается, что основные свойства внутри одного класса примерно одинаковы.

При разработке каскадной модели процесса были получены зависимости для распределения узкого класса крупности по ступеням каскада [1]. В верхней части каскада при $1 \leq i \leq i^*$ это выражение принимает вид

$$r_i = \frac{\left[1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1-i^*}\right] \left[1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^i\right]}{\left[1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1}\right]} (2k-1), \quad (k \neq 0,5), \quad (1)$$

где r_i — содержание некоторого узкого класса крупности на ступени i ; i — номер ступени каскада, считая сверху; z — число ступеней в каскаде (счет ступеней сверху вниз); i^* — ступень, на которую поступает исходный материал для сепарации; k — коэффициент разделения одной ступени, $k = r_{i-1}/r_i$ (рис. 1, б).

Доказано, что коэффициент разделения есть величина постоянная для фиксированного узкого класса крупности в каскаде с одинаковыми ступенями. Естественно, что для других классов коэффициент распределения будет иметь другое значение, также постоянное для всех ступеней каскада. Величину этого коэффициента удалось определить в зависимости от крупности и некоторых других характеристик частиц. Характер распределения материала между ступенями каскада для любого класса крупности показан на рис. 1, а.



Е. М. Барский
E-mail: barskym@bgu.ac.il

Фракционное извлечение $F_f(x)$ фиксированного класса крупности в мелкий продукт (вверх) при любом значении коэффициента k на основании выражения (1) составит

$$F_f(x) = r_1 k = \frac{\left[1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1-i^*}\right]}{\left[1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1}\right]}. \quad (2)$$

При $k = 0,5$ выражение, аналогичное выражению (1), принимает вид

$$r_i = \frac{(z+1-i^*)}{z+1} 2i. \quad (3)$$

В этом случае фракционное извлечение в мелкий продукт составляет

$$F_f(x) = r_1 k = \frac{z+1-i^*}{z+1}. \quad (4)$$

ОПТИМИЗАЦИЯ ЗОНЫ ПОДАЧИ МАТЕРИАЛА В КАСКАДНЫЙ СЕПАРАТОР

Попытаемся определить ступень каскада, на которую выгоднее всего подавать исходный материал для сепарации. Для этого возьмем производную от зависимости (1) по i :

$$\frac{\partial r_i}{\partial i} = \frac{\left[1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1-i^*}\right] \left[\left(\frac{1-k}{k}\right)^i \ln\left(\frac{1-k}{k}\right)\right]}{\left[1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1}\right] (2k-1)} = 0.$$

Так как в любом случае $\left(\frac{1-k}{k}\right)^i \ln\left(\frac{1-k}{k}\right) \neq 0$, то условие оптимальности нужно искать из выражения

$$1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1-i^*} = 0. \quad (5)$$

Выражение (5) при любых значениях z и i^* справедливо только в том случае, когда $\left(\frac{1-k}{k}\right) = 1$, т. е. когда $k = 0,5$. Другое условие $z+1-i^* = 0$ не имеет смысла, так как из него следует, что $i^* = z+1$. Таким образом, найденное значение $k = 0,5$ соответствует оптимальному разделению на одной ступени. Этот результат известен для некаскадных аппаратов, в которых разделение осуществляется одним актом [2]. Если это условие распространить на весь каскадный аппарат, то из выражения (4) следует

$$0,5 = \frac{z+1-i^*}{z+1}. \quad (6)$$

Отсюда

$$i^* = \frac{z+1}{2}.$$

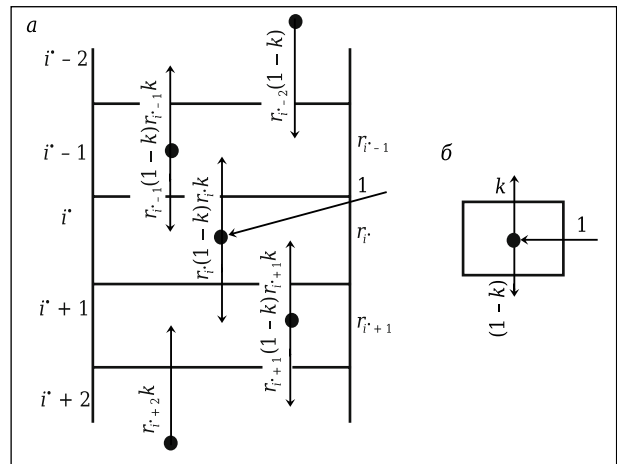


Рис. 1. Принципиальная схема распределения узкого класса крупности: а — между ступенями каскада; б — на одной ступени разделения

Это значит, что оптимальные условия для каскадного сепаратора соответствуют подаче исходного материала на среднюю ступень каскада.

Если выражение (6) подставить в выражение (2), получим

$$F_f(x) = \frac{1}{1 + \left(\frac{1-k}{k}\right)^{\frac{z+1}{2}}}. \quad (7)$$

Возьмем производную от $F_f(x)$ по k :

$$\frac{dF_f(x)}{dk} = \frac{\left[\frac{z+1}{2} \left(\frac{1-k}{k}\right)^{\frac{z-1}{2}} \left(\frac{1}{k}\right)\right]}{\left\{1 + \left(\frac{1-k}{k}\right)^{\frac{N+1}{2}}\right\}^2} = \frac{z+1}{2}. \quad (8)$$

Зависимость (8) показывает (рис. 2) угол наклона касательной в точке $F_f(x) = 0,5$ для кривой $F_f(x) = f(k)$.

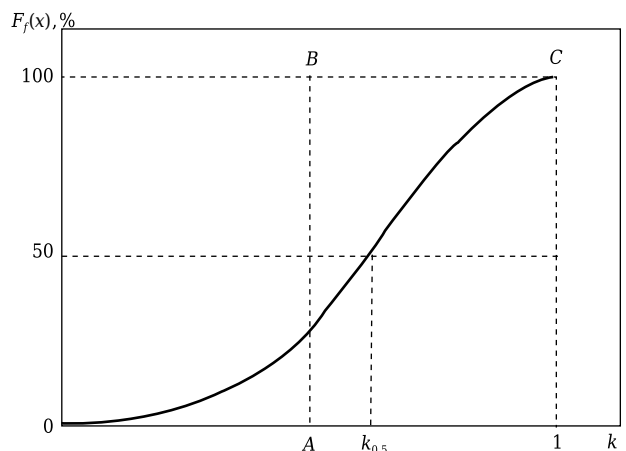


Рис. 2. Зависимость $F_f(x) = f(k)$

ОПТИМАЛЬНАЯ ВЫСОТА КАСКАДНОГО АППАРАТА

Важно определить, к какому пределу стремится фракционное извлечение узкого класса крупности при увеличении количества ступеней каскада и где находятся разумные пределы высоты аппарата. Для этого примем расчетные выражения при $k < 0,5$ в виде зависимости (2), при $k = 0,5$ в виде зависимости (4), а для $k > 0,5$ зависимость (2) приведем к виду

$$F_f(x) = \frac{\left(\frac{k}{1-k}\right)^{z+1} - \left(\frac{k}{1-k}\right)^{i^*}}{\left(\frac{k}{1-k}\right)^{z+1} - 1}. \quad (9)$$

Рассмотрим возможные варианты:

1. Если $k > 0,5$, то $\frac{1-k}{k} < 1$, в пределе знаменатель (2) стремится к единице. Определим предел для этого случая:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} F_f(x) = \lim_{z \rightarrow \infty} \left[1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1-i^*} \right] = 1 - \lim_{z \rightarrow \infty} \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1-i^*}.$$

Здесь конечный результат зависит от соотношения величин z и i^* :

a — при верхней подаче материала в аппарат $i^* = 1$:

$$F_f(x) = 1 - \lim_{z \rightarrow \infty} \left(\frac{1-k}{k}\right)^z = 1.$$

При этом весь материал выйдет вверх;

b — при нижней подаче материала $i^* = z$:

$$F_f(x) = 1 - \lim_{z \rightarrow \infty} \left(\frac{1-k}{k}\right)^1 = 1 - \frac{1-k}{k} = \frac{2k-1}{k}.$$

Эта часть материала извлечется вверх;

$в$ — при средней подаче материала $i^* = \frac{z+1}{2}$:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} F_f(x) = 1 - \lim_{z \rightarrow \infty} \left(\frac{1-k}{k}\right)^{\frac{z+1}{2}} = 1.$$

В конечном итоге и в этом случае весь материал извлечется в мелкий продукт.

2. Если $k < 0,5$, то $\frac{1-k}{k} > 1$, а $\frac{k}{1-k} < 1$. В этом случае из зависимости (9) можно получить:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} F_f(x) = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\left(\frac{k}{1-k}\right)^{z+1} - \left(\frac{k}{1-k}\right)^{i^*}}{\left(\frac{k}{1-k}\right)^{z+1} - 1} = \left(\frac{k}{1-k}\right)^{i^*}.$$

Рассмотрим также и для этого случая возможные варианты подачи материала в аппарат:

a — верхняя подача $i^* = 1$:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} F_f(x) = \frac{k}{1-k};$$

b — нижняя подача $i^* = z$:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} F_f(x) = 0.$$

В этом случае весь материал выйдет вниз;

$в$ — средняя подача $i^* = \frac{z+1}{2}$:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} F_f(x) = 0.$$

И здесь весь материал выйдет вниз.

3. Если $k = 0,5$, то

$$\lim_{z \rightarrow \infty} F_f(x) = \lim_{z \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{i^*}{z+1} \right].$$

В этом случае также все зависит от соотношения z и i^* :

a — при верхней подаче $i^* = 1$:

$$F_f(x) = 1.$$

Весь материал поднимается вверх;

b — при нижней подаче $i^* = z$:

$$F_f(x) = 0.$$

Весь материал выходит вниз;

$в$ — при средней подаче $i^* = \frac{z+1}{2}$:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} F_f(x) = \lim_{z \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{i^*}{z+1} \right] = \frac{1}{2}.$$

Таким образом, только в этом случае независимость от количества ступеней получается равноизвлекаемость узкого класса крупности в оба выхода. Это, как было показано ранее [1], определяет условие оптимальности всего аппарата относительно этой граничной крупности.

Для определения в общем случае оптимальности разделения в каскаде при любом значении i^* величина k определяется из соотношения

$$\frac{1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1-i^*}}{1 - \left(\frac{1-k}{k}\right)^{z+1}} = 0,5. \quad (10)$$

Отсюда совершенно четко вытекает зависимость коэффициента разделения k от числа ступеней и зоны подачи материала в аппарат: $k = f(z; i^*)$. Для получения оптимальной величины граничной крупности $x_{0,5}$ для всего аппарата необходимо обеспечить скорость восходящего потока $w_{0,5}$, соответствующую реализации зависимости (10), т. е. в общем случае $x_{0,5} = f(w_{0,5}; z; i^*)$.

Проиллюстрируем полученные результаты конкретным эмпирическим примером. Для каскадного сепаратора, состоящего из 11 одинаковых ступеней ($z = 11$), определяли условия оптимальности разделения для всего аппарата и одной ступени при изменении зоны подачи материала последовательно от верхней ступени ($i^* = 1$) до последней ($i^* = 11$). Ниже показана зависимость фракционного извлечения $F_f(x)$ одной ступени и всего аппарата в оптимальных условиях от зоны подачи материала в аппарат:

Степень ввода материала i ...	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$F_f(x)$, %:											
в аппарате при $k = 0,5$	91,6	83,3	75,0	66,7	58,3	50,0	41,7	33,3	25,0	16,7	8,3
для одной ступени k при											
$F_f(x) = 50$ %.....	0,33	0,42	0,45	0,47	0,485	0,5	0,515	0,535	0,55	0,585	0,667

Отсюда следуют важные выводы:

1. Скорость потока, равная скорости витания частиц граничной крупности, обеспечивает оптимальное разделение только в одном случае: при средней подаче материала в аппарат.

2. При всех других подачах условия витания не обеспечивают оптимальности разделения. Для получения оптимальности при подаче материала выше средней ступени скорости потока должны быть меньше скорости витания, а для нижних ступеней — больше скорости витания.

3. Все это свидетельствует о недостаточности «скоростной» гипотезы, являющейся определяющим фактором в современных теориях гравитационной сепарации. По этой теории гравитационные процессы сепарации имеют оптимальность только при условии витания частиц граничной крупности.

4. Оптимальность сепарации в общем случае определяется не только гидродинамическими свойствами твердых частиц и потока, но и в значительной степени конструкцией аппарата и его граничными условиями. При этом скорость потока может сильно отличаться от скорости витания граничных частиц

Вернемся к зависимости (8). Поясним ее с помощью графика функции $F_f(x) = f(k)$ (см. рис. 2).

На рис. 2 показана реальная кривая разделения; в идеальном случае эта линия должна быть вертикальной в точке пересечения кривой разделения в точке $F_f(x) = 50$ %, например по линии АВ. Зависимость (8) показывает угол наклона касательной в этой точке. Видно, что чем ближе кривая подходит к вертикали, тем выше эффективность процесса. Это значит, чем круче проходит рассматриваемая касательная, тем эффективнее разделение. Из зависимости (8) следует, что чем больше число ступеней, тем больше эффективность. Однако этот рост имеет предел. Так, при $z = 3$ угол наклона касательной составляет $\alpha = 63,5^\circ$, при $z = 7$ $\alpha = 76^\circ$, при $z = 15$ $\alpha = 83^\circ$.

Поэтому в одном каскаде количество ступеней можно ограничить максимум до $z = 10 \div 11$. Дальнейшее увеличение числа ступеней не приводит к ощутимому росту эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определено, что для одной ступени каскада или аппарата одноактного разделения условие оптимальности соответствует $k = 0,5$.

2. Наиболее эффективного разделения можно достичь при подаче исходного материала на среднюю по высоте ступень вертикального каскада.

3. Эффективность разделения зависит от числа ступеней каскада. Однако увеличение числа ступеней не обеспечивает пропорционального прироста эффекта. Поэтому число ступеней рекомендуется ограничивать разумными пределами.

4. Оптимальность сепарации определяется не только гидродинамическими свойствами твердых частиц и потока, но и в значительной степени конструкцией аппарата и его граничными условиями.

5. «Скоростная» гипотеза, являющаяся определяющим фактором современных теорий сепарации, с позиции полученных результатов выглядит явно несостоятельной.

Библиографический список

1. Barsky, E. Cascade separation of powders / E. Barsky, M. Barsky. — Cambridge : Cambridge International Science Publishing, 2006. — 466 p.
2. Barsky, E. Mathematical model for gravitational cascade separation of pourable materials at identical stages of a classifier / E. Barsky, M. Buikis. In: Progress in Industrial Mathematics at ECMI-2002. — Springer, 2004. — P. 229–233. ■

Получено 25.12.19
© Е. М. Барский, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ICSOBA 2020 — 38-я Международная конференция и выставка
Международного комитета по изучению бокситов, глинозема и алюминия**

12–16 октября 2020 г.

г. Цзинань, Китай

<https://icsoba.org/>

УДК 66.041.3-65:658.589

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЬНО-СПУСКОВЫХ ПЕЧЕЙ С НОВОЙ КОНСТРУКЦИЕЙ НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Проведен анализ способов повышения энергоэффективности электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита. Первый способ сводится к анализу энергоэффективности исходной шестимодульной печи с излучателями тепловой энергии из П-образного нихрома и структурной трансформации печного агрегата с переустановкой наименее эффективного нижнего модуля в параллельное соединение с верхним, максимально эффективным. Так образуется печь с последовательно-параллельным сопряжением модулей (ППС-печь). Второй способ, предложенный в предшествующих работах автора, основан на применении новых нагревательных систем с верхним расположением проволочных излучателей с круглым сечением, закрепленных на термокрышках из керамовермикулитовых плит. Оба эти способа, реализованные в модифицированных ППС-печах, дают синергетический эффект со снижением удельной энергоемкости обжига вермикулитовых концентратов в шестимодульной ППС-печи до 105,9 мДж/м³, а в четырехмодульной с применением «нулевого» неэлектрифицированного модуля до 63,5 мДж/м³.

Ключевые слова: электрическая модульно-спусковая печь, шестимодульная печь, подвесная нагревательная система, излучатели тепловой энергии, удельная энергоемкость обжига.

ВВЕДЕНИЕ

Обжиг сыпучих материалов — широко распространенная технология обработки для придания им полезных целевых свойств. Так, за несколько секунд частицы вермикулитового концентрата, подвергаясь высокотемпературной обработке, например в электрической модульно-спусковой печи, изменяются от изначально плоских зерен до объемных с пространственно-щелевидной структурой [1]. После такой трансформации вермикулит становится отличным теплоизоляционным материалом, оставаясь негорючим, химически и биологически инертным. Однако эта технология энергоемка, поэтому работа по совершенствованию этих и других типов электрических печей для обжига вермикулитовых концентратов, наиболее экологически чистых и безопасных, пока продолжается.

Обоснована [2] более высокая энергоэффективность нагревательной системы с верхним расположением излучателей, закрепленных на спецподвесках под термокрышками из ке-

рамовермикулитовых плит, обладающих высокой прочностью и малой теплопроводностью [3]. Как будет показано ниже, электрические модульно-спусковые печи с последовательно-параллельным соединением модулей обжига (ППС-печи) намного эффективнее своих предшественниц с нагревательной системой, состоящей из вытянутых вдоль модулей П-образных электрических излучателей из ленточного нихрома, расположенных на огнеупорном основании модулей печи [4].

Цель настоящей работы — повышение энергоэффективности электрических модульно-спусковых печей за счет синергетического эффекта — введения в конструкцию агрегата новой нагревательной системы, структурного изменения за счет иного сопряжения электрифицированных модулей и оптимизации их количества.

ИЗМЕНЕНИЕ КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МОДУЛЬНО-СПУСКОВОЙ ПЕЧИ

В качестве опытно-промышленной печи-аналога примем исходную шестимодульную печь [5] (рис. 1), в корпусе 1 которой размещены относительно узкие (0,69 м) и короткие (0,297 м) модули обжига 2, сопряженные в зонах пере-сыпания материала 3 последовательно сверху вниз. В верхней части печи расположены бункер



А. И. Нижегородов
E-mail: nastromo_irkutsk@mail.ru

сырья 4, спусковой лоток 5 и привод 6 барабана дозатора 7. Печь показана в производственном помещении со специально снятыми термодожками, поэтому видны ленточные нихромовые излучатели, раскаленные до 720–750 °С.

Результаты аналитических исследований шестимодульных печей с укороченными модулями обжига показали их прогнозную удельную энергоемкость 188–195 мДж/м³ [5], а испытания опытно-промышленного образца дали результат около 197 мДж/м³. При испытаниях для взвешивания брали пробы вспучивающегося вермикулита из зон пересыпания 3 для определения насыпной плотности ρ , кг/м³; средние по трем пробам данные для каждого модуля приведены в табл. 1 [5].

Рассмотрим данные четвертой колонки (см. табл. 1), как наиболее информативные. Изменение насыпной плотности вермикулита после прохождения концентрата через верхний модуль 1 обжига составляет 402 кг/м³. На модулях 2 и 3 плотность снижается дополнительно на 91 и 34 кг/м³ соответственно. Модули 4–6 вносят весьма скромный вклад: все вместе изменяют плотность только на 24 кг/м³. Следует отметить, что общая потребляемая мощность рассматриваемой опытно-промышленной печи составляла 75 кВт, следовательно, на каждый модуль приходится по 12,5 кВт. Относительное изменение плотности на первом модуле 1 равно 32,16 кг/(м³·кВт), на последнем модуле 6 0,16 кг/(м³·кВт). Очевидно, что энергоэффективность модуля 1 в 200 раз выше! В то же время, отнеся изменение плотности на нижнем модуле 6 $\Delta\rho = 2$ к общему ее изменению в печи $\Delta\rho = 660 \div 109$, получим 0,0037, или 0,27 % изменения плотности.

Процессы выхода химически связанной воды и вспучивания являются следствием теплоусвоения вермикулитом мощности лучистых потоков нагревательной системы, поэтому можно сказать, что нижний модуль 6 исходной шестимодульной печи был бы просто не нужен, если его не перенести наверх и не установить параллельно с первым верхним модулем 1 (рис. 2).

Электропечь содержит последовательно сопряженные модули обжига 1, 2, 3, 4 и 5 и параллельно сопряженный с модулем 1 модуль 6, который в простой шестимодульной печи располагался внизу под модулем 5. Вермикулитовый концентрат подается в зоны пересыпания *a* и *b* барабанным дозатором (на рис. 2 не показан) и, скатываясь по огнеупорным основаниям модулей, продвигается с пересыпанием в зонах *c*, *d*, *e* и *f* в тепловом поле проволочных излучателей 7, закрепленных под термодожками 8 на спецподвесках 9 и крепежных головках 10. Все элементы печи встроены в остов 11, со всех сторон закрытый съемными панелями 12.

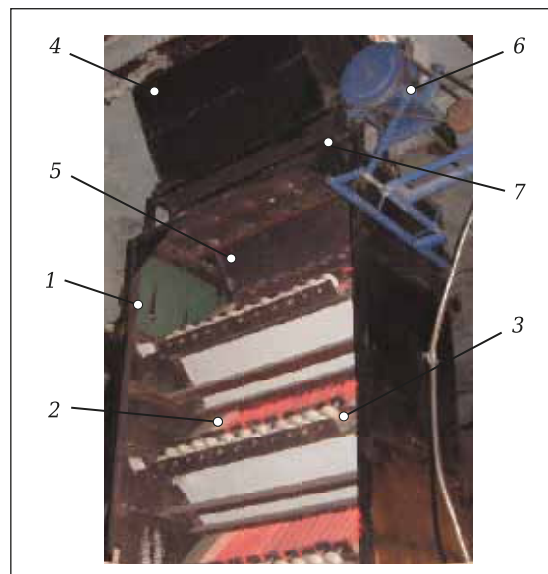


Рис. 1. Исходная шестимодульная печь с последовательным сопряжением модулей

Таблица 1. Средние значения плотности проб вермикулита из ковдорского сырья КВК-2

Модуль (сверху вниз)	Плотность, кг/м ³		Изменение $\Delta\rho$ на модуле, кг/м ³
	на входе в модуль $\rho_{\text{вх}}$	на выходе из модуля $\rho_{\text{вых}}$	
1	660	258	402
2	258	167	91
3	167	133	34
4	133	116	17
5	116	111	5
6	111	109	2

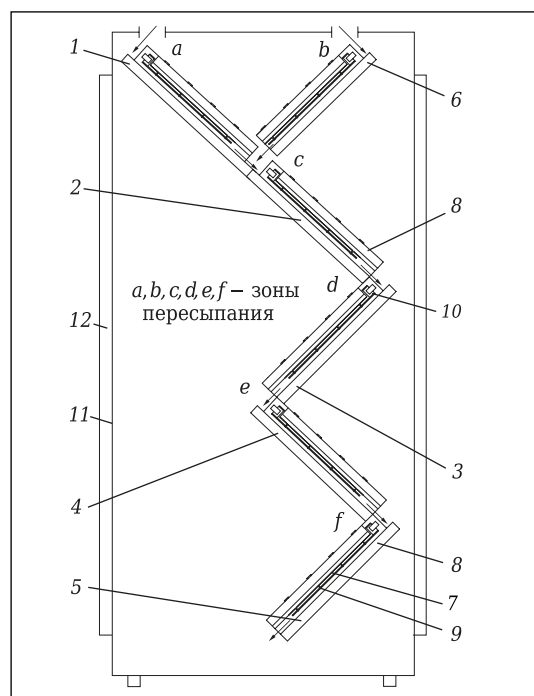


Рис. 2. Схема измененной шестимодульной печи

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗМЕНЕННОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МОДУЛЬНО-СПУСКОВОЙ ПЕЧИ

Мощность поглощения лучистой энергии от излучателей Q_{τ} , Вт, [2] и удельная энергия теплопоглощения θ , Вт, связаны выражением [5]:

$$\theta \cdot P_G = Q_{\tau}, \quad (1)$$

где P_G — массовая производительность печного агрегата, кг/с, равная

$$P_G = m/t, \quad (2)$$

где m — суммарная масса всего вермикулитового концентрата, движущегося в тепловом поле модулей обжига печи, кг; t — время обжига, с.

Мощность Q_{τ} , Вт, выражается формулой [2]:

$$Q_{\tau} = 2\sigma T_{\text{н}}^4 f_{\text{н}} \varepsilon_{\text{н}} (1 + \alpha_{\text{в}} \varphi_{12}) \cdot \frac{1}{3} (2\varphi_1 + \varphi_2), \quad (3)$$

или в более компактном виде:

$$Q_{\tau} = \Omega \varepsilon_{\text{н}} \sigma T_{\text{н}}^4, \quad (4)$$

где Ω — комплексный параметр, учитывающий оптико-геометрические характеристики рабочего пространства в модуле обжига, излучателей и самого вермикулита; σ — постоянная Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) [7]; $T_{\text{н}}$ — температура на поверхности излучателей нагревательной системы, К; $f_{\text{н}}$ — полная площадь поверхности всех нагревателей печи, м²; $\varepsilon_{\text{н}}$ — степень черноты нихрома, $\varepsilon_{\text{н}} = 0,96$ [6]; $\alpha_{\text{в}}$ — поглощающая способность вермикулита, $\alpha_{\text{в}} = 0,768$ [8]; φ_{12} — угловой коэффициент для потоков мощности соседних излучателей, $\varphi_{12} = 0,032$ [2]; φ_1 и φ_2 — угловые коэффициенты для потоков мощности от излучателей слева и справа до вермикулитового зерна в его крайних положениях [2], $\varphi_1 = 0,064$ и $\varphi_2 = 0,42$.

С учетом формул (2) и (4) выражение (1) примет следующий вид:

$$\theta \frac{m}{t} = \Omega \varepsilon_{\text{н}} \sigma T_{\text{н}}^4.$$

Для шестимодульной печи с измененной структурой (см. рис. 2) уравнение баланса мощностей на двух верхних модулях будет иметь вид:

$$\theta_1 \frac{m_1}{t_1} = \Omega_1 \varepsilon_{\text{н}} \sigma T_{\text{н}}^4, \quad (5)$$

а на последующих четырех —

$$\theta_2 \frac{m_2}{t_2} = 4\Omega_2 \varepsilon_{\text{н}} \sigma T_{\text{н}}^4, \quad (6)$$

где m_1 и m_2 — массы вспучивающегося вермикулита, кг, одновременно находящегося на двух верхних модулях 1 и 6 (см. рис. 2) и на остальных нижних 2–5 соответственно; t_1 и t_2 — время движения вермикулита по верхним и нижним модулям соответственно, с; Ω_1 и Ω_2 — параметры, учитывающие оптико-геометрические свойства пространства обжига вермикулита и излучате-

лей: $f_{\text{н}1}$ — площадь излучающих поверхностей модулей 1 и 6, м²; $f_{\text{н}2}$ — площадь излучающих поверхностей остальных модулей печи, верхних модулей и самого вермикулита, м²; φ_{12} , φ_1 , φ_2 — ранее упомянутые угловые коэффициенты.

В формулах (5) и (6) комплексные параметры Ω и Ω_1 не учитывают отраженные лучистые потоки от огнеупорного основания и термокрышки модуля, поскольку не превышают 10 % падающих потоков, идущих от излучателей [5]. К тому же это значительно упрощает решение задачи.

При симметричной схеме соединения верхних модулей (см. рис. 2) длины излучателей и самих модулей равны, а также равны температуры на всех излучателях печи. С учетом этого запишем выражения (5) и (6) в виде

$$\theta_1 = \frac{\Omega_1}{m_1} 2\varepsilon_{\text{н}} \sigma T_{\text{н}}^4 t_1, \quad (7)$$

$$\theta_2 = 4 \frac{\Omega_2}{m_2} \varepsilon_{\text{н}} \sigma T_{\text{н}}^4 t_2, \quad (8)$$

а затем, суммируя выражения (7) и (8), получим выражение удельной энергии теплопоглощения вермикулита для печи в целом θ , Дж/кг:

$$\theta = \varepsilon_{\text{н}} \sigma T_{\text{н}}^4 \left(2\Omega_1 \frac{t_1}{m_1} + 4\Omega_2 \frac{t_2}{m_2} \right). \quad (9)$$

Решим уравнение (9) относительно температуры излучающих поверхностей $T_{\text{н}}$, К:

$$T_{\text{н}} = \left\{ \theta \left[\varepsilon_{\text{н}} \sigma \left(2\Omega_1 \frac{t_1}{m_1} + 4\Omega_2 \frac{t_2}{m_2} \right) \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{4}}, \quad (9)$$

или

$$T_{\text{н}} = \left\{ \theta \left[2\Omega_1 \varepsilon_{\text{н}} \sigma \frac{12(1-k_{\text{п}})k_{\text{в}} \cdot t_1}{\pi BD(l+\zeta)} + 4\Omega_2 \varepsilon_{\text{н}} \sigma \frac{6,75(1-k_{\text{п}})k_{\text{в}} \cdot t_2}{\pi BD(4l+3\zeta)} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{4}}, \quad (10)$$

где

$$m_1 = \frac{\pi BD(l+\zeta)}{12(1-k_{\text{п}})k_{\text{в}}}, \quad (11)$$

$$m_2 = \frac{\pi BD(4l+3\zeta)}{6,75(1-k_{\text{п}})k_{\text{в}}}, \quad (12)$$

где $k_{\text{п}}$ — коэффициент пористости, $k_{\text{п}} \sim 0,35$; $k_{\text{в}}$ — коэффициент вспучивания, $k_{\text{в}} \sim 0,0085$ м³/кг [5].

Формулы (11) и (12) получены при энергетическом анализе ППС-печи с ленточными излучателями П-образной формы, установленными на ребро и образующими продольные камеры печи-аналога (см. рис. 1) [5] при примерном соотношении $\lambda \approx D$ на верхних модулях и $\lambda \approx 0,5D$ на последующих, в которых потоки верхних модулей суммируются (λ — среднее расстояние между отдельными зернами вермикулита). При использовании подвесных проволочных излучателей пропускная способность модулей

ППС-печи вполне может быть удвоена, так как камеры, создававшие стесненные условия для потока вермикулита и скученность зерен в зонах пересыпания, теперь отсутствуют и перегорание излучателей из-за резкого снижения отвода от них тепла исключено. При этом если принять равенства $\lambda \approx 0,5D$ на верхних модулях и $\lambda \approx 0,25D$ на последующих, что соответствует примерному удвоению подачи концентрата, то в формулах (11) и (12) появляются коэффициенты 12 и 6,73 вместо 24 и 13,5 в печах с «нижней» нагревательной системой [5].

В выражении (10) $T_{\text{и}}$ является функцией времени обжига, определяемого суммой $t_1 + t_2$, и если построить соответствующую номограмму (рис. 3), то для заданной $T_{\text{и}}$ можно определять время обжига с учетом его зависимости от суммарной длины модулей. При изменении конструкции печи для настройки на рабочие температуры необходима корректировка по силе тока в системе электропитания печи.

В данном случае задача состоит в том, чтобы сравнить, как сильно влияет упомянутый ранее синергетический эффект на удельную энергоемкость электрических модульно-спусковых печей с измененной структурой и новой конструкцией нагревательной системы. Примем конструктивные размеры исследуемой ППС-печи, как у печи-аналога [5]: ζ — длина зоны пересыпания (0,06 м); B — ширина модуля (0,69 м); l — длина модуля, находящаяся в зоне теплового излучения (0,297 м). Сечение проволоочного излучателя 8 мм² и количество излучателей $n = 8$ шт. (используются при расчете площадей поверхности излучателей $f_{\text{и}1}$ и $f_{\text{и}2}$, входящих в параметры Ω_1 и Ω_2), время обжига 2,396 с.

Произведя расчет температуры по формуле (10) при указанных здесь и выше значениях, получим 1014 К, или 741 °С. Для определения температуры вермикулита $T_{\text{вер}}$, К, по зависимости от температуры проволоочных излучателей воспользуемся формулой, полученной в работе [2]:

$$T_{\text{вер}} = T_{\text{и}} \sqrt[4]{\frac{f_{\text{и}}}{f_{\text{в}}} \alpha_{\text{в}} \varepsilon_{\text{и}} (1 + \rho_{\text{и}} \varphi_{12}) \cdot \frac{2}{3} (2\varphi_1 + \varphi_2)}.$$

Средняя температура вспученного вермикулита в потоке на выходе из печи при вышеприведенных исходных данных будет равна 533 °С.

Экспериментально доказано [9], что качественное вспучивание вермикулита за время обжига 2,4–3,0 с (в зависимости от размера исходного концентрата) происходит при его температуре не ниже 510 °С. Полученное значение указывает на гарантированный полноценный обжиг материала со средним размером зерен 2 мм.

Для расчета объемной производительности Π_v , м³/с, модифицированной ППС-печи воспользуемся формулой (12) для нижних четырех модулей, по которым идет суммарный верми-

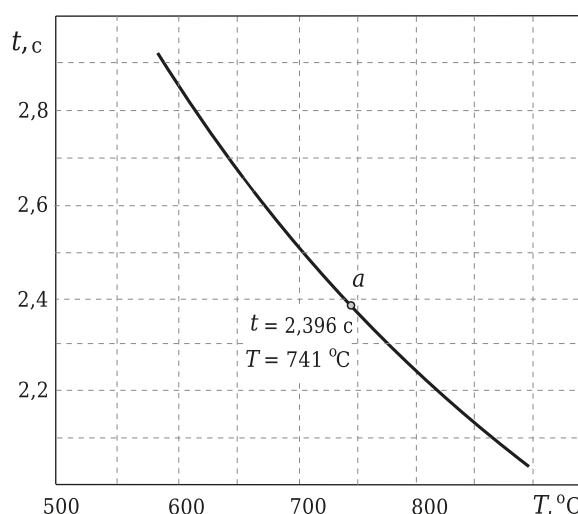


Рис. 3. Номограмма для определения времени обжига по температуре излучателей

кулитовый поток, но без учета коэффициента вспучивания:

$$\Pi_v = \frac{\pi B D (4l + 3\zeta)}{6,75(1 - \kappa_n) t}. \quad (13)$$

Для концентрата Ковдорского месторождения КВК-2 со средним условным диаметром вспученного зерна 2 мм и с учетом вышеприведенных параметров и коэффициентов расчет по формуле (13) дает значение Π_v 0,00071 м³/с, или 2,56 м³/ч.

Опытно-промышленный образец (печь-аналог), показанный на рис. 1, при работе на ковдорском концентрате обеспечивал производительность 1,16 м³/ч [5]. Следовательно, прогнозная производительность модифицированной ППС-печи будет в 2,2 раза больше. Это очень хороший результат.

Произведем расчет удельной энергоемкости обжига e_y , Дж/кг, того же концентрата:

$$e_y = \frac{N}{\Pi_v} = \frac{3IU}{\Pi_v}, \quad (14)$$

где N — электрическая мощность, потребляемая печным агрегатом в целом, Вт; I и U — сила тока и линейное напряжение в питающей сети для опытно-промышленной печи-аналога, равные 113,9 А и 220 В [5].

Подставляя величины I , U и Π_v в формулу (14), получим значение удельной энергоемкости 105,9 мДж/м³. Исходная ППС-печь-аналог обеспечивала энергоемкость 196 мДж/м³ [5], что в 1,85 раза больше. Столь значительное снижение энергоемкости процесса модифицированной ППС-печи достигнуто путем изменения ее конструкции — установкой нижнего малоэффективного модуля в параллельное соединение с верхним модулем 1 и переносом излучателей (проволочных вместо ленточных) под термокрышку. При этом обеспе-

чивается более эффективное покрытие вспучивающегося вермикулита тепловым излучением из-за отсутствия продольных камер в прежней печи-аналоге. Это сочетание привело к синергетическому эффекту, на который и рассчитывал автор настоящей статьи.

Однако есть дополнительные возможности, вытекающие из анализа распределения насыпной плотности вермикулита по зонам пересыпания исходной шестимодульной печи, проведенного на основе экспериментальных данных (см. табл. 1) [5]. В табл. 2 приведены аналогичные данные по опытно-промышленной ППС-печи [5]. Изменение насыпной плотности вермикулита после прохождения по модулям 1 и 6 (см. рис. 2) составляет 487 кг/м^3 (см. табл. 2). На модуле 2 $\Delta\rho_v = 40 \text{ кг/м}^3$, а на последующих 14, 7 и 2 кг/м^3 ,

Таблица 2. Средние значения плотности проб вермикулита из ковдорского сырья КВК-2

Модуль (сверху вниз)	$\rho_{\text{вх}}, \text{ кг/м}^3$	$\rho_{\text{вых}}, \text{ кг/м}^3$	$\Delta\rho_v, \text{ кг/м}^3$
1	660	173	487
2	173	133	40
3	133	119	14
4	119	112	7
5	112	110	2

и они вносят незначительный вклад в процесс вспучивания — в сумме снижают плотность только на 23 кг/м^3 от исходной 660 кг/м^3 .

ЧЕТЫРЕХМОДУЛЬНАЯ МОДИФИЦИРОВАННАЯ ППС-ПЕЧЬ

При общей электрической мощности N_m опытно-промышленной ППС-печи-аналога $72,5 \text{ кВт}$ [5]

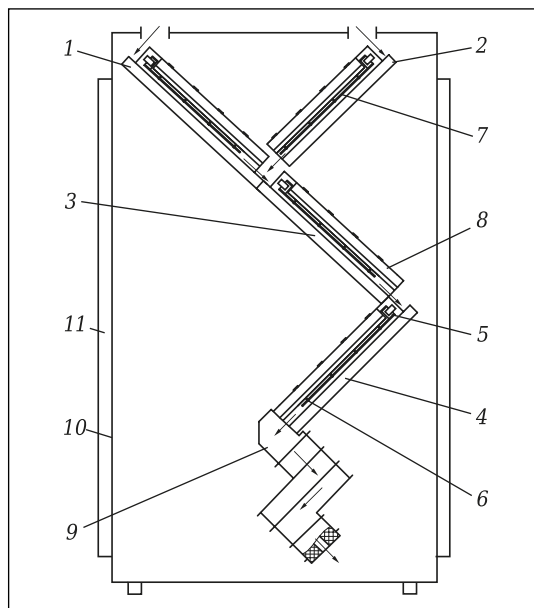


Рис. 4. Четырехмодульная ППС-печь с верхним расположением излучателей под термокрышками; обозначения — в тексте

на каждый модуль приходится по $12,08 \text{ кВт}$. Относительное изменение плотности на модулях 1 и 6 $\Delta\rho_v/N_m$ составляет $39,6 \text{ кг/(м}^3\cdot\text{кВт)}$, на модуле 2 $3,3 \text{ кг/(м}^3\cdot\text{кВт)}$; $\Delta\rho_v$ остальных модулей: на модуле 5 $0,17$, на модуле 4 $0,58$, на модуле 3 $1,16 \text{ кг/(м}^3\cdot\text{кВт)}$. Очевидно, что нижние модули 4 и 5 малоэффективны и их следует убрать из конструкции новой модифицированной ППС-печи, а суммарное недостающее изменение плотности на них (9 кг/м^3) легко восполнит «нулевой» модуль, что было доказано теоретически и экспериментально в предыдущих работах [10, 11]. Тогда конструкция ППС-печи с новой подвесной излучательной системой будет четырехмодульной (рис. 4).

Четырехмодульная печь с последовательно-параллельным сопряжением модулей 1, 2, 3 и 4 содержит крепления 5 и спецподвески 6, удерживающие излучатели 7 нагревательной системы, расположенные под термокрышками 8 в верхней части модулей. Вермикулитовый концентрат подается в зоны пересыпания верхних модулей 1 и 2 барабанным дозатором (на рис. 4 не показан) и движется сплошным потоком по огнеупорным основаниям модулей, пересыпаясь с одного модуля на другой, пока, будучи частично недовспученным, не поступит в «нулевой» модуль 9. Все элементы печи встроены в остов 10, со всех сторон закрыты съемными панелями 11. Модуль 9 представляет собой хорошо теплоизолированный ломаный щелевидный канал, по которому вермикулит движется дополнительно еще примерно $1,5\text{--}1,8 \text{ с}$ в стесненных условиях. При этом мелкие и средние зерна, успевшие нагреться до $510\text{--}520^\circ\text{C}$ и в которых процессы дегидратации и структурообразования уже завершились [10], передают накопленную внутреннюю энергию недовспученным крупным зернам не только через тепловое излучение, но и кондуктивным путем [12].

В работах [10, 11] теоретически обоснована и экспериментально доказана эффективность использования «нулевых» модулей для завершения дегидратации и механического вспучивания вместо электрических, расположенных в нижней части печи и имеющих минимальные значения коэффициента эффективности энергоусвоения.

Четырехмодульная ППС-печь с «нулевым» модулем при неизменной производительности $2,56 \text{ м}^3/\text{ч}$ будет потреблять $48,3 \text{ кВт}$ и в соответствии с формулой (14) удельная энергоемкость обжига концентратов ковдорского сырья составит $63,5 \text{ мДж/м}^3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный результат — снижение удельной энергоемкости процесса обжига вермикулита в модифицированном энерготехнологическом

ППС-печном агрегате до $63,5 \text{ мДж/м}^3$ — достигнут за счет радикальных конструктивных изменений.

Первое сводится к разработке тепловой системы печи из набора проволочных нихромовых излучателей лучистой энергии с их верхним расположением и закреплением под термокрышками модулей обжига. Такая система оказалась существенно эффективнее прежней, состоявшей из П-образных камер из ленточного нихрома со всеми ее недостатками [2]. Она способна значительно увеличить пропускную способность печи, практически удвоив подачу концентрата в печь, и ее производительность.

Второе, более существенное конструктивное изменение, но возможное только при использовании подвесной излучательной системы, — это структурная трансформация исходной простой шестимодульной печи [5]. При этом нижний

наименее эффективный модуль обжига устанавливается в параллельное соединение с первым верхним модулем, преобразуя исходную шестимодульную печь в печь с последовательно-параллельным соединением модулей (ППС-печь) с последующим удалением двух нижних модулей и получением четырехмодульной печи с дополнительным «нулевым» неэлектрифицированным модулем.

Эти меры дали синергетический эффект модификации исходного печного агрегата со снижением удельной энергоемкости от исходной $195 [5]$ до $63,5 \text{ мДж/м}^3$ на 67 %. Полученный результат впечатляет, но он основан на аналитической модели, точность которой позволит определить комплекс испытаний на разных типах вермикулитовых концентратов в новой опытной печи или на лабораторной физической модели.

Библиографический список

1. *Nizhegorodov, A. I.* Methods and limits for improving the energy efficiency of modular-pouring electrical furnaces for firing vermiculite. Transitioning to a new concept / A. I. Nizhegorodov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 585–590.

Нижегородов, А. И. Пути и пределы повышения энергоэффективности электрических модульно-пусковых печей для обжига вермикулита. Переход к новой концепции / А. И. Нижегородов // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 13–18.

2. **Нижегородов, А. И.** Моделирование переноса лучистой энергии на сыпучую среду в электропечах с верхним положением излучающих элементов / А. И. Нижегородов // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 2. — С. 10–14.

3. **Ахтямов, Р. Я.** Вермикулит — сырье для производства огнеупорных теплоизоляционных материалов / Р. Я. Ахтямов // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2009. — № 1/2. — С. 59–64.

4. *Nizhegorodov, A. I.* Electric modular-trigger kiln with an energy recuperation system for firing vermiculite concentrates / A. I. Nizhegorodov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 470–475.

Нижегородов, А. И. Энергоэффективная электрическая печь с выдвижной подовой платформой для обжига вермикулита / А. И. Нижегородов // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 2. — С. 19–24.

5. **Нижегородов, А. И.** Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин. — Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2015. — 250 с.

6. **Кутателадзе, С. С.** Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: справ. пособие / С. С. Кутателадзе. — М. : Энергоатомиздат, 1990. — 367 с.

7. **Кошкин, Н. И.** Справочник по элементарной физике / Н. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич. — М. : Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1972. — 256 с.

8. *Zvezdin, A. V.* Analytical model of absorption-reflection properties of vermiculite under thermal / A. V. Zvezdin, T. B. Bryanskikh, A. I. Nizhegorodov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 1. — P. 19–24.

Звездин, А. В. Аналитическая модель поглощательно-отражательной способности вермикулита в условиях теплового излучения / А. В. Звездин, Т. Б. Брянских, А. И. Нижегородов // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 1. — С. 15–20.

9. **Нижегородов, А. И.** Уточненная модель теплоусвоения вермикулита при обжиге в электрических печах с учетом новых экспериментальных данных / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин, Т. Б. Брянских // *Строительные материалы.* — 2017. — № 3. — С. 96–99.

10. *Nizhegorodov, A. I.* Transformation of vermiculite energy into mechanical transformation energy during firing in electric furnaces with «zero» module / A. I. Nizhegorodov, A. V. Zvezdin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 239–245.

Нижегородов, А. И. Преобразование эксергии вермикулита в энергию его механической трансформации при обжиге в электропечах с «нулевым» модулем / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 5. — С. 19–25.

11. *Nizhegorodov, A. I.* Study of an electric furnace physical model for firing vermiculite with a «zero» module / A. I. Nizhegorodov, A. V. Zvezdin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 246–251.

Нижегородов, А. И. Исследование физической модели электрической печи для обжига вермикулита с «нулевым» модулем / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 6. — С. 13–18.

12. **Крейт, Ф.** Основы теплопереноса : пер. с англ. / Ф. Крейт, У. Блэк. — М. : Мир, 1983. — 512 с. ■

Получено 26.11.19

© А. И. Нижегородов, 2020 г.

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих*

Рассмотрены составы, особенности технологии и основные свойства бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) на кремнезольном связующем. В этой группе БЦОБ преобладают бетоны высокоглиноземистого и корундового составов, а также в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$. Улучшенные термические и термомеханические свойства БЦОБ по сравнению со свойствами НЦОБ в значительной степени обусловлены процессом муллитизации за счет взаимодействия нанодисперсного SiO_2 (кремнезоль и микрокремнезем) с реактивным глиноземом матричной системы. Широкое и эффективное применение БЦОБ на кремнезольных связующих достигнуто в доменном производстве (желобные массы, холодное и горячее торкретирование шахт доменных печей) и для футеровки печей цементного производства.

Ключевые слова: низкоцементные огнеупорные бетоны (НЦОБ), бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), кремнезоли, кремнезольное связующее, муллитизация, матричная система, исходная и «горячая» прочность, бетонная футеровка.

В группе бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) бетонам на кремнезольных связующих принадлежит лидирующее положение. Это обусловлено комплексом технико-экономических факторов. Основные из них — значительное превосходство по сравнению с НЦОБ технологических и эксплуатационных характеристик, определяемых их составом, а также термическими и термомеханическими свойствами [1–7]. В частности, с применением БЦОБ на кремнезольных связующих успешно решена непреодолимая сложность НЦОБ и СНЦОБ, связанная с их первичным разогревом в интервале температур дегидратации высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) [7–10]. Согласно данным [1, с. 145], первые патенты, касающиеся применения кремнезоль при получении огнеупорных бетонов, относятся к первой половине 80-х годов прошлого века. Широкое практическое применение БЦОБ на кремнезольной связке получили в конце прошлого и в начале этого века [1–7].

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., часть 3 — в № 1 за 2020 г.



Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

При получении огнеупорных бетонов корундового, алюмосиликатного и кремнеземистого составов значительный интерес представляют вяжущие (связки) на основе кремнезоля. Целесообразность применения золей оксидов (гидроксидов) в общем и кремнезоль в частности в технологии огнеупоров вытекает из их некоторых специфических свойств. Растворы золей обладают хорошими адгезионными свойствами к порошкам оксидного состава. Они характеризуются наибольшей реакционной способностью и способствуют низкотемпературному спеканию. Кремнезоли представляют собой лиофильные коллоидные системы. Поверхность ядра их частиц покрыта силанольными группами $SiOH$, диссоциация которых обуславливает возникновение двойного электрического слоя и отрицательного заряда частиц золя [11, 12]. Известно, что коллоидный кремнезем в комбинации с другими твердыми частицами (компоненты огнеупорных бетонов) за счет механизма гелеобразования может образовывать разветвленные цепочки. Этот процесс инициируется при удалении воды. В процессе сушки бетона гидроксильные группы $Si-OH$ образуют на поверхности частиц силоксановые связи $-Si-O-Si-$, что определяет формирование пространственной сетки (рис. 1).

Основы современной технологии получения кремнезоль заложены еще в 1940 г. Как отмечено в монографии Айлера [13, с. 421], «стабильные

и устойчивые к осаждению концентрированные золи кремнезема стали доступными с 1940 г. после того, как был найден способ приготовления однородных коллоидных частиц, больших по размеру, чем 5 нм, и стабилизированных при оптимальном количестве основания». За последние десятилетия разработаны промышленные методы получения концентрированных золь кремнезема (кремнезоль) [11, 14]. При этом их характеристики могут изменяться в широком диапазоне: например, размер частиц d в пределах 4–75 нм, удельная поверхность от 40 до 500 м²/г [12]. Получение устойчивых кремнезоль, как правило, возможно при наличии в дисперсной системе гидроксидов щелочных металлов или аммония в количествах, обеспечивающих значение pH в пределах 8,5–10,0. Содержание Na₂O в промышленных кремнезолях варьируется в интервале 0,15–0,40 % [1, 2].

Одним из широко известных видов коллоидного кремнезема являются кремнезоли марки Кёстрозоль [14], применяемые в качестве связок. На основании табличных данных [14] по их дисперсности, удельной поверхности $S_{уд}$ и плотности ρ на рис. 2 показаны рассчитанные автором настоящей статьи показатели объемной C_V и массовой C_m концентрации, а также влажности W . Все эти характеристики необходимо учитывать при проектировании и оптимизации составов бетонов на кремнезольных связках. Из рис. 2 следует, что по мере повышения дисперсности частиц кремнезоля существенно снижается ρ дисперсной системы с соответствующим уменьшением их C_V или C_m . Так, увеличение размера частиц кремнезоля d от 5 до 35 нм сопровождается ростом C_V в 3,5 раза (от 12,5 до 42 %). Между тем вполне очевидно, что с точки зрения экономической выгоды производители и потребители кремнезоль стремятся к производству и применению высококонцентрированных систем, которые, по крайней мере на протяжении года, должны сохранять свою стабильность. Как показано в публикациях [6, 12], на концентрацию кремнезоль преобладающее влияние оказывает диаметр их частиц. Это обусловлено тем, что по мере снижения d пропорционально увеличивается относительная доля связанной дисперсионной среды в системе. Это сопровождается увеличением эффективного объема твердой фазы и значительным повышением его вязкости (снижением текучести).

По аналогии с применением ВКВС в технологии керамобетонов [6, 12, 15] специфика использования кремнезоль при получении БЦОБ состоит в том, что в состав бетонной смеси при этом вводится не только нанодисперсная твердая фаза, но и вся жидкость затворения (дисперсионная среда) или значительная ее часть. Так, если использовать кремнезоли повышенной дисперсности ($d = 5\text{--}10$ нм), характеризующиеся

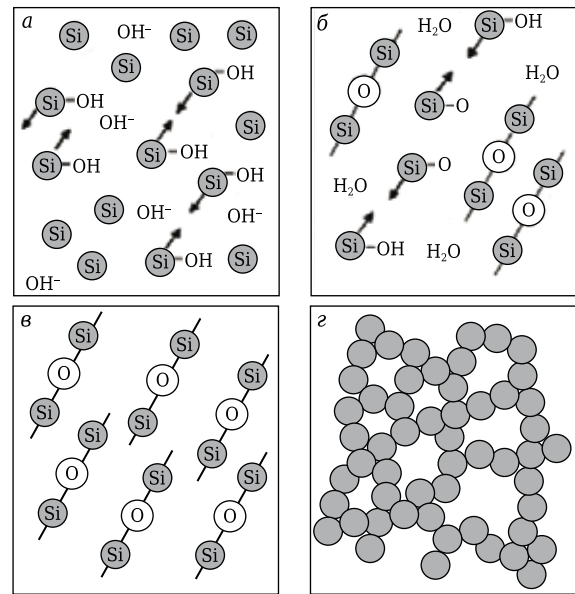


Рис. 1. Механизм гелеобразования коллоидного кремнезема: а — гидроксильные группы на поверхности частиц; б — взаимодействие гидроксильных групп; в — силоксановые связи (–Si–O–Si–); г — пространственная сетка из частиц SiO₂

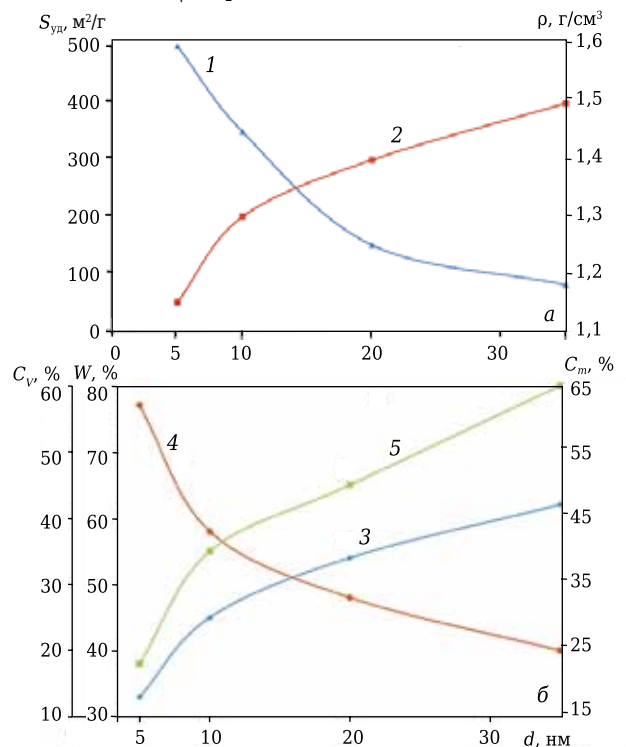


Рис. 2. Влияние среднего размера d частиц кремнезоль марки Кёстрозоль на их $S_{уд}$ (1), ρ (2), C_V (3), W (4) и C_m (5)

низкой концентрацией, то при заданной влажности бетонной смеси ($W = 5\%$) содержание связки (по твердому веществу) должно находиться в пределах 1,5–3,5 %. В этом случае дополнительная жидкость в состав бетонной смеси может не вводиться. Оптимизация состава БЦОБ на кремнезольной связке состоит прежде всего в выборе

ее дисперсности d и C_m твердой и жидкой фаз [1–4, 12, 16–21]. В этих публикациях, как правило, приводятся данные по содержанию кремнезоля как по общей массе кремнезоль в жидком состоянии, так и в расчете на сухое вещество. В качестве примера по данным [16] ниже приведены экспериментальные данные по получению БЦОБ корундового состава при разном содержании в них кремнезоля (КЗ). Последний характеризовался концентрацией 40 мас. %, что соответствует C_v 25 % твердой фазы и 75 % жидкой. Содержание КЗ в бетоне варьировали в пределах 5,0–8,7 %, что соответствовало влажности массы 3,0–5,2 %. Содержание КЗ (по твердому) при этом находилось в пределах 2,0–3,5 %. При добавке 5 % КЗ влажность массы до 4,5 % увеличивали добавкой воды. В качестве структурообра-

зователя и гелеобразователя при формировании бетонов использовали измельченный магнезительный спек с медианным диаметром частиц $d_{50} = 15$ мкм. Минимальное значение пористости и максимальное значение прочности соответствовали составу, содержащему 8,7 % КЗ (3,5 % по твердому). Однако даже при содержании 5 % КЗ приведенные в статье показатели свойств превосходили аналогичные показатели бетонов, содержащих 3 % ВГЦ.

Изучено влияние характеристик и содержания кремнезоль на свойства корундовых бетонов, состоящих из табулярного глинозема ($D_{max} = 5$ мм) и двух видов реактивного глинозема фирмы Almatiss [19]. Два вида кремнезоля марки Bindzil имели средний диаметр частиц 17 и 36 нм, удельную поверхность 170 и 80 м²/г и C_m 40 и 50 % соответственно. Их содержание (по жидкому) в бетоне составляло 4,5 и 6,0 %. С учетом же исходной концентрации содержание в бетоне КЗ (по твердому) заметно отличалось. Так, при 4,5 %-ном содержании КЗ с размером частиц 17 и 36 нм эти показатели составили 1,71 и 2,14 %, при 6,0 %-ном содержании КЗ — 2,23 и 2,85 % соответственно. Значения $\sigma_{сж}$ образцов бетона после сушки показаны на рис. 3, а. Минимальным $\sigma_{сж}$ (6 МПа) характеризуются образцы на сульфатной связке (без КЗ). При введении 6 % КЗ повышенной дисперсности достигаются максимальные значения $\sigma_{сж}$ (16 МПа). При аналогичном содержании КЗ пониженной дисперсности $\sigma_{сж}$ составляет 13 МПа [19].

Показатели $P_{отк}$ и $\sigma_{сж}$ образцов после обжига при 1550 °С (с выдержкой 5 ч) показаны на рис. 3, б, в. По сравнению с образцами без КЗ ($P_{отк} = 21$ %) $P_{отк}$ образцов, содержащих 6 % КЗ, снижается до 17,5 %. Характерно, что как минимальные значения $P_{отк}$ (17,5 %), так и максимальные значения $\sigma_{сж}$ (88 МПа) отмечаются у образцов, содержащих 6 % КЗ пониженной дисперсности (36 нм). Самая существенная разница между образцами без КЗ и на кремнезольном вяжущем обнаружена в показателях термостойкости и крипа при 1500 °С. Так, термостойкость (950 °С – вода) образцов, содержащих КЗ, почти в 3 раза выше, чем у исходных (без КЗ). Еще большая разница отмечена при изучении крипа (1500 °С с продолжительностью нагружения от 10 до 25 ч). В этом случае при сопоставимых условиях крип у образцов, содержащих 6 % КЗ, в 4–6 раз ниже, чем у исходных. Столь существенная разница в показателях как термостойкости, так и высокотемпературного крипа объясняется присутствием в структуре бетонов, содержащих КЗ, 2–3 % муллита с игольчатой структурой [19].

Для модифицирования свойств различных огнеупорных бетонов изучены добавки кремнезоля (нанокремнезема) торговой марки Ludox повышенной дисперсности [22]. В зависимости от разновидности кремнезоля этого типа характе-

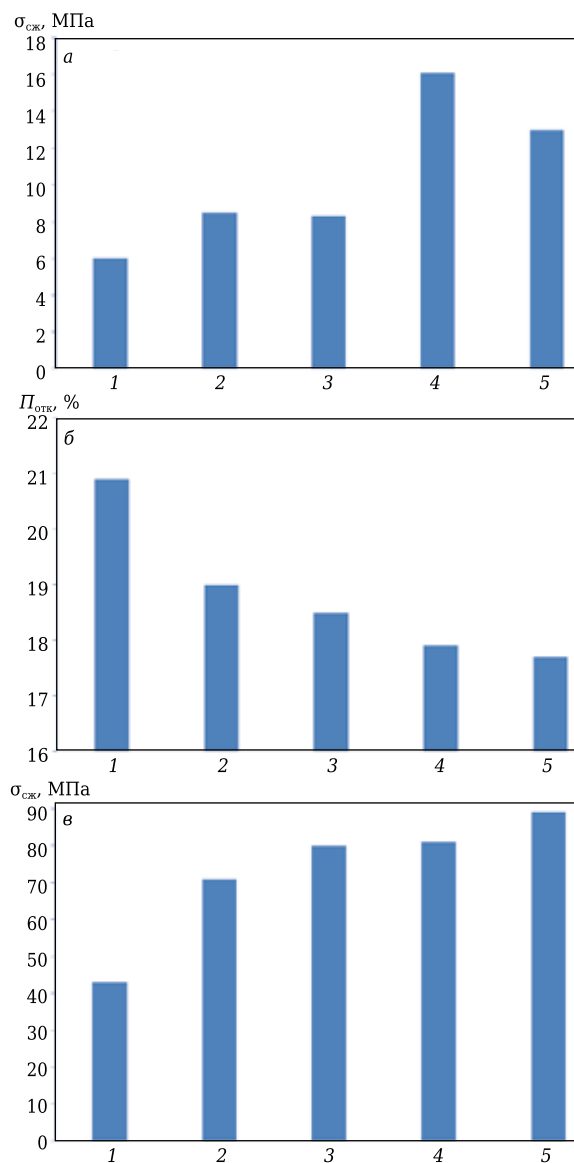


Рис. 3. Показатели $\sigma_{сж}$ после сушки (а), а также $P_{отк}$ (б) и $\sigma_{сж}$ (в) образцов бетонов после их обжига при 1550 °С (б, в): 1 — корундовый образец без КЗ; 2 — с 4,5 % КЗ ($C_m = 40$ %); 3 — с 4,5 % КЗ ($C_m = 50$ %); 4 — с 6 % КЗ ($C_m = 40$ %); 5 — с 6 % КЗ ($C_m = 50$ %)

ризовались рН в пределах 7,0–10,0, $d_{\max}$ 7–22 нм, $S_{\text{уд}}$ 140–360 м²/г. Кроме того, с применением этих же кремнезелей были изучены свойства БЦОБ корундового и карбидкремниевых составов. Минимальные значения их пористости в высушенном состоянии (20,5–21,5 %) и после обжига при 1300 °С (17–22 %) были достигнуты у составов, содержащих 5 % кремнезоля (по твердому) с $d_{\max} = 22$ нм. Относительно высокие значения пористости БЦОБ обусловлены тем, что влажность исходных формовочных систем находилась в пределах 8,0–8,5 %, что существенно выше, чем в других аналогичных исследованиях [16–20]. Характерно, что при применении кремнезелей высокой дисперсности ($d = 7$ нм) отмечены как повышенная пористость, так и пониженная прочность бетонов, что вполне согласуется с выводом автора настоящей статьи, отмеченным в статье [12]: лучшие результаты по показателям влажности смеси, пористости и прочности бетона достигаются при применении кремнезелей пониженной дисперсности (в пределах 70–90 нм). Это обусловлено тем, что с повышением дисперсности ($d = 10\div 20$ нм) резко возрастает объем связанной воды. Это сопровождается значительным снижением исходной реальной концентрации исходных кремнезелей [3, 6, 9–14], что и приводит к повышению пористости бетонов.

Значительный технологический и практический интерес представляет работа [17], посвященная выбору оптимальных характеристик промышленных видов кремнезелей для получения на них БЦОБ. В этой работе изучены высокоглиноземистые огнеупорные бетоны, состоящие из 66,5 % полифракционного табулярного глинозема фирмы Almatiss и 28,5 % реактивного глинозема двух типов, 5 % микрокремнезема Elkem и 5 % кремнезелей (по жидкому) пяти разных производителей. Кремнезоли характеризовались C_m от 30 до 50 % и средним диаметром частиц от 8 до 80 нм. Как было отмечено в статье [12], минимальные значения пористости и максимальные значения «горячей» прочности соответствовали БЦОБ, полученным с применением кремнезелей с размером частиц 80 нм [17]. Также установлено [17], что дисперсность кремнезелей существенно влияет на спекание БЦОБ и их усадку. На рис. 4 показаны данные, характеризующие спекаемость образцов с кремнеземом разной дисперсности. До 900–1000 °С отмечается рост образцов до 0,75 % (тепловое расширение), в дальнейшем — усадка до значений, зависящих от дисперсности кремнезоля. Если у образцов с $d = 80$ нм усадка минимальна (~0,8 %), то при снижении d до 8 нм она составляет более 2 %. Характерно, что длительная выдержка при 1500 °С не сопровождается усадкой образцов, что обусловлено, видимо, протекающим при этом процессом вторичного мулитообразования. Последний сопровождается значительным объемным ростом, который и ком-

пенсировать усадочные явления [23, 24]. С учетом того что матричная система бетонов состоит из 80 % высокодисперсного глинозема, 20 % микрокремнезема и нанодисперсного (кремнезоль) SiO_2 , можно предположить, что в конечном итоге в данной работе получен высокоглиноземистый бетон с муллитокорундовой матричной системой, придающей огнеупору повышенные термостойкость и «горячую» прочность [6].

На рис. 5, построенном по табличным данным [1, с. 117], показано влияние содержания Al_2O_3 в образцах БЦОБ алюмосиликатного состава с кремнезольным вяжущим на предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ как исходных образцов (сушка при 110 °С), так и обожженных (кривые 1–3), а также показатели высокотемпературной (1370 °С) прочности при изгибе образцов бетона, предварительно обожженных при этой же температуре (кривая 4). Независимо от содержания Al_2O_3 исходные образцы характеризуются близкими значениями $\sigma_{\text{изг}}$ (4,5–5,5 МПа), после обжига при 815 и 1370 °С относительно меньшие значения $\sigma_{\text{изг}}$ отмечаются у БЦОБ муллитокремнеземистого состава (50–60 % Al_2O_3). Макси-

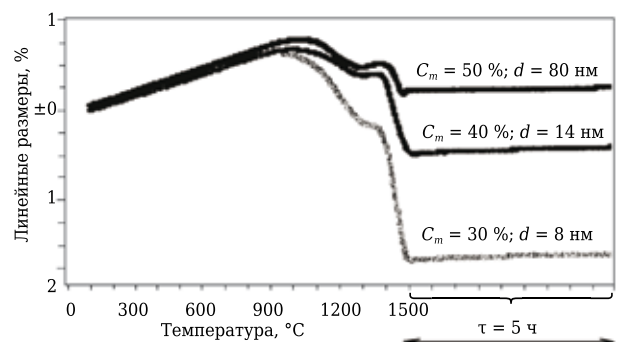


Рис. 4. Изменение линейных размеров (спекаемость) образцов бетона, содержащих кремнезоль с различными характеристиками (указаны на кривых), в процессе нагрева и с последующей 5-ч выдержкой τ при 1500 °С

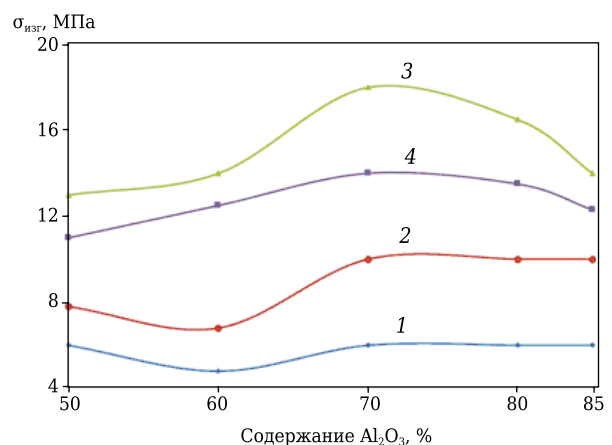


Рис. 5. Влияние содержания Al_2O_3 в БЦОБ на кремнезольном вяжущем на $\sigma_{\text{изг}}$ после сушки при 110 °С (1), после обжига при 815 (2) и 1370 °С (3), а также на высокотемпературный (1370 °С) $\sigma_{\text{изг}}$ образцов, предварительно обожженных при этой же температуре (4)

мальные показатели как $\sigma_{изг}$ после обжига при 1370 °С (17,5 МПа), так и высокотемпературной прочности (13,5 МПа) отмечаются у БЦОБ муллитового состава (70 % Al_2O_3). У бетонов муллитокорундового состава (85 % Al_2O_3) эти показатели заметно ниже (13,5 и 12,5 МПа соответственно). Рассмотренные данные свидетельствуют о том, что БЦОБ муллитового состава характеризуются значительной «горячей» прочностью.

По сравнению с НЦОБ недостатком БЦОБ на кремнезольной связке является относительно низкая прочность бетонов как при распалубке, так и после сушки. В связи с этим значительный интерес представляют экспериментальные данные [25] о положительном влиянии незначительных (0,005–0,01 %) дефлокулирующих добавок пирокатехина на повышение этой прочности. При этом исследованы образцы БЦОБ корундового состава на кремнезольной (3,3 %) связке. Установлено, что образцы без кремнезольной добавки после распалубки после предварительной выдержки 1 сут характеризовались $\sigma_{сж}$ 1,7 МПа, с добавкой 0,005 % пирокатехина 3,1 МПа, а после сушки при 110 °С $\sigma_{сж}$ повысился до 15,5 и 24,2 МПа соответственно. Существенный эффект упрочнения в значительной степени обусловлен тем, что благодаря этой добавке влажность исходных бетонов была снижена от 5,6 до 4,8 %.

СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ БЦОБ НА КРЕМНЕЗОЛЬНОЙ СВЯЗКЕ И ДРУГИХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

В технологии изготовления бетонной футеровки или предварительно отформованных бетонных изделий немаловажным фактором является их исходная прочность после обычной выдержки (после распалубки) или сушки при 100–120 °С. На рис. 6 по данным [3] показан $\sigma_{изг}$ образцов бетонов, содержащих 4 % разных вяжущих как в исходном состоянии (выдержка при 50 °С), так и после сушки при 110 °С. Максимальным $\sigma_{изг}$ как в исходном, так и в высушенном состоянии харак-

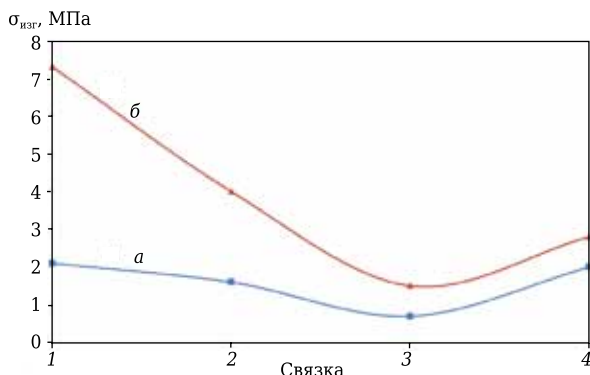


Рис. 6. Показатели $\sigma_{изг}$ образцов бетона, содержащего 4 % ВГЦ (1), глиноземистой (*p*-глинозем) связки (2), кремнезоля (3), золя глинозема (4), после выдержки при 50 °С (кривая *а*) и сушки при 110 °С (кривая *б*)

теризуются образцы НЦОБ на ВГЦ, их $\sigma_{изг}$ после сушки (7,1 МПа) более чем в 3 раза превышает исходный. Достаточно высокий $\sigma_{изг}$ характерен и для образцов на глиноземистой (*p*-глинозем) связке, существенно меньшей прочностью обладают образцы на зольных связках. Однако с точки зрения практики эксплуатации огнеупорных бетонов исключительно важным показателем является их механическая прочность после термообработки при относительно низких температурах (600–900 °С), соответствующих дегидратации или удалению как свободной, так и химически связанной воды. В ряде случаев монолитную бетонную футеровку вводят в эксплуатацию после нагрева в сопоставимой области температур.

На рис. 7 по гистограммным данным, приведенным в статье [3], показано влияние температуры термообработки в интервале 110–1000 °С на $\sigma_{изг}$ образцов бетонов, показанных на рис. 6. НЦОБ вследствие дегидратации ВГЦ в процессе повышения температуры весьма существенно разупрочняется (см. рис. 7, кривая 1). При подъеме температуры от 110 до 350 °С $\sigma_{изг}$ снижается в 1,5 раза, а до 1000 °С — почти в 3 раза. Ввиду того что механизм твердения бетонов на связке из *p*-глинозема преимущественно гидратационный, в процессе нагрева они также существенно разупрочняются (кривая 2), и особенно интенсивно в интервале 600–1000 °С. Поэтому их $\sigma_{изг}$ по сравнению с исходным снижается почти в 30 раз (до 0,15 МПа). По сравнению с бетонами на вяжущих гидратационного твердения БЦОБ на зольных связках (кривые 3 и 4), несмотря на их пониженный исходный $\sigma_{изг}$, по мере повышения температуры термообработки характеризуются существенным ростом прочности. Особенно это касается БЦОБ на кремнезольной связке. При повышении температуры термообработки от 350 до 1000 °С их $\sigma_{изг}$ увеличивается в 9 раз — до 7,5 МПа (кривая 3), что почти в 4 раза превышает прочность НЦОБ. Показатель $\sigma_{изг}$ бетона на связке из золя глинозема после обжига при 1000 °С

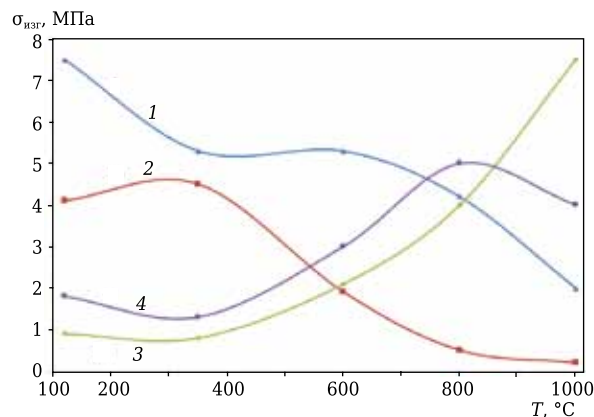


Рис. 7. Влияние температуры *T* термообработки и обжига на $\sigma_{изг}$ образцов бетонов с разными связками; обозначения такие же, как на рис. 6

значительно ниже, чем у БЦОБ на кремнезольной связке.

Сопоставительные показатели $\sigma_{сж}$ БЦОБ на кремнезольном вяжущем и НЦОБ и СНЦОБ корундового состава приведены в статье [25]. На рис. 8 согласно табличным данным, приведенным в этой статье, показано влияние температуры обжига на $\sigma_{сж}$ образцов БЦОБ на кремнезольной связке (кривые 1, 2), а также бетонов, содержащих ВГЦ (кривые 3, 4). Образцы БЦОБ с 2,4 % кремнезоля (по твердому) характеризуются достаточно высоким исходным (после сушки при 110 °С) $\sigma_{сж}$ (30 МПа), который существенно (в 2,5 раза) увеличивается уже после термообработки при 800 °С, а затем до 180 МПа после обжига при 1200 °С. Дальнейшее повышение температуры до 1300–1500 °С сопровождается заметным снижением $\sigma_{сж}$ (до 146 МПа при 1500 °С). Для образцов БЦОБ с меньшим (1,3 %) содержанием кремнезоля характерен значительно меньший исходный $\sigma_{сж}$ (13 МПа), который существенно увеличивается (до 43 МПа) после термообработки при 800 °С. Как и у образцов с 2,4 % кремнезоля, максимальные значения $\sigma_{сж}$ (155 МПа) достигаются при 1200 °С. Однако в дальнейшем в отличие от образцов с 2,4 % кремнезоля у образцов с 1,3 % кремнезоля при 1400 и 1500 °С (см. рис. 8, кривая 2) отмечаются максимальные значения $\sigma_{сж}$ (155 МПа).

Как следует из сопоставления кривой 4 (см. рис. 8), соответствующей СНЦОБ, с кривыми 1 и 2, соответствующими БЦОБ, СНЦОБ характеризуется существенно меньшими значениями $\sigma_{сж}$ не только при 1200–1500 °С, но и в исходном (110 °С) состоянии. Для образцов НЦОБ (кривая 3) характерны высокие значения $\sigma_{сж}$ в исходном состоянии (79 МПа) и их заметное снижение после термообработки при 800 °С вследствие дегидратации ВГЦ. В отличие от образцов БЦОБ (кривые 1 и 2) у образцов как СНЦОБ, так и НЦОБ (кривые 3, 4) в интервале 1300–1500 °С наблюдается рост прочности. Это различие в определенной степени может быть объяснено отсутствием эффекта муллитизации у бетонов этого состава.

Отмеченный на рис. 8 аномальный характер зависимости $\sigma_{сж}$ от T БЦОБ в области температур, превышающих 1200 °С, предположительно объясним следующим. Учитывая 10 %-ное содержание в исходной смеси высокодисперсного реактивного глинозема Nabalox, а также нанодисперсного кремнезоля по аналогии с предыдущими исследованиями [6, 15, 23, 24] в этом же интервале температур, неизбежно протекание процесса муллитобразования. Этот процесс характеризуется объемным ростом, что сопровождается некоторым увеличением пористости и уменьшением механической прочности бетона [24]. Исходя из данных по C_m в исходных БЦОБ кремнезоля (2,4 и 1,3 %) и 10 % реактивного глинозема, можно предположить, что содержание

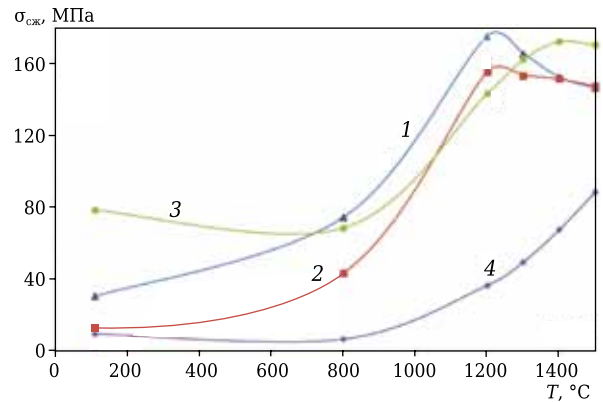


Рис. 8. Влияние температуры термообработки и обжига на $\sigma_{сж}$ образцов БЦОБ на кремнезольной связке с 2,4 % КЗ (1) и 1,3 % КЗ (2), а также образцов бетонов, содержащих 5 (3) и 1 % (4) ВГЦ

муллита в бетонах после высокотемпературного обжига ориентировочно составит 9 и 5 % (см. рис. 8, кривые 1, 2). Если учесть, что процесс муллитизации протекает преимущественно в матричной системе бетона, то содержание в ней муллита в данном случае может составить 20 и 10 %. Косвенным подтверждением этого предположения является тот факт, что у бетона с высоким содержанием муллита (кривая 1) при 1500 °С отмечается 10 %-ное снижение $\sigma_{изг}$, а у бетона с меньшим содержанием муллита (кривая 2) эффект разупрочнения отсутствует. Вполне возможно, что эффект разупрочнения (кривая 1) или отсутствие роста $\sigma_{сж}$ по мере повышения температуры частично может быть объяснен рекристаллизацией, обусловленной существенным ростом кристаллов [1].

С точки зрения высокотемпературной эксплуатации огнеупорных бетонов важную роль в их стойкости играют характеристики высокотемпературной прочности. Сопоставительные данные высокотемпературной прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (1400 °С) высокоглиноземистых бетонов на различных вяжущих по данным [20] показаны на рис. 9, а. Максимальными значениями $\sigma_{изг}$ (1400 °С) характеризуются БЦОБ на шпинельной связке (16 МПа), несколько меньшими (~14 МПа) — на муллитовой. Для БЦОБ на кремнезольной и глиноземистой связках характерны меньшие значения $\sigma_{изг}$ — 9 и 12 МПа соответственно. Показатели $\sigma_{изг}$ НЦОБ (5,5 МПа) существенно (в 1,5–3,0 раза) уступают аналогичным значениям для всех видов БЦОБ. Как следует из рис. 9, б, шлакоустойчивость тех же бетонов коррелирует с аналогичными показателями высокотемпературной прочности. Так, максимальной шлакоустойчивостью (минимальные значения зоны разъедания) характеризуются БЦОБ на шпинельной связке 3. В группе БЦОБ на зольных связках 1–4 средними значениями шлакоустойчивости обладают бетоны на глиноземистой и мулли-

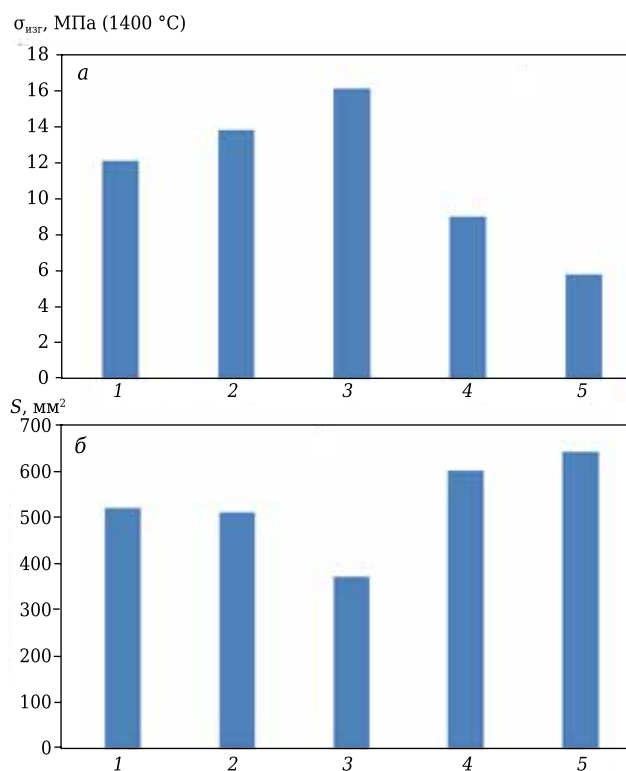


Рис. 9. Показатели высокотемпературного (1400 °C) $\sigma_{изг}$ (а) и шлакоустойчивости S (б) высокоглиноземистых БЦОБ на зольных связках на основе глинозема (1), муллита (2), шпинели (3), кремнезема (4) и ВГЦ (5)

товой связках (1 и 2), минимальными, сопоставимыми с НЦОБ, — на кремнезольной связке 4.

Весьма значительным отличием БЦОБ, получаемых с применением как кремнезольных, так и керамических (ВКВС) вяжущих, от НЦОБ или СНЦОБ является существенно меньшее содержание в их составе химически связанной воды. Так, если при нагреве до 800 °C НЦОБ характеризуются потерями массы около 1,5 %, то у бетонов на кремнезольной связке они составляют около 0,3 % [2, 4]. Аналогичные показатели (0,25–0,30 %) отмечаются и у керамобетонов [6, 12]. Характерной особенностью БЦОБ на кремнезольной связке по сравнению с НЦОБ являются улучшенные реотехнологические свойства исходных формовочных систем. Это дает возможность реализовать их применение в качестве саморастекающихся или перекачиваемых насосами литых бетонных смесей (pumpable castables) [1]. Если составы НЦОБ или СНЦОБ характеризуются минимальным размером частиц (0,2–0,3 мкм), то частицы кремнезольной связки в БЦОБ — на уровне 10–80 нм. Таким образом, гидрозоли кремнезема, как высоколиофилизированные дисперсные системы, выполняют роль дисперсионной среды бетонных смесей и являются для них идеальной «смазкой».

По сравнению с НЦОБ аналогичного состава НЦОБ на кремнезольной связке характеризуются

значительно лучшими термомеханическими свойствами [1–8]. Это достигается за счет того, что в отличие от ВГЦ как компонента, ухудшающего огнеупорные характеристики бетонов за счет образования легкоплавких соединений CaO с SiO_2 и Al_2O_3 , в данном случае в процессе термообработки или службы бетонов, содержащих Al_2O_3 , отмечается образование вторичного муллита, способствующего значительному улучшению термомеханических свойств огнеупора. Благодаря нанодисперсности и высокой активности кремнезоля процесс муллитообразования протекает при пониженной температуре, что и определяет достаточно высокую механическую прочность БЦОБ на их основе уже после относительно низкотемпературной термообработки. Кроме того, по сравнению с НЦОБ бесцементные бетоны на кремнезольной связке отличаются рядом технологических преимуществ: существенным сокращением продолжительности процесса смешения компонентов со связкой, возможностью 2–3-кратного уменьшения продолжительности сушки свежизготовленной футеровки, меньшей ее предрасположенностью к взрывному разрушению, характерному для НЦОБ [1–8, 26–28].

В ряде случаев к преимуществам БЦОБ (в том числе и на кремнезольной связке) можно отнести и увеличение срока их схватывания (твердения) по сравнению с НЦОБ, а также ряд других эксплуатационных преимуществ. К преимуществам этих БЦОБ относятся длительный срок годности при хранении и их способность к быстрому разогреву. Последнее делает эти бетоны незаменимыми на тех участках футеровки, на которых точное соблюдение режимов сушки или разогрева затруднено или возможно ценой больших затрат и усилий (например, в футеровке головки печи для обжига цементного клинкера, холодильника, трубы горелки) [28].

Огнеупорные бетоны на кремнезольной связке получили достаточно широкое промышленное применение в доменном производстве [2, 5–8, 26]. Лидером в этой области является компания Magnesco/Metrel [5–8], которая разработала технологию холодного и горячего шоткретирования шахт доменных печей с применением этих бетонов. В отличие от обычно применяемых для этой цели низкоцементных масс, характеризующихся высокими потерями при их нанесении (отскок массы 20–30 %), в данном случае потери составляют 3–5 %. При этом стойкость отремонтированной футеровки на основе кремнезольных масс существенно выше низкоцементных. Кроме того, этой компанией с применением кремнезольной связки были разработаны и широко реализованы в металлургии БЦОБ для футеровки доменных печей [5–8]. Применительно к неформованным огнеупорам, содержащим углерод и карбид кремния (например, набивные или

виброналивные бетоны для желобов доменных печей), преимущество БЦОБ на кремнезольной связке состоит в том, что последняя по отношению к частицам С или SiC выступает в роли своеобразной защитной оболочки, исключаящей или замедляющей их окисление. Вполне закономерно, что бетоны на кремнезольном вяжущем характеризуются большей (по сравнению с бетонами на ВГЦ) механической прочностью. Это обусловлено не только их пониженной пористостью, но и присутствием в матричной системе сетки игольчатого муллита, образующегося при взаимодействии коллоидного кремнезема с реактивным глиноземом.

В отличие от НЦОБ, использование которых связано с необходимостью продолжительной сушки в интервале температур дегидратации ВГЦ, свежееуложенная футеровка желоба из бетона на кремнезольной связке высушивается за 8–12 ч. Это объясняется отсутствием в этих бетонах гидратных фаз, что позволяет уже при низких температурах (100–150 °С) удалять до 95 % влаги. Кроме того, бетоны этого типа «обладают уникальной способностью самих себя связывать» (речь идет о ремонте изношенной футеровки), а также отличаются высокой растекаемостью при влажности 5 % и не нуждаются в вибрации при изготовлении футеровки (саморастекающиеся БЦОБ) [7, 8]. Весьма эффективным представляется применение для формирования заданного профиля главного желоба доменных печей перфорированных металлических элементов. Такая оснастка (шаблон) надежно фиксирует бетонную массу и в то же время благодаря «сетчатой» структуре создает прекрасную возможность для скоростной сушки желоба. Следует отметить, что аналогичное техническое решение, касающееся возможности проведения скоростной сушки, представляется весьма эффективным применительно и к желобным виброналивным керамобетонным массам в системе Al_2O_3 – SiO_2 – SiC –С. Последние, как показано в публикациях [15, 29], характеризуются рекордной стойкостью в службе. По сравнению с аналогичными низкоцементными массами, применяемыми для желобов доменных печей в Китае, межремонтный срок службы масс на кремнезольной связке удалось повысить от 100 до 150–200 тыс. т чугуна. Кроме того, преимущество этих БЦОБ состоит в значительном сокращении продолжительности сушки и разогрева футеровки [30].

В последние годы БЦОБ на кремнезольной связке успешно опробованы и эффективно применяются для футеровки тепловых агрегатов цементного производства. В частности, эти бетоны компании RHI торговой марки Compac Sol и Carsit Sol, производимые с использованием кремнезоль марки Divasil, оказались весьма востребованными для футеровки циклонов, декарбонизаторов, загрузочных устройств, сводов

печей и холодильников [26]. Среди факторов, обуславливающих преимущество этих БЦОБ по сравнению с НЦОБ, отмечаются простота футеровки геометрически сложных узлов, упрощенные режимы сушки и нагрева бетона, снижение влияния температур окружающей среды на характеристики конечного продукта, простота регулирования срока схватывания, более длительный срок хранения. Кроме того, по сравнению с НЦОБ бетоны на кремнезольной связке, которые классифицированы как нанокремнеземистые [26], характеризуются более тонкокапиллярной структурой, повышенной химической стойкостью по отношению к щелочам и сернистым соединениям. В настоящее время компания RHI производит БЦОБ этого класса не только высокоглиноземистого состава (муллитовые и бокситовые), но и шамотные; последние применяют для футеровки нижних и верхних ступеней циклонов. Кроме цементной промышленности БЦОБ этой компании успешно испытаны на предприятиях черной металлургии (футеровка сводов дуговых электропечей, дверей коксовых печей).

Из приведенных в настоящей статье данных следует, что как по составу или технологии, так и по основным свойствам бетонов ближайшим аналогом БЦОБ на кремнезольных связующих являются керамобетоны высокоглиноземистого или корундового состава [12, 15]. Представляется очевидным, что по своей функциональной сущности способ введения кремнезоля и микрокремнезема в состав бетона аналогичен технологии высокоглиноземистых керамобетонов, в которых высокодисперсные частицы SiO_2 сопоставимой дисперсности в оптимальном количестве «нарабатываются» в процессе получения исходных ВКВС для их производства. С учетом отмеченной общности составов и технологии все известные БЦОБ на кремнезольном вяжущем вполне обоснованно могут считаться разновидностью керамобетонов. Основание для этого заключения состоит в том, что эти бетоны, впервые полученные в 80-е годы [1], подходят под определение керамобетонов, сформулированное еще в 70-е годы прошлого века [31, 32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В группе БЦОБ бетонам на кремнезольных связующих принадлежит лидирующее положение, что обусловлено комплексом технико-экономических факторов. В ряде областей применения они имеют значительное преимущество по сравнению с НЦОБ и СНЦОБ в отношении технологических и эксплуатационных характеристик. Это определяется их составом, а также улучшенными термомеханическими свойствами. Приведены данные по влиянию состава бетонов и температуры обжига на основные их свойства. Проведена сопоставительная оценка

свойств и эксплуатационных характеристик БЦОБ на кремнезольных связующих по сравнению с аналогичными по составу огнеупорными бетонами с другими видами вяжущих. Широкое и эффективное применение БЦОБ на кремнезольных связующих достигнуто в доменном

производстве и цементной промышленности. По техническому составу и основным свойствам их ближайшим аналогом являются керамобетоны высокоглиноземистого или корундового состава.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Banerjee, S.** Monolithic refractories a comprehensive handbook. World scientific / S. Banerjee. — Singapore : The American Ceramic Society, 1998. — 310 p.
2. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden : Goller Verlag GmbH, Germany, 2015. — 734 p.
3. **Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, A. P. Luz, V. R. Salvini // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3479–3497.
4. **Luz, A. P.** Novel alumina and silica based binders for advanced refractory castables / A. P. Luz, J. S. Lopes, V. C. Pandolfelli // Aachen 2016: 59th International Colloquium on Refractories. — P. 1–4.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Современные тенденции в области технологии и применения огнеупоров для доменного производства / Ю. Е. Пивинский, Э. А. Вислогузова, А. Д. Буравов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 2. — С. 75–77.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
7. **Парк, Д.** Бесцементные огнеупорные материалы на коллоидно-кремнеземистой связке / Д. Парк // Новые огнеупоры. — 2005. — № 9. — С. 36–39.
8. **Парк, Д.** Бесцементные огнеупорные материалы на коллоидно-кремнеземистой связке: новый подход к огнеупорам / Д. Парк // Сталь. — 2005. — № 8. — С. 39–41.
9. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory of a new generation: low-cement concretes and castable vibration-treated (vibrocass) thixotropic refractory bodies. A review / Yu. E. Pivinskii // *Refractoreis.* — 1990. — Vol. 31, № 7/8. — P. 369–377.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Низкоцементные бетоны, наливные вибрационные тиксотропные огнеупорные массы / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1990. — № 7. — С. 1–10.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения. ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 14–24.
12. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 28–38.
13. **Айлер, Р.** Химия кремнезема / Р. Айлер ; пер. с англ. Л. Т. Журавлёва ; под ред. В. П. Прянишникова. — М. : Мир, 1982. — 416 с.

14. **Bottcher, L.** Colloidal silica — more than just simple binders / L. Bottcher // *Berichte Deutsche Keramische Gesellschaft.* — 2009. — № 6. — P. 33–37.
15. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 39–48.
16. **Ismael, M. R.** Optimization of the particle size distribution of colloidal silica containing refractory castables / M. R. Ismael, R. Salomao, V. C. Pandolfelli // *Refract. Appl. News.* — 2006. — Vol. 11, № 4. — P. 16–20.
17. **Ismael, M. R.** Colloidal silica as nanostructured binder for refractory castables / M. R. Ismael, R. D. Anjos, R. Salomao, V. C. Pandolfelli // *Inter-ceram. Refractories Manual.* — 2007. — P. 34–39.
18. **Ismael, M. R.** Thermo-mechanical properties of colloidal silica containing refractory castables / M. R. Ismael, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli // *Refract. Appl. News.* — 2010. — Vol. 15, № 1. — P. 19–23.
19. **Klewski, M.** Application of colloidal silica bond in corundum refractories / M. Klewski, M. Sulkowski, C. Golawski // *Eurogress, Aachen, Germany, 2010.* — P. 104–106.
20. **Sarkar, R.** Nanotechnology in refractory castables — an overview / R. Sarkar // *Refractories World Forum.* — 2018. — Vol. 10, № 1. — P. 22–31.
21. **Maglino, M. V.** Colloidal silica selection for nanobonded refractory castables / M. V. Maglino, E. Prestes, J. Medeiros [et al.] // *Refract. Appl. News.* — 2010. — Vol. 15, № 3. — P. 14–17.
22. **Дороганов, В. А.** Особенности модифицирования огнеупорных бетонов нанокремнеземом / В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 45–49.
23. **Doroganov, V. A.** Aspects of the modification of refractory concrete with nanosilica / V. A. Doroganov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 409–413.
24. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 2. Properties of starting components and castings based on composite composition HCBS. Study of the initial stage of sintering and mullitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 544–550.
25. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.
26. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina

HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 297–303.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

25. **Voronkov, M. E.** Effect of pyrocatechin on the properties of cement-free refractory concrete mixtures based on silica-containing colloidal binders / M. E. Voronkov, A. S. Brykov, O. N. Nekrasova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 5. — P. 545–548.

Воронков, М. Е. Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных смесей на основе кремнеземсодержащих коллоидных связующих / М. Е. Воронков, А. С. Брыков, О. Н. Некрасова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 10. — С. 49–52.

26. **Кришаниц, Р.** Технологии изготовления монолитных футеровок — сравнительная оценка / Р. Кришаниц, К. Досингер, П. Рампл // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 5–9.

27. **Тассо, П.** Быстротвердеющие материалы. Шаг в будущее / П. Тассо // Новые огнеупоры. — 2012. — № 5. — С. 4–9.

28. **Корнеев, В. В.** Compas sol — новое поколение огнеупорных бетонов, не содержащих цемента, производства компании RHI / В. В. Корнеев, А. В. Скаты // Информ-Цемент. — 2012. — № 3 (38). — С. 24–30.

29. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

30. **Гуотао, К.** Применение бетона системы $Al_2O_3-SiC-C$ на зольной связке в желобах для выпуска чугуна / К. Гуотао, Ч. Хонглей, Ч. Хуашень [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 39–41.

31. **Pivinskii, Yu. E.** Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1978. — Vol. 19, № 1/2. — P. 102–111.

Пивинский, Ю. Е. Основы технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 2. — С. 34–42.

32. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с. ■

Получено 15.11.19

© Ю. Е. Пивинский, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



VII Всероссийская конференция по наноматериалам

18–22 мая 2020 г.

ИМЕТ РАН, Москва

Цель конференции: обсуждение вопросов материаловедения наноструктурных материалов, включающих в том числе объемные наноматериалы, пленки и покрытия, нанотрубки, нановолокна и нанопроволоки, нанопорошки и нанокластеры.

ТЕМАТИКА

- Секция 1** — Фундаментальные основы синтеза нанопорошков
- Секция 2** — Наноструктурные пленки и покрытия в конструкционных и функциональных материалах
- Секция 3** — Объемные наноматериалы
- Секция 4** — Инновационные применения нанотехнологий (энергетика, машиностроение, медицина и др.) и развитие методов аттестации наноматериалов

Тел.: (499) 135 7743, (499) 135 4425

Факс: (499) 135 8680

E-mail: nano@imetran.ru

Сайт: www.nano.imetran.ru

<http://nano2020.imet-db.ru/>

К. т. н. Ю. И. Комоликов¹, д. т. н. И. Д. Кащеев², к. т. н. К. Г. Земляной² (✉),
О. Н. Василенко¹, В. И. Пудов¹

¹ ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева
УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

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

УДК 666.3:[546.831-31+546.623-31].017

СВОЙСТВА МИКРОПОРИСТОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Изучены процессы получения керамических микропористых диафрагм на основе оксидов алюминия и циркония. Приведены результаты испытания диафрагм на коррозионную долговременную стойкость. Показано, что керамический материал на основе оксидов циркония и алюминия, полученный при 1350 °С, с линейной усадкой 7,5 % имеет открытую пористость 49 % и предел прочности при изгибе 48 МПа. Диафрагмы, полученные из этого материала, выдерживают давление до 1,0 МПа и могут работать в условиях электролиза водных растворов хлоридов не менее 40000 ч.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид алюминия, электрохимический реактор, керамические пористые диафрагмы, открытая пористость.

В настоящее время в различных отраслях промышленности широко используют электрохимические процессы, для реализации которых необходимы диафрагменные реакторы [1]. Диафрагмой в реакторах называют пористую перегородку, предназначенную для разделения продуктов электролиза, образующихся на электродах реактора. Диафрагма — одна из важнейших деталей электрохимического реактора, которая существенно влияет на энергетику процессов электролиза, а также на срок эксплуатации [2]. В большинстве электрохимических реакторов, работающих в экстремальных условиях, используют керамические микропористые диафрагмы. Их основные преимущества по сравнению с диафрагмами из других материалов: повышенная механическая прочность и жесткость структуры, коррозионная и термическая стойкость, стабильность рабочих характеристик при длительном использовании, возможность многократной регенерации [3]. В научно-технической и патентной литературе рассматривается множество разных технологий изготовления керамических диафрагм, однако

на данном этапе развития микропористой керамики остается актуальной оптимизация способов изготовления диафрагм с целью получения пористой керамики с более равномерной плотностью и однородным распределением пор по объему, высокой чистотой поверхности, точными размерами и т. д. [2, 3]. Тщательных исследований требует процесс спекания, поскольку выше 1000 °С происходит деградация порового пространства материала с изменением количества и размеров пор. Актуальной остается задача выбора материала для диафрагм, способного работать в агрессивных средах.

Основная цель настоящих исследований — разработка технологии керамической микропористой диафрагмы, разделяющей анодную и катодную камеры в проточном электрохимическом реакторе (рис. 1) при электролизе водных растворов хлоридов.



Рис. 1. Проточный электрохимический реактор



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве основного компонента для изготовления микропористых диафрагм использовали порошок оксида алюминия марки ГН Бокситогорского глиноземного завода. Для снижения температуры спекания и повышения прочности керамики в состав шихты вводили диоксид циркония марки ДЦИ-3 (ZrO_2 – 3 мол. % Y_2O_3) производства Чепецкого механического завода. Для создания развитой пористой структуры в массу вводили графит марки ГИИ-А (выгорающая добавка). Дополнительным порообразователем служил свежесажженный $Al(OH)_3$, полученный по известной технологии [5], который вводили для регулирования pH при получении шликера. Деагрегацию порошков и смешение проводили в шаровой мельнице с шарами из тетрагонального ZrO_2 , диспергирующей средой была вода. Предварительно в течение 15 ч измельчали глинозем ГН, затем добавляли необходимое количество ZrO_2 , графита, $Al(OH)_3$ и мололи еще 10 ч. Гидроксид алюминия вводили, рассчитывая количество в пересчете на Al_2O_3 . После помола суспензию освобождали и сливали в отдельную емкость. Для перехода шликера в область агрегативной устойчивости корректировали pH 25 %-ным водным раствором NH_4OH . Известно, что для получения высококачественных отливок на основе порошков Al_2O_3 целесообразно проводить шликерное литье либо в кислой области (pH 2,0–3,5), либо в щелочной (pH 8,0–8,5) [5]. Поскольку в состав шихты входит $Al(OH)_3$, то для литья был выбран щелочной вариант с pH шликера в пределах 8,0–8,5. Образцы готовили из полученного шликера литьем в гипсовые формы, а затем сушили и спекали в муфельной печи в атмосфере воздуха при 1050–1250 °С.

На спеченных образцах исследовали керамические свойства. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ определяли на установке Instron-1185, плотность обожженных образцов — методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте на весах Shumadzu AUW-220 D, оснащенных специальной приставкой. Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM 6390LA.

Твердая фаза шликера имела следующий состав, мас. %: ZrO_2 10–30, гидроксид алюминия (в пересчете на Al_2O_3) 5, графит марки ГИИ-А 2–6, глинозем марки ГН — остальное (табл. 1). Изменениями температуры спекания, содержания глинозема, ZrO_2 и графита регулировали средний размер пор, уровень открытой пористости $P_{отк}$ и $\sigma_{изг}$ керамики. Подробно процесс изготовления микропористых диафрагм описан в публикации [2]. В табл. 2 приведены свойства образцов ($\Delta l/l$ — усадка) в зависимости от состава и условий обжига.

Основными требованиями, предъявляемыми к диафрагмам, являются максимальные прочность и пористость. Требования к прочности возникают вследствие того, что диафрагма в электрохимическом реакторе может работать под нагрузкой и должна выдерживать перепад давления до 1,0 МПа. Прочность диафрагмы для работы под давлением (разрывающая нагрузка) может быть вычислена из расчета прочности для тонкой оболочки с учетом коэффициента пористости по уравнению $\sigma_{рзр} = pd/2hk$, где p — внутреннее давление в диафрагме, МПа; d — внутренний диаметр диафрагмы, мм; h — толщина стенки, мм; k — коэффициент, который учитывает различие в сечении пористого и беспористого материала, получен экспериментально, $k = 0,56$. Подставляя в уравнение размеры диафрагмы (внутренний диаметр 25, толщина стенки 2,5 мм), получаем, что предел прочности при разрыве $\sigma_{рзр}$ составляет 8,9 МПа; $\sigma_{рзр}$ вычисляли по $\sigma_{изг}$, определяемому экспериментально по уравнению $\sigma_{рзр} = 1/4\sigma_{изг}$. Таким образом, $\sigma_{изг}$ для микропористой диафрагмы должен быть не менее 40 МПа.

Таблица 1. Состав образцов*, мас. %

Номер состава	ZrO_2	Графит	Глинозем
1	10	2	83
2	10	4	81
3	10	6	79
4	20	2	73
5	20	4	71
6	20	6	69
7	30	2	63
8	30	4	61
9	30	6	59

* В каждый состав вводили 5 мас. % гидроксида алюминия (в пересчете на Al_2O_3).

Таблица 2. Керамические свойства исследованных образцов

Номер состава	Свойства образцов после обжига при температуре, °С								
	1050			1150			1250		
	$\Delta l/l, \%$	$P_{отк}, \%$	$\sigma_{изг}, \text{МПа}$	$\Delta l/l, \%$	$P_{отк}, \%$	$\sigma_{изг}, \text{МПа}$	$\Delta l/l, \%$	$P_{отк}, \%$	$\sigma_{изг}, \text{МПа}$
1	1,0	67	4,1	3,1	57	9,4	6,1	52	24
2	1,9	68	3,8	4,4	56	9,5	5,9	51	23,1
3	2,0	68	3,9	4,3	57	9,3	6,2	53	24,3
4	2,7	65	3,5	5,8	55	12,2	7,5	49	47,9
5	2,8	63	4,2	5,8	55	11,8	7,7	50	43,8
6	3,0	64	4,1	5,9	56	12,1	7,3	51	48,9
7	3,0	62	4,4	7,3	52	14,0	9,8	31	65,6
8	3,1	61	4,3	7,4	53	13,9	9,9	29	68,1
9	3,3	62	3,9	7,6	51	13,9	9,6	36	59,3

Из табл. 2 следует, что все составы, термообработанные при 1050 и 1150 °С, имеют высокую пористость и низкие прочностные показатели. Образцы с содержанием ZrO_2 10 и 30 мас. %, термообработанные при 1250 °С, имеют как высокую пористость и низкую прочность, так и низкую пористость и высокую прочность. Оптимальным является состав 5 (см. табл. 1), содержащий 20 мас. % ZrO_2 и 4 мас. % графита и термообработанный при 1250 °С. Состав 5 и режим его термообработки были использованы при изготовлении микропористых диафрагм для натурных испытаний.

Для исследования эксплуатационных характеристик использовали проточный реактор (см. рис. 1), имеющий трубчатые электроды, выполненные из титана, с межэлектродным расстоянием 9 мм и разделяющую их диафрагму размерами 29×25×300 мм. В дальнейшем по разработанной технологии были получены сплошные микропористые диафрагмы на основе оксидов алюминия и циркония, которые были установлены в реакторе. Реакторы использовали при электролизе насыщенного раствора хлорида натрия для получения газообразного хлора на станции водоподготовки г. Балаково. Длительность испытания на коррозионную стойкость 8000 и 40000 ч. Производительность одного реактора 30 г хлора / ч, за время испытания в реакторах было получено 240 и 1200 кг влажного

хлора соответственно. После испытаний из реактора извлекали диафрагму, промывали ее, сушили и осматривали. Наружных дефектов и разрушений не было обнаружено. Затем были сделаны поперечные срезы для изучения микроструктуры (рис. 2).

На рис. 3 показаны срезы краев наружной поверхности диафрагм после испытаний в течение 8000 и 40000 ч. Видны четкие очертания границы поверхности и адсорбируемые на ней неопределенные продукты электролиза: незначительное количество после 8000 ч и немного большее после 40000 ч. Четкая граница края диафрагмы показывает, что поверхность диафрагмы не разрушена и керамический материал устойчив к агрессивному воздействию возникающих при электролизе хлоридов.

На рис. 4 показана микроструктура исходной диафрагмы, а также диафрагм, проработавших 8000 и 40000 ч, а затем вымоченных в дистиллированной воде и высушенных при 150 °С. Видно, что внутренняя структура диафрагмы сохраняется независимо от длительности работы; микроструктура остается микропористой и однородной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании проведенных исследований были определены состав керамического материала и условия его получения для производства микропори-



Рис. 2. Срез диафрагмы после изготовления (а) и после испытаний в течение 8000 (б) и 40000 ч (в)

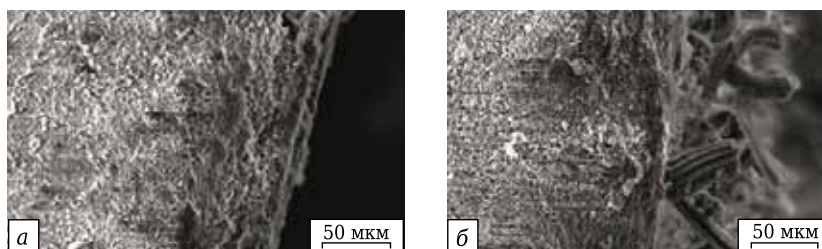


Рис. 3. Наружные дефекты диафрагм после испытаний в течение 8000 (а) и 40000 ч (б)

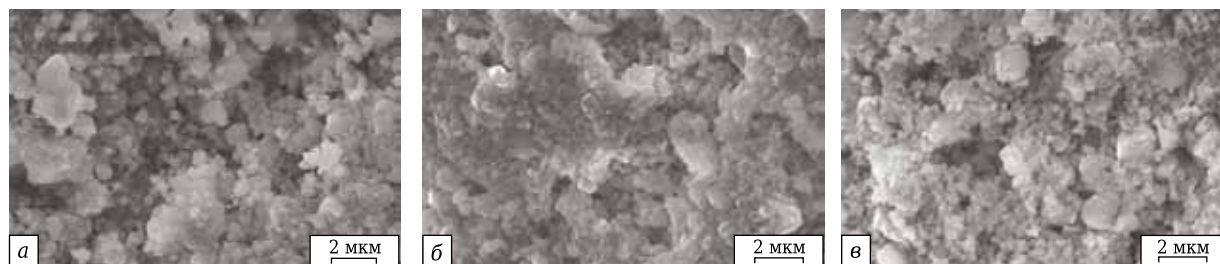


Рис. 4. Микроструктура середины среза диафрагмы: а — исходная; б, в — после эксплуатации в течение 8000 (б) и 40000 ч (в)

стых диафрагм электрохимических реакторов. Оптимальный состав имеет материал, содержащий, мас. %: Al_2O_3 76–84, ZrO_2 20, графит 2–6. Материал характеризуется открытой пористостью 49–51 % и пределом прочности при изгибе 43–48 МПа, имеет тонкозернистую и тонкопористую структуру, образованную взаимопроницаемыми порами и твердой фазой.

2. Методом шликерного литья получены опытные образцы микропористых керамических

диафрагм, изучены их свойства и структура. Показано, что механические свойства и химическая стойкость полученных изделий удовлетворяют требованиям, предъявляемым к диафрагмам для проточных электрохимических реакторов.

Работа выполнена в рамках госзаказа по теме «Диагностика» № АААА-А18-118020690196-3.

Библиографический список

1. Технология важнейших отраслей промышленности ; под ред. А. М. Гинберга и Б. А. Хохлова. — М. : Высшая школа, 1985. — 496 с.

2. Справочник по электрохимии ; под ред. А. М. Сухотина. — Л. : Химия, 1981. — 488 с.

3. **Komolikhov, Yu. I.** Technology of ceramic micro and ultrafiltration membranes (Review) / Yu. I. Komolikhov, L. L. Blagininina // Refract. Ind. Ceram. — 2002. — Vol. 43, № 5/6. — P. 181–187.

Комоликов, Ю. И. Технология керамических микро- и ультрафильтрационных мембран (обзор) / Ю. И. Комоликов, Л. Л. Благинина // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 5. — С. 20–28.

4. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.]. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.

5. **Komolikhov, Yu. I.** Properties of ceramics based on Al_2O_3 with admixture of ultradispersed powder of Al_2O_3 synthesized by the electrochemical method / Yu. I. Komolikhov, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. I. Pudov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 346–349.

Комоликов, Ю. И. Свойства керамики на основе Al_2O_3 с добавкой УДП, синтезированного электрохимическим способом / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. И. Пудов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 7. — С. 28–31. ■

Получено 21.12.19

© Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев,
К. Г. Земляной, О. Н. Василенко,
В. И. Пудов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная конференция и выставка «Нанотехнологии Франции»

24–26 июня 2020 г.

Париж, Франция



The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition

NANOTECH FRANCE 2020

24 - 26 June 2020 | Paris, France

Nanotechnology for a better world

www.setcor.org/conferences

Nanotech Expo 2020

World Congress on

Nanotechnology and Advanced Materials

July 09-10, 2020 Geneva | Switzerland



Н. Н. Жаникулов¹ (✉), д. т. н. Б. Т. Таймасов¹, д. т. н. И. Н. Борисов²,
к. т. н. М. С. Даулетияров¹, к. т. н. М. Ж. Айтуреев¹, к. т. н. Ж. К. Джанмулдаева¹

¹ Южно-Казахстанский государственный университет
имени М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан

² ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический
университет имени В. Г. Шухова», Белгород, Россия

УДК 658.567.1:664.94-16

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОЭНЕРГОЕМКОГО ЦЕМЕНТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Приведены результаты получения портландцемента по малоэнергоемкой технологии с использованием техногенного сырья. В качестве глинистого компонента применяли отходы угледобычи и тефритобазальт в соотношении 1:1, вместо дефицитных пиритных огарков — гранулированные свинцовые шлаки. Установлены закономерности влияния составов шихт, коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей, режимов обжига на химико-минеральный состав и качество клинкера и цемента. Расчеты составов сырьевых смесей выполнены по программе ROCS, определено содержание свободного СаО в составе клинкера. Испытана прочность экспериментального цемента через 7 и 28 сут твердения. Изучены его физико-механические характеристики и структура.

Ключевые слова: малоэнергоемкий цемент, техногенное сырье, клинкер, клинкерообразование, коэффициент насыщения (КН), силикатный модуль (n), глиноземный модуль (р), расход топлива.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Казахстане идет интенсивное промышленное и жилищное строительство. Растет объем и ассортимент строительных материалов и изделий [1, 2]. В апреле 2019 г. запущен цементный завод по производству тампонажного цемента (Кызылординская обл.) мощностью 1,0 млн т в год [3]. Поскольку с каждым годом потребляется все большее количество цемента, необходимы снижение цены на цемент за счет применения для его производства техногенных материалов, а также улучшение экологической обстановки регионов [4]. Авторы настоящей статьи использовали несколько видов отходов угледобычи и свинцовый шлак для получения энерго- и ресурсосберегающего портландцемента. Из этих материалов и отходов можно изготовить малоэнергоемкие сырьевые смеси для низкотемпературного обжига цементного клинкера. Процессы клинкерообразования в них завершаются при 1340–1350 °С, что позволит повысить производительность вращающихся печей на 10–15 %, снизить удельный расход топлива на обжиг на 10–15 %, улучшить качество клинкера, увеличить выпуск цемента, повысить его качество [5–7].

Эффективность малоэнергоемких сырьевых смесей из предлагаемого техногенного сырья заключается в том, что минеральный состав гранулированных свинцовых шлаков близок к составу портландцементного клинкера. Шлаки в составе сырьевой смеси полностью заменяют корректирующую добавку, частично алюмосиликатный и карбонатный компоненты. Как показали исследования авторов настоящей статьи, в отдельных случаях будет необходима корректировка состава сырьевой смеси железосодержащим или алюминатным компонентом. Для этого могут быть успешно использованы свинцовые шлаки и магматические горные породы, содержащие значительное количество оксидов железа и алюминия [8].

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Авторы настоящей статьи разработали составы малоэнергоемких сырьевых смесей для получения клинкера, в которых вместо традиционного глинистого компонента предлагается использовать отходы угледобычи и тефритобазальт (в соотношении 1:1), а вместо дефицитных пиритных огарков — гранулированные свинцовые шлаки. В качестве исходных материалов использовали известняк Састюбинского месторождения, отходы угледобычи ленгерских шахт, магматическую горную породу тефритобазальт Даубабинского месторождения, свинцовый шлак Шымкентского свинцового завода. Химический состав сырьевых материалов, отходов и магма-



Н. Н. Жаникулов
E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, отходов и магматических пород, мас. %

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cl	Cr ₂ O ₃	ZnO	PbO	CuO	Δm _{нрк}	Прочие
Известняк	2,76	0,26	0,38	53,70	0,40	0,071	—	0,12	0,018	0,02	0,012	—	—	—	41,89	0,37
Тефритобазальт	45,70	16,27	9,50	10,80	4,03	0,064	4,04	2,50	0,91	0,017	0,007	—	—	—	5,37	0,8
Отходы угледобычи:																
с учетом углерода	56,24	10,39	3,61	1,43	0,40	2,72	—	2,35	0,38	—	—	—	—	—	22,48	—
без углерода	66,36	12,26	4,26	1,68	0,47	3,33	—	2,77	0,46	—	—	—	—	—	8,25	0,16
Свинцовый шлак	23,91	5,25	38,12	15,09	2,97	3,84	3,24	1,36	0,35	0,006	0,063	4,34	0,52	0,94	—	—
Отходы угледобычи + тефритобазальт (1:1)	56,03	14,26	6,88	6,07	2,25	1,70	2,02	2,63	0,69	0,008	0,004	—	—	—	6,81	0,65

тических пород приведен в табл. 1. Известняк Састюбинского месторождения состоит в основном из CaCO₃. Содержание SiO₂, Al₂O₃ низкое, Fe₂O₃ очень низкое (0,38 %), MgO незначительное (0,40 %). Известняк чистый, высокоосновный, содержание в нем CaO более 53 %, содержание щелочей в пределах нормы.

Тефритобазальт содержит повышенное количество MgO — 4,03 %, что нежелательно, количество щелочей (K₂O + Na₂O) 6,54 %, что также много. Температура начала плавления тефритобазальта, определенная dilatометрическим методом, 1280 °C, температура ликвидуса 1350 °C. При 1450 °C порошок породы (просеянный через сито № 02) в течение 45 мин полностью расплавляется, осветляется и гомогенизируется [9].

Свинцовые шлаки представляют собой мелкий гранулированный материал черного цвета с размерами зерен в основном 0,25–3 мм. Шлаки состоят из фаялита Fe₂SiO₄, мелилита, вюстита, небольших количеств сульфидов железа, свинца и меди, цинковой шпинели. Свинцовый шлак содержит до 37–40 % оксидов железа и может заменить корректирующую добавку. Кроме того, свинцовые шлаки содержат до 15 % CaO и частично заменяют карбонатный компонент. Это техногенные продукты, которые прошли тепловую обработку в основном процессе и содержат некарбонатную известь. В отвалах Шымкентского свинцового завода находится около 2 млн т шлаков, наносящих непоправимый вред окружающей среде и здоровью людей. Поэтому их утилизация в качестве сырья и добавок при получении портландцементного клинкера имеет важное значение [10].

Отходы угледобычи состоят из глинистых, карбонатных минералов и углерода. Химический состав отходов угледобычи позволяет частично или полностью заменить глинистый компонент в производстве портландцементного клинкера, а также кремнеземистые добавки, применяемые при производстве сульфатостойкого портландцемента. Содержание в отходах угледобычи более 15 % углерода способствует снижению удельного расхода топлива на обжиг клинкера и электроэнергии на измельчение сырья [11].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический анализ сырьевых материалов и отходов проводили по ГОСТ 5382 [12, 13], рентгенографический анализ сырья, отходов и клинкера — на стационарном приборе ARL X'TRA, оборудованном высокотемпературной печью [14]. Из сырьевых материалов и техногенного сырья, предварительно размолотых до остатка на сите № 008 10–14 %, были составлены сырьевые смеси для получения клинкера. Расчеты сырьевых смесей производили по формулам С. Д. Огорокова на персональном компьютере с использованием программы ROCS [15]. Программа позволяет определить компонентный состав сырьевой смеси при заданных величинах коэффициента насыщения (КН) и силикатного модуля (n), теоретический удельный расход сырьевых компонентов на 1 т клинкера, химический состав сырьевой смеси, модульные характеристики, расчетные химический и минеральный составы цементного клинкера [16].

Эксперименты проводили на кафедре «Технологии цемента и композиционных материалов» БГТУ имени В. Г. Шухова. Из смесей под давлением 20 МПа формовали таблетки диаметром 3 и высотой 1 см и обжигали их в лабораторной электропечи при 1340–1450 °C. Затем таблетки измельчали для определения свободного CaO (CaO_{своб}) и проведения рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов. Определение CaO_{своб} проводили этилово-глицератным методом по ГОСТ 5382 [15]. Метод основан на обработке клинкера или цемента горячей смесью безводного глицерина и абсолютного спирта, в результате чего при взаимодействии содержащегося в цементе несвязанного CaO с безводным глицерином образуется глицерат кальция. Глицерат титруют спиртовым раствором бензойной кислоты или уксуснокислого аммония. В раствор переходит лишь глицерат кальция. Свободный MgO не вступает в реакцию с глицерином. Физико-механические испытания цемента проводили на образцах-кубах с ребром 1,41 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитаны трехкомпонентные сырьевые смеси на основе природного сырья — известняка, тефритобазальта и техногенного сырья (отходы

угледобычи, свинцовые шлаки). При подборе составов сырьевых смесей КН изменяли от 0,84 до 0,94, n от 2,0 до 2,4. При этом величина глиноземного модуля (p) в зависимости от вида исходных компонентов, n и КН изменялась от 0,95 до 1,42. Содержание трех нетрадиционных компонентов составляло в сумме 23–26 %. Сырьевые

смеси должны быть наиболее эффективными с точки зрения энергосбережения. В зависимости от КН и модулей n и p удельный расход сырья на 1 т клинкера составляет 1440–1500 кг, что примерно на 100 кг ниже, чем в традиционных сырьевых смесях. Расход свинцового шлака от 29 до 79 кг/т клинкера (табл. 2, 3).

Таблица 2. Химический состав трехкомпонентных сырьевых смесей и удельный расход сырья

Смесь	Состав сырьевой смеси, мас. %				Удельный расход сырья, т/т клинкера				КН		Модуль		Химический состав сырьевой смеси, мас. %					
	извест- няк	отходы + тефритобазальт	свинцовый шлак	извест- няк	отходы + тефритобазальт	свинцовый шлак	извест- няк	отходы + тефритобазальт	КН	n	p	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	прочие
1	74,71	19,95	5,34	1,109	0,296	0,079	0,079	0,079	0,84	2,0	0,96	14,65	3,60	3,72	42,15	0,94	0,64	32,65
2	75,41	21,06	3,54	1,126	0,314	0,053	0,053	0,053	0,84	2,2	1,17	14,81	3,63	3,10	42,32	0,90	0,58	33,02
3	76,01	22,00	2,00	1,140	0,330	0,030	0,030	0,030	0,84	2,4	1,42	14,95	3,66	2,57	42,46	0,87	0,52	33,34
4	75,13	19,58	5,28	1,118	0,291	0,078	0,078	0,078	0,86	2,0	0,96	14,44	3,54	3,68	42,35	0,93	0,64	32,81
5	75,83	20,67	3,50	1,134	0,309	0,052	0,052	0,052	0,86	2,2	1,16	14,60	3,57	3,06	42,52	0,90	0,57	33,17
6	76,42	21,59	1,99	1,148	0,324	0,030	0,030	0,030	0,86	2,4	1,41	14,73	3,59	2,54	42,66	0,86	0,51	33,48
7	75,55	19,23	5,23	1,126	0,286	0,078	0,078	0,078	0,88	2,0	0,96	14,24	3,49	3,63	42,54	0,93	0,63	32,96
8	76,24	20,29	3,47	1,143	0,304	0,052	0,052	0,052	0,88	2,2	1,16	14,39	3,51	3,03	42,71	0,89	0,56	33,32
9	76,83	21,20	1,97	1,157	0,319	0,029	0,029	0,029	0,88	2,4	1,40	14,52	3,54	2,51	42,85	0,86	0,51	33,63
10	75,95	18,88	5,17	1,135	0,282	0,077	0,077	0,077	0,90	2,0	0,95	14,04	3,43	3,59	42,73	0,92	0,62	33,10
11	76,63	19,93	3,44	1,151	0,299	0,052	0,052	0,052	0,90	2,2	1,15	14,19	3,46	2,99	42,89	0,88	0,55	33,46
12	77,22	20,82	1,96	1,165	0,314	0,029	0,029	0,029	0,90	2,4	1,40	14,31	3,48	2,48	43,03	0,85	0,50	33,76
13	76,34	18,54	5,12	1,143	0,277	0,076	0,076	0,076	0,92	2,0	0,95	13,85	3,38	3,54	42,91	0,91	0,61	33,24
14	77,02	19,57	3,41	1,160	0,295	0,051	0,051	0,051	0,92	2,2	1,15	13,99	3,40	2,96	43,07	0,87	0,55	33,60
15	77,60	20,45	1,95	1,174	0,309	0,029	0,029	0,029	0,92	2,4	1,39	14,11	3,42	2,46	43,21	0,84	0,49	33,90
16	76,72	18,21	5,06	1,151	0,273	0,076	0,076	0,076	0,94	2,0	0,95	13,66	3,33	3,50	43,09	0,90	0,60	33,38
17	77,40	19,23	3,38	1,168	0,290	0,051	0,051	0,051	0,94	2,2	1,14	13,80	3,35	2,92	43,25	0,87	0,54	33,73
18	77,97	20,09	1,94	1,181	0,304	0,029	0,029	0,029	0,94	2,4	1,39	13,92	3,37	2,43	43,39	0,83	0,49	34,03

Таблица 3. Химико-минеральный состав клинкеров на основе трехкомпонентных сырьевых смесей

Смесь	Химический состав клинкера, мас. %						Модуль		КН		Минеральный состав, мас. %		ЖФ при 1450 °С, %		ТЭК, ккал/кг	$G_{\text{общ}}$, кг/т
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	n	p	КН	КН	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$CaSO_4$	MgO кл
1	21,75	5,35	5,53	62,59	1,40	0,96	2,0	0,96	0,84	0,84	42,93	29,98	4,83	16,82	1,63	1,40
2	22,11	5,42	4,63	63,18	1,35	0,86	2,2	1,17	0,84	0,84	43,65	30,48	6,53	14,09	1,47	1,35
3	22,43	5,48	3,86	63,69	1,31	0,78	2,4	1,42	0,84	0,84	44,27	30,90	8,00	11,75	1,33	1,31
4	21,49	5,28	5,47	63,03	1,39	0,95	2,0	0,96	0,86	0,86	47,31	25,92	4,72	16,65	1,61	1,39
5	21,84	5,34	4,58	63,62	1,34	0,85	2,2	1,16	0,86	0,86	48,09	26,35	6,41	13,95	1,45	1,34
6	22,15	5,40	3,82	64,13	1,30	0,77	2,4	1,41	0,86	0,86	48,77	26,71	7,85	11,64	1,31	1,30
7	21,23	5,20	5,41	63,46	1,38	0,94	2,0	0,96	0,88	0,88	51,59	21,96	4,62	16,48	1,59	1,38
8	21,58	5,27	4,54	64,05	1,33	0,84	2,2	1,16	0,88	0,88	52,43	22,32	6,29	13,81	1,43	1,33
9	21,88	5,33	3,79	64,55	1,29	0,76	2,4	1,40	0,88	0,88	53,15	22,62	7,71	11,52	1,30	1,29
10	20,98	5,13	5,36	63,87	1,37	0,92	2,0	0,95	0,90	0,90	55,76	18,10	4,53	16,31	1,57	1,37
11	21,32	5,20	4,49	64,46	1,32	0,83	2,2	1,15	0,90	0,90	56,66	18,38	6,17	13,68	1,42	1,32
12	21,61	5,25	3,75	64,97	1,28	0,76	2,4	1,40	0,90	0,90	57,44	18,63	7,58	11,41	1,29	1,28
13	20,74	5,06	5,31	64,28	1,36	0,91	2,0	0,95	0,92	0,92	59,84	14,32	4,43	16,15	1,56	1,36
14	21,07	5,13	4,45	64,87	1,31	0,82	2,2	1,15	0,92	0,92	60,80	14,54	6,05	13,54	1,40	1,31
15	21,35	5,18	3,72	65,38	1,27	0,75	2,4	1,39	0,92	0,92	61,62	14,73	7,44	11,31	1,27	1,27
16	20,50	4,99	5,26	64,68	1,35	0,90	2,0	0,95	0,94	0,94	63,83	10,63	4,34	16,00	1,54	1,35
17	20,82	5,06	4,41	65,27	1,31	0,82	2,2	1,14	0,94	0,94	64,84	10,79	5,94	13,42	1,39	1,31
18	21,10	5,11	3,68	65,77	1,27	0,74	2,4	1,39	0,94	0,94	65,70	10,93	7,31	11,20	1,26	1,27

По результатам расчета сырьевых смесей содержание углеотходов составляет 9,1–11,0 %; при этом в состав сырьевой смеси вносится 4–5 % угля. Это позволит снизить расход условного топлива на обжиг клинкера. Повышение n от 2,0 до 2,4 приводит к постепенному увеличению доли углеотходов от 9,1 до 11,0 %; $p = 0,95 \div 1,42$. Содержание трехкальциевого алюмината в клинкере составляет 4,34–8,0 %. Клинкер пригоден для получения специального сульфатостойкого портланд- и шлакопортландцемента, в котором в зависимости от его вида количество C_3A может составлять не более 7,0 %, а суммарное содержание ($C_3A + C_4AF$) не более 22 %.

Содержание оксида железа в свинцовых шлаках ниже, чем в огарках. С увеличением КН от 0,84 до 0,94 содержание свинцового шлака в шихте уменьшается от 5,34 до 1,94 %. В шлаке содержится до 4–5 % ZnO, который оказывает минерализующее действие на процесс обжига клинкера. Это позволит снизить температуру обжига клинкера, повысить производительность печей и уменьшить расход топлива. Тефритобазальт, вводимый в сырьевую смесь в количестве 9,1–11,0 %, также способствует ускорению процессов минералообразования вследствие появления жидкой клинкерной фазы при пониженных температурах. В целом это приводит к ускорению процессов обжига и завершению клинкерообразования при температурах на 100–110 °C ниже, чем в традиционных сырьевых смесях, обжигаемых при 1450 °C.

При средних величинах КН, равных 0,90–0,94, и $n = 2,0 \div 2,4$ расчетный минеральный состав малоэнергоемкого клинкера составляет, %: C_3S 55–65, C_2S 11–18, C_3A 4,3–7,5, C_4AF 11–16. При пониженных значениях p такой клинкер можно использовать для получения сульфатостойкого портланд- и шлакопортландцемента. Установлены закономерности изменения химико-минерального состава клинкера от КН и модулей. С повышением n независимо от КН p увеличивается от 0,95 до 1,42. При КН = 0,92 содержание алита при повышении n от 2,0 до 2,4 возрастает от 59 до 61 %, содержание C_3A от 4,43 до 7,44 %.

Таким образом, клинкер из сырьевых смесей 1, 4, 7, 10, 13 и 16 содержит не более 5 % C_3A и пригоден для получения портландцемента с минеральной добавкой марок ЦЕМ II/A-III СС, ЦЕМ II/B-III СС, ЦЕМ II/A-IV СС, ЦЕМ II/A-K СС. Клинкер из сырьевых смесей 2, 5, 8, 11, 14 и 17 содержит не более 7 % C_3A , 5 % Al_2O_3 , 5 % MgO, не более 22 % ($C_3A + C_4AF$) и пригоден для получения сульфатостойкого портланд- и шлакопортландцемента марки ЦЕМ III/A СС.

В малоэнергоемких сырьевых смесях определены показатели расхода условного топлива на обжиг 1 т клинкера $G_{топл}$, включающие количество жидкой фазы клинкера при 1450 °C (ЖФ) и тепловой эффект клинкерообразования (ТЭК). Как видно из табл. 2 и 3, с повышением КН от 0,84 до 0,94 и n от 2,0 до 2,4 ЖФ клинкера снижается от

31,67 до 26,54 %, ТЭК увеличивается от 348,9 до 386,4 ккал/кг, $G_{топл}$ от 193,9 до 202,6 кг/т клинкера. В табл. 4 приведено влияние температуры обжига малоэнергоемких сырьевых смесей 14 и 16 на процессы связывания CaO в клинкерные минералы. Обжиг проводили в течение 2 ч, выдержка при максимальной температуре составила 30 мин. Как видно из данных, сырьевая смесь 14 после обжига при 1450 °C содержит 0,6 % $CaO_{своб}$, что свидетельствует о достаточном спекании и полном усвоении извести. Сырьевая смесь 16, в которую вводится свинцовый шлак в количестве 5,06 %, спекается значительно лучше. Содержание $CaO_{своб}$ при 1350 °C составляет 0,2 %, что соответствует нормам.

Повышение величины модулей n и p затрудняет процесс клинкерообразования, температура обжига повышается, количество $CaO_{своб}$ увеличивается. С повышением температуры обжига содержание $CaO_{своб}$ монотонно снижается. В целом минерализующее действие свинцового шлака и тефритобазальта будет способствовать интенсификации процесса обжига клинкера, снижению температуры клинкерообразования до 1340–1350 °C, повышению производительности печей и уменьшению расхода топлива на 15–20 %. Внесение горючего компонента углеотходами будет обеспечивать уменьшение расхода топлива. Таким образом, в клинкере, полученном обжигом энергосберегающих сырьевых смесей разного состава с КН 0,92–0,94, при 1350–1450 °C достигается фактически полное усвоение CaO. Содержание $CaO_{своб}$ в клинкере 0,2–2,1 %. Сравнивая процесс спекания смесей 14 и 16 с КН, равным 0,92 и 0,94, и с разным модулем n , можно предположить, что в ресурсосберегающих сырьевых смесях так же, как и в традиционных, n оказывает более значимое влияние на процесс спекания, чем КН.

На рентгенограммах клинкера, полученного обжигом при 1350, 1400 и 1450 °C сырьевой смеси 14, обнаружены слабые линии, характерные для свободного CaO (рис. 1). При обжиге при 1350 °C образуются следующие клинкерные минералы: алит (C_3S) с d 2,18, 2,61, 2,78 и 3,03 Å; белит (C_2S) с d 1,74, 1,94, 2,71 и 2,82 Å; трехкальциевый алюминат (C_3A) с d 1,89, 2,82, 2,97 и 4,08 Å; четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF) с d 2,003, 2,14 и 2,65 Å; CaO с d 1,70, 2,38 и 2,46 Å. С повышением температуры обжига линии, характерные для свободного CaO, значительно уменьшаются в интенсивности и исчезают. На рентгенограммах

Таблица 4. Влияние температуры обжига малоэнергоемких сырьевых смесей 14 и 16 на процессы связывания CaO в клинкерные минералы

Сырьевая смесь	Содержание $CaO_{своб}$, %, при температуре обжига, °C		
	1350	1400	1450
14	2,1	1,9	0,6
16	0,2	–	–

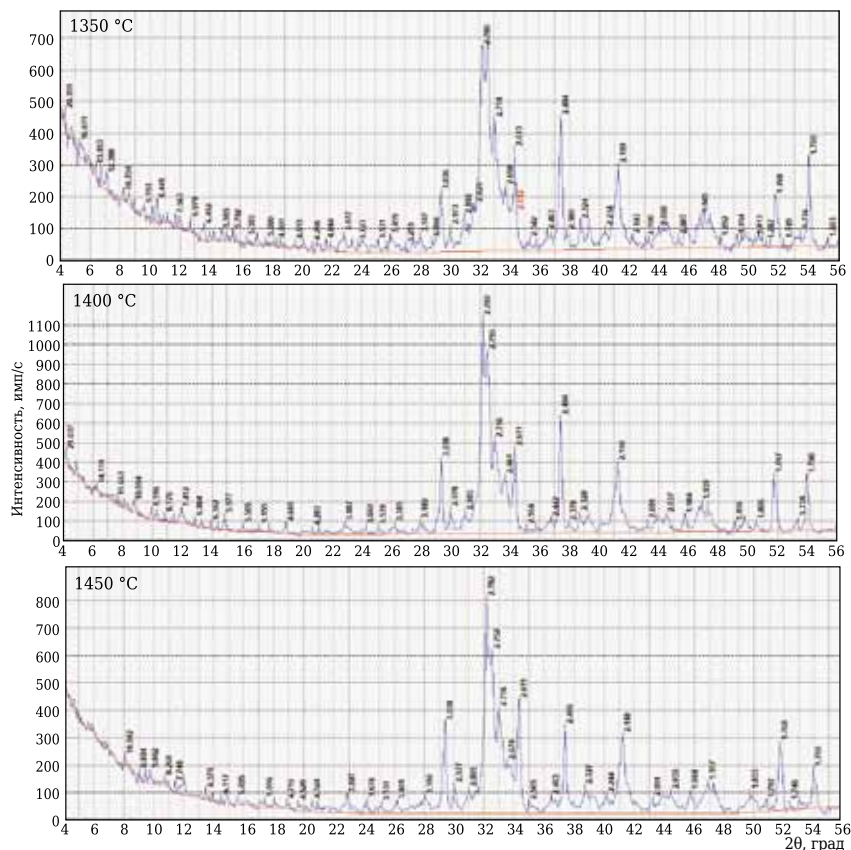


Рис. 1. Рентгенограммы клинкера из сырьевой смеси 14, обожженного при разной температуре

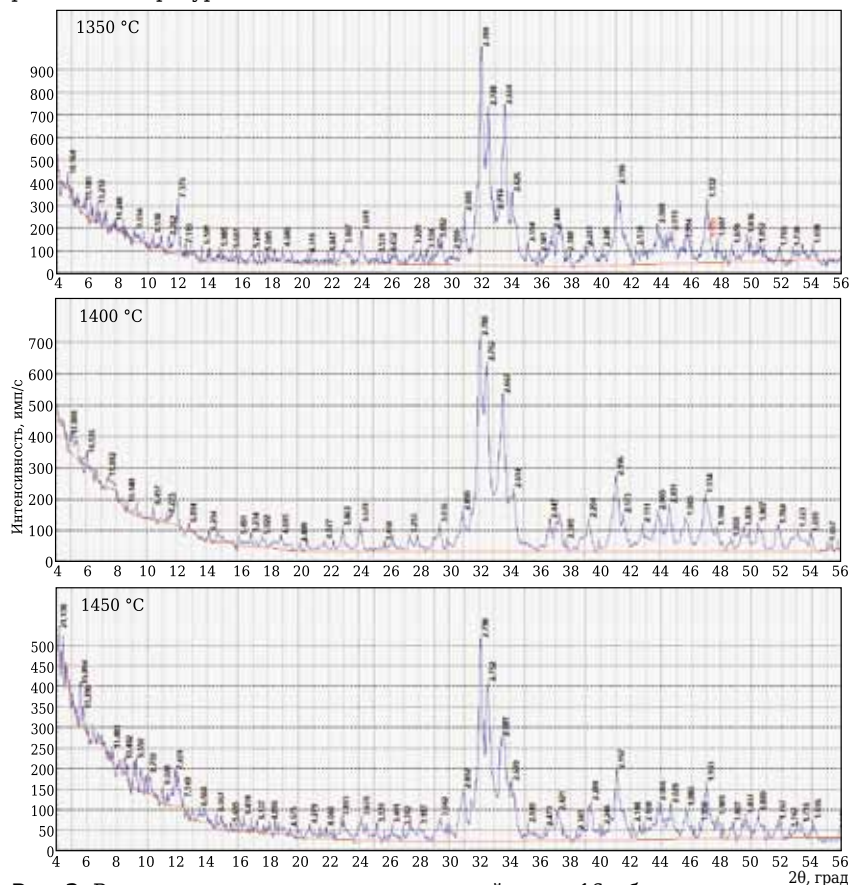


Рис. 2. Рентгенограммы клинкера из сырьевой смеси 16, обожженного при разной температуре

клинкера, полученного обжигом при тех же температурах сырьевой смеси 16, не обнаруживается линий, характерных для свободного CaO (рис. 2). В интервале 1350–1450 °C в спексах сырьевой смеси 16 образуются: C_3S с d 2,19, 2,62, 2,78 и 3,05 Å; C_2S с d 1,73, 1,93, 2,74 и 2,88 Å; C_3A с d 1,87, 1,90, 2,95 и 4,04 Å; C_4AF с d 2,03, 2,13 и 2,66 Å. Пики, характерные для свободного CaO , отсутствуют.

В разработанных смесях ускоряются процессы клинкерообразования, снижается температура обжига, интенсифицируется процесс спекания клинкера. Жидкая фаза появляется при более низких температурах, в большем количестве и с улучшенными свойствами. Содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в клинкере составляет 0,2 %. Оксид цинка является катализатором процесса образования минералов при получении клинкера. Ионы Zn^{2+} замещают Ca^{2+} в кристаллических решетках минералов с образованием твердых растворов. Растворимость ZnO в C_3S более 2 %.

Следующая задача исследования — получение крупной партии малоэнергоёмких клинкера и цемента и изучение их физико-механических свойств. Для получения клинкера сульфатостойкого цемента в опытно-лабораторных условиях были приготовлены две партии сырьевых смесей из материалов и отходов промышленности, предварительно молотых до остатка на сите № 008 10–12 %. Состав смесей: известняк + отходы угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак.

Для определения прочности цементов было обожжено по 150 г клинкера. В клинкере после обжига при 1450 °C содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ составило 0,7 %, в клинкере после обжига при 1340 °C CaO полностью связан; его количество не выявлено. Клинкер из смеси 16 получился более плотным и спеченным, чем из смеси 14.

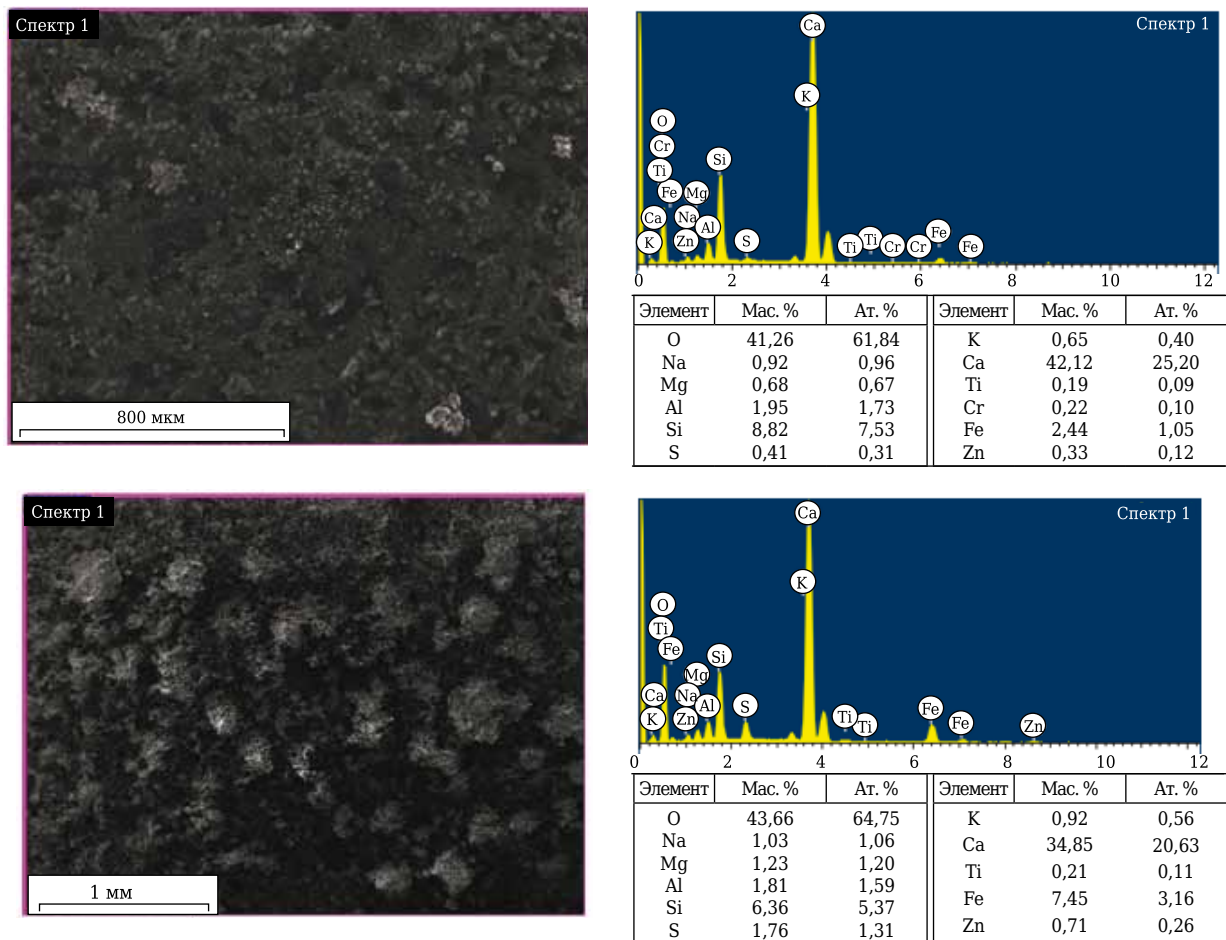


Рис. 3. Результаты микроскопического анализа цемента

В сырьевой смеси 16 содержится 5,06 % свинцового шлака, в смеси 14 3,41 %.

Микроскопический анализ полученного цемента (рис. 3) показал, что в цементе из смеси 14 содержится 0,41 % ZnO, из смеси 16 — 0,88 %. Кроме того, лучшее спекание клинкера из смеси 16 обусловлено меньшим n , что обеспечивает образование повышенного количества жидкой фазы при обжиге.

В лабораторной шаровой мельнице мололи цемент с добавкой 4,5 % гипса. Остаток на ситах № 02 и 008 определяли через каждые 10 мин, общая длительность помола 40 мин. Результаты исследования помола показали, что температура обжига и количество введенных в сырьевую шихту свинцовых шлаков оказывают заметное действие на процесс помола (табл. 5). Более спеченный клинкер из смеси 16 размалывается хуже, чем более пористый и менее спеченный клинкер из смеси 14. Через 40 мин помола остаток цемента на сите № 008 составляет 10,7–11,8 %. Удельную поверхность цемента определяли на приборе ПСХ-К. По результатам анализа она составила 3384–3422 см²/г, средний размер частиц 5,9–6,1 мкм.

Микроскопические исследования полученного цемента осуществляли на растровом

Таблица 5. Кинетика помола экспериментальных цементов

Цемент	Длительность помола, мин	Остаток, %, на сите	
		№ 02	№ 008
Из смеси 14	10	11,6	26,8
	20	9,3	19,9
	30	6,3	11,1
	40	2,6	10,7
Из смеси 16	10	12,4	33,2
	20	9,6	24,1
	30	6,3	14,6
	40	3,1	11,8

низковакуумном электронном микроскопе JSM-6490LV фирмы Jeol с системами энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 и текстурного анализа поликристаллических образцов HKL Basic [17]. По результатам микроскопического анализа (см. рис. 3) присутствие в портландцементе Pb и Cu не выявлено.

Физико-механические свойства экспериментального портландцемента испытаны на образцах-кубах с ребром 1,41 см через 7 и 28 сут твердения. Как видно из табл. 6, прочность цемента возрастает с увеличением срока твердения. Через 28 сут твердения предел прочности при сжатии цемента составляет 42,5–45,5 МПа.

Таблица 6. Физико-механические свойства экспериментальных портландцементов

Цемент	Остаток, %, на сите		Удельная поверхность, см ² /г	Предел прочности при сжатии, кгс/см ² (МПа), после твердения в течение	
	№ 02	№ 008		7 сут	28 сут
Из смеси 14	2,6	10,7	3422	383,5 (39,1)	446,0 (45,5)
Из смеси 16	3,1	11,8	3384	308,3 (31,4)	417,2 (42,5)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Лабораторные эксперименты показали возможность энерго- и ресурсосберегающего обжига клинкера на основе сырьевых смесей, включающих известняк, 18,2–19,5 % отходов угледобычи + тефритобазальт (1:1) и 3,4–5,0 % свинцовых шлаков.

2. В процессе обжига малоэнергоемкой сырьевой смеси установлено, что качество клинкера хорошее, содержание свободного СаО составляло 0,2–0,7 %, температура обжига снизилась примерно на 110 °С.

3. Химизм улучшения процессов клинкерообразования в разработанных малоэнергоемких

сырьевых смесях заключается в минерализующем действии малых составляющих свинцового шлака на высокотемпературные реакции минералообразования. Снижение удельного расхода топлива происходит за счет использования отходов угледобычи, снижения температуры обжига клинкера с использованием тефритобазальта, уменьшения доли карбонатной извести при введении в сырьевые смеси шлаков.

4. Предел прочности при сжатии полученного портландцемента через 28 сут твердения составляет 42,5–45,5 МПа.

Библиографический список

- Итоги 2018 года. Производство цемента в Республике Казахстан. Подробнее на этом сайте: http://www.cem.kz/ru/news/755857-itogi_2018_goda_proizvodstvo_cementa_v_respublike_kazahstan/ (23.01.2019).
- Запрет на вывоз цемента из Казахстана возможен после проведения отраслевого анализа - МНЭ. Подробнее на этом сайте: <https://time.kz/news/economics/2019/01/04/zapret-na-vivoz-cementa-iz-kazahstana-vozmozhen-posle-provedeniya-otraslevogo-analiza-mne> (04.01.2019).
- В Кызылординской области запустили строительство второго цементного завода. https://i-news.kz/news/2016/10/23/8400369-v_kyzylordinskoi_oblasti_zapustili_stroi.html (23.10.2016 г.).
- Классен, В. К.** Обжиг цементного клинкера / В. К. Классен. — Красноярск, 2012. — 326 с.
- Классен, В. К.** Техногенные материалы в производстве цемента : монография / В. К. Классен, И. Н. Борисов, В. Е. Мануйлов. — Белгород : Изд-во БГТУ, 2008. — 126 с.
- Таймасов, Б. Т.** Химическая технология вяжущих материалов : учебник. 1 т. / Б. Т. Таймасов. — Алматы : Эверо, 2015. — 332 с. 2 том. — 152 с.
- Taimasov, B. T.** Development and testing of low-energy-intensive technology of receiving sulphate-resistant and road portlandcement / B. T. Taimasov, B. K. Sarsenbayev, T. M. Khudyakova [et al.] // Eurasian Chemico-Technological Journal. — 2017. — Vol. 19, № 4. — P. 347–355.
- Исследование низкотемпературных процессов клинкерообразования в сырьевых смесях из нетрадиционного сырья и отходов промышленности с целью создания ресурсосберегающей технологии специальных сульфатостойких и дорожных цементов : отчет о НИР (промежуточный) / ЮКГУ им. М. Ауэзова : рус. Таймасов Б. Т. — Шымкент, 2017. — 40 с. № госрегистрации 115 РК01548. Инв. № 0217РК00874.
- Таймасов, Б. Т.** Комплексное использование природного и техногенного сырья в производстве малоэнергоемких цементов : монография / Б. Т. Таймасов,

Т. М. Худякова, Н. Н. Жаникулов. — Шымкент : ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2017. — 205 с.

10. **Таймасов, Б. Т.** Процессы клинкерообразования в малоэнергоемких сырьевых шихтах / Б. Т. Таймасов, Т. М. Худякова, Н. Н. Жаникулов, А. Н. Хашимов // Цемент и его применение. — 2018. — № 1. — С. 170–174.

11. **Таймасов, Б. Т.** Процессы клинкерообразования в малоэнергоемких сырьевых смесях на основе отходов угледобычи / Б. Т. Таймасов, И. Планк, Маркус Р. Мейер [и др.] // Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова. — 2016. — № 3 (38). — С. 28–33.

12. **ГОСТ 5382–91.** Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. Введ. 1991-01-01. — М. : Изд-во стандартов, 1996. — 22 с.

13. **Бутт, Ю. М.** Практикум по химической технологии вяжущих материалов : учебник / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. — М. : Высшая школа, 1980. — 472 с.

14. **Есимов, Б. О.** Рентгенометрический определитель минералов В. И. Михеева : методическое указание для вузов / Б. О. Есимов, Т. А. Адырбаева, Б. Е. Жакипбаев. — Шымкент : ЮКГУ, 2012. — 164 с.

15. **Трубаев, П.** Методическое руководство по применению программы «ROCS» / П. Трубаев. — Белгород : БГТУ им. В. Г. Шухова, 2006. — 60 с.

16. **Таймасов, Б. Т.** Методическое руководство по применению электронной вычислительной таблицы РСС «Расчет сырьевой смеси цементного завода» / Б. Т. Таймасов, В. В. Бычков. — Шымкент : ЮКГУ, 2013.

17. **Шадров, В. И.** Растровый электронный микроскоп JSM-6490LV с системами энергодисперсионного микроанализа INCA Energy / В. И. Шадров. — Шымкент, 2014.

18. **ГОСТ 31108–2016.** Цементы общестроительные. Технические условия. ■

Получено 16.09.19

© Н. Н. Жаникулов, Б. Т. Таймасов, И. Н. Борисов, М. С. Даулетияров, М. Ж. Айтурсеев, Ж. К. Джанмулдаева, 2020 г.

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

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

² ООО «Дельта» ГК «Адель», Москва, Россия

УДК 621.923.4:621.921.34

ЭФФЕКТИВНОСТЬ «УМНЫХ СЕГМЕНТОВ» ПРИ ПЕРИФЕРИЙНОМ И ТОРЦЕВОМ АЛМАЗНОМ ШЛИФОВАНИИ АБРАЗИВНЫХ И НЕАБРАЗИВНЫХ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ*

Приведен сравнительный анализ механической обработки периферийной и торцевой частями алмазного инструмента. Показана актуальность применения модульных сегментов при торцевом шлифовании. Рассмотрены особенности их конструкции в инструменте для торцевого шлифования изделий из твердых материалов: бетона, керамики и природного камня. Предложена условная классификация материалов при обработке на операциях торцевого шлифования на абразивные и неабразивные. На основе модульных «умных сегментов» создана гамма высокопроизводительных и стойких инструментов для последовательной обработки от операции калибровки до тонкого шлифования поверхности обоих классов материалов. Предложены специальные конструкции заменяемых (сменных) шлифовальных элементов для оснащения стационарных и мобильных шлифовальных установок.

Ключевые слова: алмазный инструмент, шлифование, зона резания, «умные сегменты», режущие модули.

Механическую обработку проводят на заключительных операциях технологического процесса изготовления изделий из хрупких материалов: керамики, огнеупоров, бетона, природного камня. Как правило, для этого используют алмазный инструмент; при этом сьем припусков при шлифовании, срезание объемов на отрезных операциях, высверливание при сверлении происходят за счет вращения этого инструмента. В зависимости от расположения режущей поверхности инструмента относительно оси его вращения резание может быть периферийным либо торцевым. Традиционно к периферийной обработке относят главным образом циркулярное резание (а также шлифование, фрезерование), а к торцевой — фрезерование, шлифование и сверление. Отличительные особенности этих схем резания легко выявляются при рассмотрении их кинематики. На рис. 1 и 2 показаны кинематические схемы периферийного резания (или — шлифования) и торцевого шлифования (фрезерования).

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (16–17 мая 2019 г., Москва).



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru
С. И. Церман
E-mail: cs@deltaplant.ru

Об особенностях периферийной обработки дает представление, например, рассмотрение схемы циркулярного резания [1, 2]. При этой

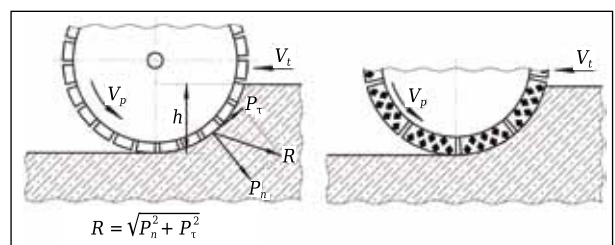


Рис. 1. Схема распиловки периферийным сегментным инструментом и дуга контакта в зоне резания [1]: V_p — окружная скорость периферии инструмента, м/с; V_t — скорость подачи, м/с (м/мин); h — глубина резания, мм; P_n , P_t и R — нормальная, тангенциальная составляющие и равнодействующая сил резания

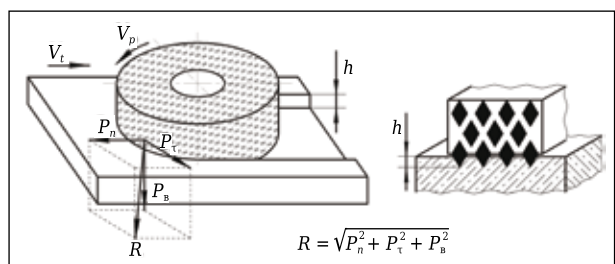


Рис. 2. Схема шлифования торцевым инструментом и область контакта в зоне резания по данным [1]: P_a — сила прижима, Н; остальные обозначения такие же, как на рис. 1

схеме небольшая площадь контакта в сочетании с вращением инструмента создает большое контактное давление и вызывает импульсные контактные напряжения, эквивалентные соударениям алмазов с деталью. Это приводит к дроблению детали алмазными зернами (энергетически выгодное хрупкое разрушение материала), заостряющему скалыванию режущих кромок алмазов, свободному интенсивному выносу из зоны резания продуктов шлифования и охлаждению.

При торцевом воздействии на операциях шлифования область контакта с деталью может составить значительную часть режущей поверхности инструмента, а то и всю ее площадь. Поэтому в условиях шлифования торцом инструмента контактное давление в зоне резания и интенсивность взаимодействия алмазов с деталью снижаются. Это приводит к разрушению материала при малых нагрузках (растет доля неэффективной пластической деформации в разрушении) [2]; заполировыванию режущих кромок зерен с потерей режущей способности инструмента [3]; затруднению удаления продуктов шлифования из контактной зоны и ее охлаждения. Поэтому торцевая схема проигрывает периферической обработке в эффективности. Чтобы повысить давление алмазов (напряжение) в контактной зоне и облегчить удаление шлама, необходимо уменьшить площадь контакта. Для этого режущий слой инструмента разделяют на обособлен-

ные участки — сегменты. Чаще всего сегменты изготавливают отдельно и напаивают на корпус шлифовального инструмента или сменного элемента для инструмента. Для дополнительного вклада в повышение эффективности торцевого шлифования можно продолжить дробление режущего слоя, предложив такую конструкцию сегментов, в которой они сами разделены на отдельные минисегменты — так называемые «фрагменты». Эта конструкция, названная «умными сегментами» (или смарт-сегментами, или модульными сегментами) и разработанная для периферийного отрезного сегментного инструмента, оказалась еще более эффективной для обработки торцевым шлифованием. «Умные сегменты» [5] не только улучшают режущие свойства инструмента, но и адаптируют его работу к условиям процесса резания.

Алгоритм модификации сплошного слоя на сегменты и дальнейшее дробление сегментов на фрагменты с образованием смарт-сегментов показаны на рис. 3 для периферийного отрезного инструмента и на рис. 4 для сменного алмазного элемента торцевого шлифовального инструмента. «Умные сегменты» построены по модульному принципу [6]. Они состоят из трех типов модулей, разделяющихся по размеру и решаемым задачам (рис. 5):

1 — режущие модули (или фрагменты сегмента) содержат закрепленные во фрагментной

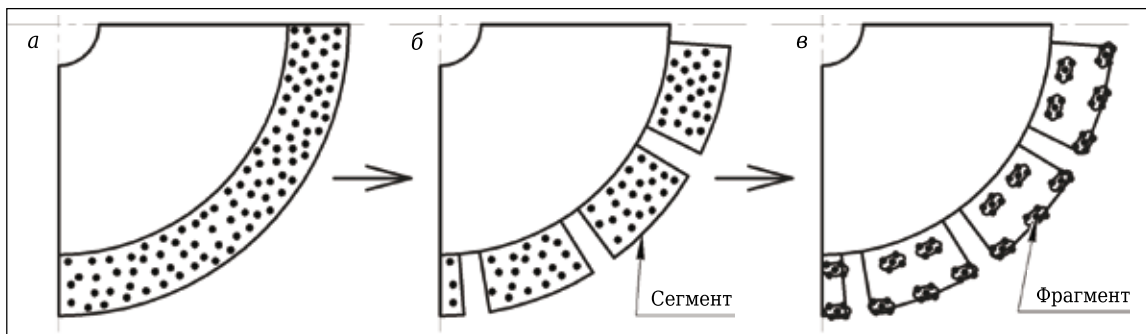


Рис. 3. Преобразование отрезного круга со сплошной алмазосодержащей режущей кромкой 1А1R (а) в сегментный отрезной круг 1А1RSS (б) и фрагментирование сегментов круга (в)

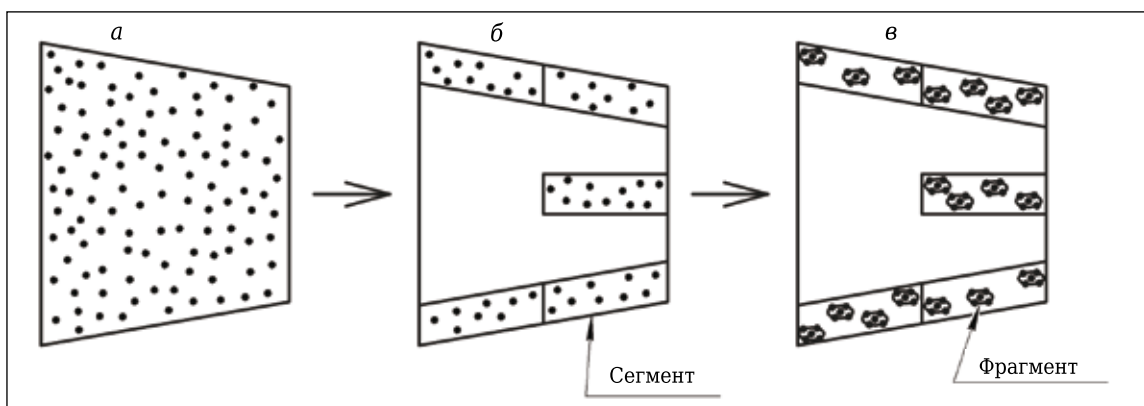


Рис. 4. Преобразование сплошного рабочего слоя сменного алмазного элемента (а) в бруски-сегменты (б) и фрагментирование брусков (в)

связке алмазные зерна, которые воздействуют на обрабатываемую деталь;

2 — несущие модули образуют матрицу, разделяющую и удерживающую режущие модули;

3 — функциональные модули, предназначенные для дозированного впрыскивания в зону резания небольшого количества частиц материалов, облегчающих процесс резания.

Термин «модуль» взят из технологического процесса изготовления «умных сегментов»: их составляют смешиванием соответствующих гранул (модулей) с последующим их прессованием и спеканием. На рис. 5 показана схема структуры модульного сегмента. Результаты применения «умных сегментов» в инструменте для периферического резания гранита и некоторых огнеупорных материалов приведены в публикации [7].

На рис. 6 показана фотография излома режущего сегмента в инструменте для калибровки и грубого шлифования изделий из абразивных материалов средней и низкой прочности: шамотных огнеупоров, пористой керамики, низкомарочных бетонов, некоторых мягких пород природного камня. Видно темное поле связки, окружающей алмазные зерна, заключенные в режущих модулях, на фоне более светлого поля безалмазной несущей матрицы, разделяющей и удерживающей режущие модули.

Из-за внутренней структуры модульных сегментов [5] при шлифовании на их режущей поверхности скорости износа материалов режущего и несущего модуля различаются, что приводит к образованию специфического режущего рельефа (см. рис. 5). Повышенная твердость режущих модулей по сравнению с матрицей замедляет их износ и создает выступание над уровнем матрицы. Такой сегмент обладает повышенной режущей способностью: поверхность несущей матрицы выводится из контакта с обрабатываемым материалом; из-за уменьшения площади контакта возрастает контактное давление на режущие кристаллы алмаза, что создает предпосылки для реализации самозатачивания алмазных зерен в процессе работы [3, 4]. Кроме того, образующиеся углубления между режущими модулями служат для удаления продуктов резания (см. рис. 5). Оптимизируя в рабочих «умных сегментах» размеры и объемную долю режущих модулей, а также варьируя составы связок, можно получить торцевой инструмент, приближающийся по эффективности к периферийному.

За прототип для конструирования модульного рабочего сегмента предложено [5] взять конструкцию выбранного или подобранного опытным путем традиционного сегмента со случайным расположением отдельных режущих алмазов: их марку, размер зерен и концентрацию. Затем комбинацией технологических при-

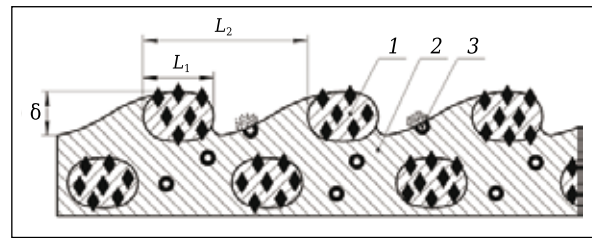


Рис. 5. Схема модульного сегмента [5]: L_1 — размер режущего модуля; L_2 — модульный шаг; δ — углубление, образующееся между режущими модулями в процессе эксплуатации



Рис. 6. Фото поверхности излома твердого шлифовального модульного сегмента ($\times 10$). Относительно темные режущие модули распределены в более светлой безалмазной матрице

емов алмазы группируют в режущих модулях. Необходимую концентрацию режущих зерен в этих модулях (фрагментах) технологически задают объемным количеством связки при изготовлении алмазных гранул. На рис. 7 показаны гранулы для 2-мм режущих модулей при разном содержании в них алмазов. Увеличение количества связки в режущем модуле уменьшает удельное содержание в нем алмазов. Концентрация алмазов в модулях (см. рис. 6) соответствует 150 (37,5 об. %); покрывающая их сверху связка режущих модулей частично удалена при раскалывании рабочего сегмента.

При торцевом шлифовании еще больше, чем при периферийных процессах, повышается роль таких элементов рабочих «умных сегментов», как функциональные модули. Накопление продуктов износа материала и сегментов (шлама) в зоне резания приводит к увеличению количества активных частиц и их воздействия на процесс (снижение трения, температуры, восстановление заполированных граней алмазов, расклинивание шлифуемого материала) [6]. За счет повышения содержания функциональных модулей в инструменте можно создавать в контактной зоне любую концентрацию активных частиц. Но объем функциональных модулей в режущем сегменте ограничен технологическими возможностями при прессовании сегментов. При периферийном резании предъявляют высокие требования к прочности сегментов. При



Рис. 7. Гранулы для режущих модулей с разным содержанием алмазов (×3): *а* — для концентрации алмазных зерен 150–200 (37,5–50 об. %); *б* — для концентрации 100–150 (25–37,5 об. %); *в* — для концентрации ≤ 100 (≤ 25 об. %). Концентрация алмазов принимается равной 100, когда зерна занимают ровно 25 % объема рабочего слоя [10]

торцевом шлифовании риск разрушения инструмента меньше, и появляется возможность повысить содержание функциональных модулей, невзирая на некоторое конструктивное ослабление прочности сегментов. Значительно повысить количество модулей можно, сосредоточив их во вставках различной формы в объеме сегмента, например в цилиндрах, призмах, которые могут занимать значительно большую долю объема сегмента, чем рассредоточенные модули. Технологически это обеспечивают прессованием брикетов сегментов сложной конструк-

ции, в которые перед спеканием вкладывают заранее отпрессованные брикеты из активных материалов (вставки). На рис. 8, *а* показаны варианты размещения функциональных модулей в таблеточных и брусковых сегментах в виде вставок различного профиля взамен случайным образом распределенных по всему объему сегмента при периферийной обработке (см. рис. 5). Еще более эффективным способом размещения функциональных материалов является сосредоточение их в отдельных безалмазных сегментах (дополнительно к алмазным), напавиваемых

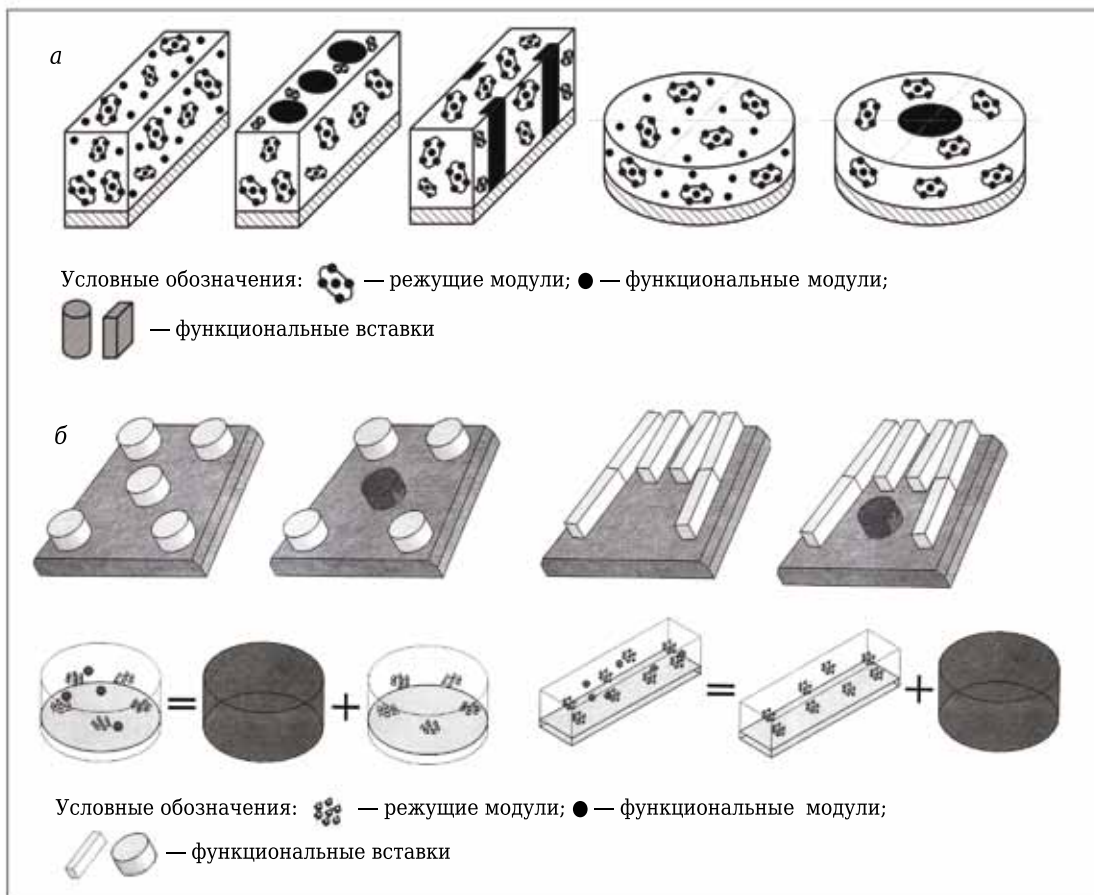


Рис. 8. Два дополнительных варианта конструкции функциональных элементов в шлифовальном инструменте, включающие специальные вставки и сегменты: *а* — функциональные модули сосредоточены в функциональных вставках; *б* — функциональные модули сосредоточены в функциональных сегментах

на корпуса сменных шлифовальных элементов инструмента (см. рис. 8, б). Для устранения интенсивного разрушения их кромок при шлифовании оптимальной формой функциональных сегментов является таблетка. На рис. 8, б схематически показано, как функциональные элементы из напаянных на корпус инструмента модульных алмазосодержащих сегментов можно сосредоточить и разместить в отдельной функциональной таблетке.

Такие свойства инструмента для торцевого шлифования, как режущая способность, стойкость и чистота обработки плоскости, можно широко регулировать параметрами модульных сегментов. Это в первую очередь регулирование объемной доли режущих модулей в сегменте, размера и концентрации алмазных зерен в модуле. К этому можно добавить сочетание таких свойств несущей и режущей матриц, как твердость и стойкость к абразивному износу. Такая регулировка позволит учесть разнообразие свойств обрабатываемых материалов.

Накопленный практический опыт шлифования различных материалов позволил сделать ряд выводов. Первый вывод состоит в том, что по обрабатываемости модульным шлифовальным инструментом большинство материалов можно условно разделить на две большие группы, о которых пойдет речь ниже. Механические свойства и структуру материалов в этих группах определяют технологию их обработки, а также конструкцию (формулу) алмазного инструмента.

Первая группа — легкообрабатываемые абразивные материалы — объединяет непрочные материалы, как правило, пористые, в абразивном шламе которых при шлифовании образуется большое количество крупных частиц с высокой абразивной способностью. Их образование связано с высокими припусками на операции шлифования и с возможностью повышенной скорости обработки непрочных материалов. При этом преобладает хрупкое разрушение материала [2], а размер и абразивность частиц в основном зависят от такого технологического параметра, как горизонтальная и вертикальная подача (заглубление) [4]. Благодаря высокой нагрузке на зерна при использовании режущих модулей режущие кромки алмазов редко заполировываются [3], что обеспечивает высокую режущую способность инструмента. Таким образом, самозатачивание и ресурс инструмента обеспечиваются в основном за счет своевременного износа связки в режущих модулях, а повышенная режущая способность — за счет опережающего износа несущей матрицы. Такой инструмент оказалось рационально оснащать режущими модулями с повышенным содержанием алмазов со стойкими к абразивному износу связками. К абразивным материалам относят мягкие песчаники, шамотные огнеупоры, «тощий» и свежий бетоны.

Вторая группа — труднообрабатываемые материалы, которые при алмазной обработке ведут себя как неабразивные, объединяющие малопористые прочные материалы, при шлифовании которых из-за их твердости образуются мелкодисперсные малоабразивные частицы. Из-за высокой прочности и малой пористости обработку таких образцов проводят с невысокой интенсивностью, а припуски стараются минимизировать. По минимуму выбирают и подачу (горизонтальную и вертикальную). Наряду с хрупким разрушением может появиться квазипластическая составляющая деформации материала, которую многие называют пластичной [2, 8]. В результате в единицу времени образуется небольшое количество мелкодисперсных неабразивных частиц [4], не оказывающих значительного воздействия на несущий модуль (матрицу). В то же время при неинтенсивном взаимодействии алмазных зерен с прочным материалом возникает тенденция к сильному затуплению режущих кромок, которое накапливается и замедляет резание [3]. Таким образом, самозатачивание инструмента обеспечивается алмазной конструкцией режущего сегмента, например варьируя содержание зерен. А для своевременного обновления алмазов из режущего слоя выбирают нестойкие мягкие связки как для несущих, так и для режущих модулей. К неабразивным материалам относят кварциты, твердые граниты, корундовые, циркониевые огнеупоры, монокристаллы, топ-бетоны, прочные спецбетоны.

Второй практический вывод состоит в том, что обработку каждой из этих групп материалов можно обеспечить всего одной унифицированной модификацией модульных режущих сегментов. При этом, разрабатывая конструкцию сегментов, для сохранения режущей способности алмазных зерен приходится учитывать характеристики оборудования и правильно планировать скорость механической обработки. Шлифование камня и некоторых изделий из бетона производят как на стационарных шлифовально-полировальных станках в условиях предприятий, так и на мобильных установках при шлифовании каменных полов. Обработку бетонных полов и покрытий из мозаичной каменно-бетонной плитки ведут на мобильных установках, а огнеупорные изделия шлифуют в стационарных условиях. Некоторые элементы технологии плоского шлифования торцевым инструментом изделий и конструкций из различных материалов (твердых горных пород, бетонов, огнеупоров) представлены с учетом официальных рекомендаций [9], а также опыта применения шлифовального инструмента группой компаний «Адель» и других отечественных и зарубежных производителей алмазного инструмента. Рассмотрены только операции шлифования; полировка в тему исследования не входила.

Сравнение типовой (традиционной) технологии компании «Адель» для шлифования непрочного бетона марок М200–М300 и изделий из шамотных огнеупоров с технологией на базе применения модульных сегментов предприятия «Дельта» приведено в табл. 1. Переходы обозначены по классификации компании «Адель» в соответствии с зернистостью алмазных порошков: обдирка, калибровка, грубое, среднее и тонкое шлифование. Смарт-операции шлифования — это операции с применением инструмента на базе модульных сегментов (смарт-сегментов). Составы сегментов для обработки бетона и шамота, а также технология шлифования для них одинакова. Сведения о шероховатости поверхностей на операциях приведены в табл. 1 для бетонных полов.

Из табл. 1 следует, что инструмент, напаянный модульными сегментами для смарт-калибровки, за счет повышенной производительности резания дополнительно выполняет функции обдирки и грубого шлифования в типовой технологии; при этом за счет повышенной концентрации алмазов в режущих модулях обеспечивается чистота обработки на уровне среднего шлифования. Это означает, что вместо трех-четырех операций с применением традиционного инструмента можно провести только одну, но с применением модификации «умного»

инструмента для смарт-калибровки. Аналогично использование «умных сегментов» всего на одной операции перехода смарт-среднего шлифования заменяет среднее и тонкое шлифование, применяемое в типовой технологии. На рис. 9 показаны микрофотографии рабочей поверхности сегмента для смарт-калибровки абразивных материалов. Высокое содержание карбида вольфрама в составах обеих матриц сегмента позволяет значительно повысить стойкость инструмента. Видно, что алмазы (АС300 630/400) сгруппированы в режущие модули, производящие резание. Значительное выступание зерен из матрицы, а также четко сформированные «хвосты» за алмазами свидетельствуют о сохранении хороших режущих свойств сегментов несмотря на высокую твердость (износостойкость) связки.

На рис. 10 показана фотография режущей поверхности сегмента для тонкого шлифования (или лощения) абразивных бетонов. Видна четкая граница между алмазной и безалмазной составляющими сегмента. Такое строение алмазосодержащего слоя обеспечивает высокие режущие свойства инструмента. Черные включения в светлом поле рис. 10, б — антифрикционные элементы.

В табл. 2 приведен сравнительный анализ применения операций торцевого шлифования традиционным инструментом по типовой тех-

Таблица 1. Сравнение типовой технологии шлифования мягких абразивных материалов (бетонных полов) инструментом с серийными сегментами предприятия «Дельта» и новой технологии с использованием «умных сегментов»

№ п/п	Размер алмазного зерна, мкм	Типовая технология		Смарт-технология	
		операция шлифования (переход)	глубина царапин, мм	операция шлифования (переход)	глубина царапин, мм
1	1600/1250	Калибровка-1	0,95	Не требуется	–
2	800/630	Калибровка-2	0,47	» »	–
3	630/400	Калибровка-3	0,32	Смарт-калибровка	0,20
4	315/250	Грубая	0,20	Не требуется	–
5	125/100	Средняя -1	0,08	Смарт-средняя	0,05
6	80/63	Средняя -2	0,05	Не требуется	–
7	40/28	Тонкая	0,03	Смарт-тонкая	0,03

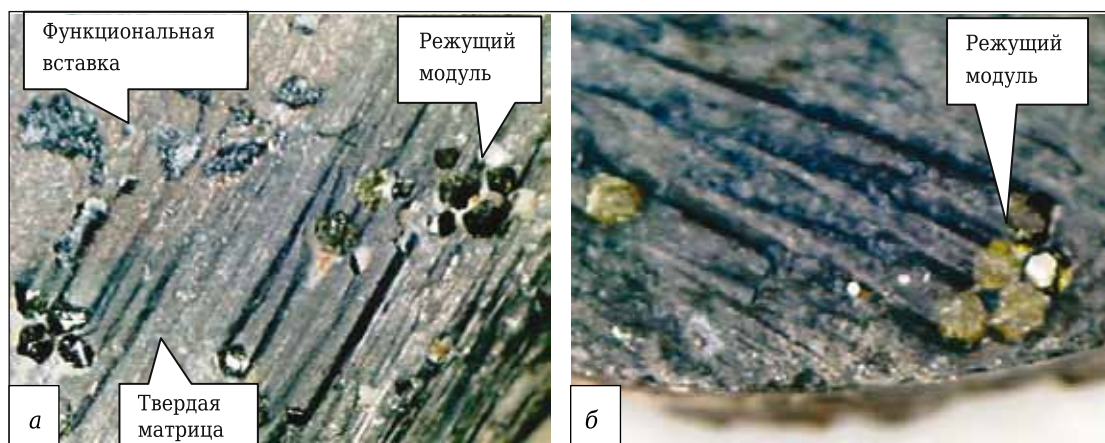


Рис. 9. Фото рабочего слоя режущего сегмента для калибровки абразивных материалов: а — общий план поверхности сегмента (×8); б — режущий модуль при большем увеличении (×12)

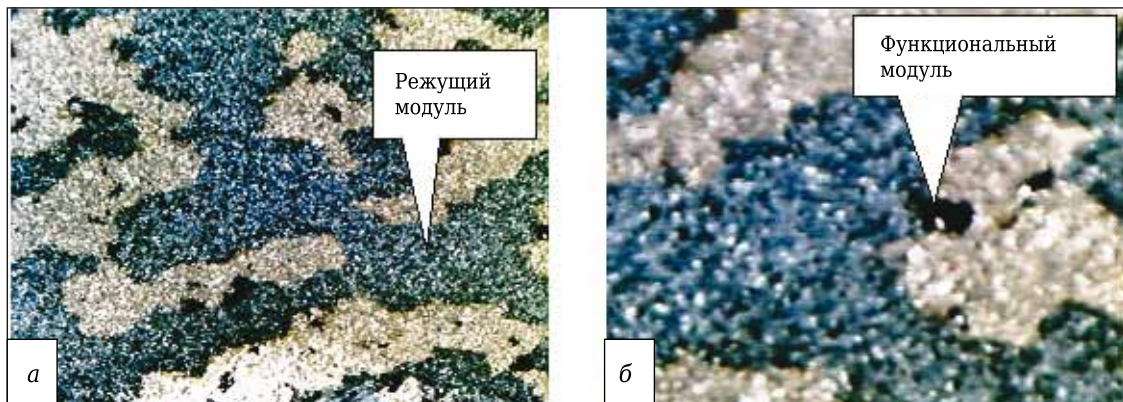


Рис. 10. Фото рабочего слоя сегмента для тонкого шлифования абразивных материалов: *а* — общий план поверхности сегмента (×5); *б* — режущий модуль при большом увеличении (×10); темное поле — режущие модули (алмазы ACM 40/28); светлое — несущая матрица

нологии (предприятие «Адель») и модульным инструментом (смарт-технология) для разных твердых неабразивных материалов: твердых гранитов, прочных бетонов и плотных огнеупоров. По аналогии с табл. 1 наименования технологических операций приведены в соответствии с зернистостью применяемых алмазных порошков.

Для каменных плит из твердых горных пород типовая технология была реализована на базе стационарной шлифовально-полировальной линии Simes за один проход изделия через набор шлифовальных инструментов со смежной зернистостью алмазов. Смарт-технология обработки каменных плит реализовали на однопереходной шлифовально-полировальной установке Sirio (Breton). Для осуществления каждой из набора последовательных операций устанавливали отдельный инструмент. Дополнительно смарт-технология опробовали при шлифовании гранитных полов с применением мобильной мозаично-шлифовальной машины GM-245. При помощи такого же мобильного оборудования шлифовали поверхность бетона (полы, различные покрытия). Информация о последовательности операций шлифования полов при применении сравниваемых технологий приведена в табл. 2. Такая же информация представлена и для обработки твердых огнеупоров, которые шлифуют на стационарных однопереходных установках. Как и в табл. 1, названия переходов процесса соответствуют указанной в табл. 2 зер-

нистости алмазов, однако охватывают операции от калибровки до среднего шлифования.

Из табл. 2 видно, что аналогично обработке мягких абразивных материалов (см. табл. 1) за счет повышенной режущей способности модульных смарт-сегментов и высокого качества шлифования ими твердых материалов можно сократить число шлифовальных переходов, а при небольших припусках на обработку вообще обойтись без инструмента с крупными алмазами. Однако основным преимуществом инструмента с «умными сегментами» является возможность повышения и стабилизации скорости обработки этих материалов.

На рис. 11 показаны фотографии режущей поверхности модульных сегментов для калибровки неабразивных материалов. Высокая стойкость сегментов обеспечивается чрезвычайно твердой связкой, удерживающей алмазы в режущей матрице (темное поле вокруг алмазных агрегатов), а их высокая режущая способность — очень мягкой безалмазной матрицей (светлое поле); представлены модули с алмазами AC300 630/400 в вольфрамовой и безвольфрамовой связках для смарт-калибровки твердого гранита. Замена вольфрама, как дорогого и дефицитного материала, на другие твердые компоненты сейчас актуальна.

Таблеточный сегмент для среднего смарт-шлифования-1 чрезвычайно твердых неабразивных материалов (см. табл. 2) показан на рис. 12.

Таблица 2. Сравнение типовой технологии шлифования неабразивных материалов инструментом с серийными сегментами предприятия «Дельта» и новой технологии с использованием модульных сегментов

№ п/п	Размер зерна, мкм	Твердый гранит		Топ-бетон		Бакор	
		типовая технология	смарт-технология	типовая технология	смарт-технология	типовая технология	смарт-технология
1	630/400	Не применяют	Смарт-калибровка-1	Нет	Нет	Нет	Нет
2	400/315	Калибровка-2	Нет	»	»	»	»
3	315/250	Грубая-1	»	Грубая-1	»	Грубая-1	»
4	200/160	Грубая-2	»	Нет	»	Нет	»
5	160/125	Грубая-3	»	»	»	»	»
6	125/100	Средняя-1	Смарт-средняя-1	Средняя-1	Смарт-средняя-1	Средняя-1	Смарт-средняя-1
7	80/63	Средняя-2	Смарт-средняя-2	Средняя-2	Смарт-средняя-2	Средняя-2	Смарт-средняя-2

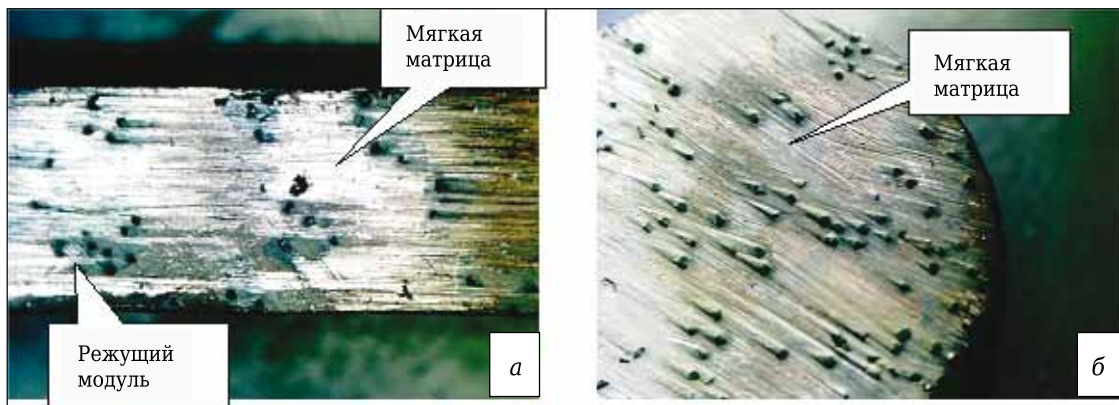


Рис. 11. Фото режущей поверхности сегментов для калибровки неабразивных материалов: а — вольфрамосодержащий брусок (×3); б — безвольфрамовая таблетка (×3)



Рис. 12. Рабочая поверхность сегмента для среднего шлифования неабразивных материалов (×8)

Сегмент представляет собой таблетку коаксиальной конструкции, в которой все режущие модули с алмазами AC100 125/100 расположены в стенках цилиндра, а функциональные абразивные элементы сосредоточены в центральном сердечнике, как показано на рис. 8. Выкрашиваясь из функциональной вставки и смешиваясь с неабразивными продуктами шлифования, они способствуют дополнительному вскрытию алмазных зерен.

Применение модульных режущих сегментов в жестких условиях торцевого шлифования так же, как и при периферийной обработке, по-

зволяет создавать эффективный инструмент. Основные преимущества таких инструментов — возможность высокой скорости обработки при сохранении их стойкости и режущей способности, а также повышенная чистота обработанной поверхности.

Условно разделив твердые неметаллические материалы по обрабатываемости на два широких класса: легко- и труднообрабатываемые, для каждого из них можно предложить особые конструкции универсальных модульных сегментов и сократить до минимума (двух) количество модификаций инструмента.

С учетом того, что при производстве модульных режущих сегментов не требуется затрат на специальное оборудование и значительного усложнения технологии их изготовления, возрастает экономическая эффективность применения алмазного инструмента на их базе при обработке различных материалов.

Условия торцевого шлифования допускают расширение конструктивных возможностей для использования в инструменте активных материалов, облегчающих шлифование, в повышенных количествах. Показанные на рис. 8 конструкции модульных сегментов и сменных шлифовальных элементов типа «франкфурт», напаянных этими сегментами, позволяют создать в зоне резания практически любые концентрации таких материалов и дополнительно повысить эффективность шлифовального инструмента.

Библиографический список

1. **Сычев, Ю. И.** Шлифовально-полировальные работы по камню / Ю. И. Сычев, Ю. Я. Берлин. — М.: Стройиздат, 1985. — 312 с.
2. **Konstanty, J.** Cobalt as a matrix in diamond impregnating tools for stone sawing applications / J. Konstanty. — Krakow: Wydawnictwa AGN, 2002. — 158 p.
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. — Vol. 56, № 570. — P. 78–87.
4. **Tönshoff, H. K.** Research on stone sawing / H. K. Tönshoff, G. Warnecke // Materials Applications Technology. — 1982. — Vol. 1. — P. 36–49.

5. **Tserman, S. I.** Segments of A diamond tool with compound structure for cutting of hard brittle materials — an approach to the creation of «smart segments» / S. I. Tserman, A. V. Belyakov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 618–624. DOI: 10.1007/s11148-017-0034-y.

Церман, С. И. Сегменты алмазного инструмента с комбинированной структурой для обработки твердых хрупких материалов — путь к созданию «умных сегментов» / А. В. Беляков, С. И. Церман // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 52–58.

6. Пат. 2650459, Российская Федерация, МПК В 24 D 3/06, В 24 D 18/00 (2006/01). Структурированный алмазный инструмент и способ его изготовления / Церман С. И., Беляков А. В., Романов В. В. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Дельта». — № 2917124547 ; заявл. 12.07.17 ; опубл. 13.04.18, Бюл. № 11.

7. Беляков, А. В. Применение модульных принципов при конструировании и выборе алмазного инструмента для камнеобработки / А. В. Беляков, С. И. Церман // Добыча, обработка и применение природного камня : сб. науч. тр. Вып. 17. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2017. — С. 184–191.

8. Belyakov, A. V. Cutting brittle inorganic nonmetallic materials with a diamond tool from the position of synergetics / A. V. Belyakov, S. I. Tserman // Refract. Ind.

Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 97–107. DOI: 10.1007/s11148-014-9668-1.

Беляков, А. В. Процесс резания алмазным инструментом хрупких неметаллических неорганических материалов с позиций синергетики / А. В. Беляков, С. И. Церман // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 105–118.

9. Алмазно-абразивный инструмент : укрупненные нормы расхода / НПО «ВНИИАлмаз», ИСМ АН УССР. — М. : ВНИИТЭРМ, 1988. — 52 с.

10. Бакуль, В. Н. Основы проектирования и технологии изготовления абразивного и алмазного инструмента / В. Н. Бакуль. — М. : Машиностроение, 1975. — 296 с. ■

Получено 21.04.19

© А. В. Беляков, С. И. Церман, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





Materials Congress 2020

21st World Congress on

Materials Science and Engineering

June 22-23, 2020 Rome, Italy

<https://materialsscience.insightconferences.com/>

Тематика конгресса включает:

- 2D-материалы
- Адаптивные нанотрубчатые архитектуры
- Технологии углеродных наноматериалов
- Углеродные нанотрубки
- Керамические материалы и стекло
- Алмазные наночастицы
- Новые области материаловедения
- Фуллерены
- Функциональные наноматериалы
- Графеновые материалы
- Наночастицы оксида графена
- Многостенные нанотрубки
- Наноструктуры и нанотехнологии
- Диоксид циркония

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**, к. т. н. **М. А. Волосова**

ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

УДК 666.3:539.422

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ. Часть 2*

С использованием оригинальной методики изучена кинетика изменения структуры поверхностного слоя керамического изделия вне области контактного взаимодействия при эксплуатации. Установлены основные закономерности этого процесса и выявлено влияние степени дефектности исходного поверхностного слоя на происходящие изменения.

Ключевые слова: керамические изделия (КИ), поверхностный слой (ПС) керамики, разрушение керамики, область контактного взаимодействия, структурные элементы керамики, напряженно-деформированное состояние, площадка износа, приконтактная область (ПКО).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей статье продолжено обсуждение результатов исследования изменения структуры поверхностного слоя (ПС) керамических изделий при эксплуатации. В части 1 статьи обоснована актуальность исследования, приведена оригинальная методика исследования, проанализированы результаты исследования структуры ПС керамики после алмазного шлифования и кинетика изменения структуры ПС в области контактного взаимодействия при эксплуатации [1]. В части 2 статьи проанализированы результаты исследования кинетики изменения структуры ПС керамических изделий вне области контактного взаимодействия и степень влияния дефектности исходного ПС на этот процесс при испытаниях на резание.

В экспериментах использовали две партии керамических изделий (КИ): первая партия включала КИ ВОК-71 (керамика системы Al_2O_3-TiC) с условно «бездефектным» ПС, вторая партия — КИ ВОК-71 с «дефектным» ПС. В качестве классификационного признака степени дефектности ПС использовали средний линейный размер следующих поверхностных дефектов — вырыва, поперечной и продольной трещины (см. рис. 1 в части 1 статьи [1]).

на произвольно выбранном участке размерами 0,1×0,1 мм. В первую партию включали КИ ВОК-71 с числом дефектов не более пяти размерами до 10 мкм, во вторую — КИ ВОК-71 без ограничения числа дефектов размерами до 15 мкм. Допускалось также присутствие пор, вскрытых при шлифовании, в ПС КИ ВОК-71 из второй партии. КИ ВОК-71 с дефектами, размеры которых превышали указанные предельные значения, исключали из испытаний.

Исследовали кинетику изменения структуры ПС в приконтактной области (ПКО) шириной 1 мм и расположенной вне участка контактного взаимодействия КИ ВОК-71 с заготовкой. ПКО имела общую границу с площадкой износа (ПИ). Фиксировали все изменения структуры ПС, в том числе появление новых структурных элементов (дефектов разного рода), образовавшихся при эксплуатации КИ ВОК-71.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На состояние ПС КИ ВОК-71 в ПКО воздействуют вибрации и тепло, распространяющееся от теплового источника на ПИ посредством теплопроводности; силовые нагрузки в этой области не действуют [2–4]. Под действием этих бесконтактных нагрузок (значительно меньших тех, которые действуют на ПИ) структура ПС в ПКО изменяется медленнее, чем на ПИ. Своеобразный эффект «замедленной съемки» процесса позволил в деталях изучить кинетику и выявить основные закономерности изменения структуры ПС КИ ВОК-71, предшествующие его частичному или полному разрушению.

Предварительные исследования показали, что степень дефектности ПС КИ ВОК-71 зна-

* Окончание. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 2 за 2020 г.



В. В. Кузин
E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

чительно влияет на кинетику изменения его структуры. С учетом этого обстоятельства последовательно проанализируем кинетику изменения структуры ПС керамики в ПКО, причем первоначально рассмотрим КИ ВОК-71 с бездефектным ПС, а затем с дефектным.

Кинетика изменения структуры бездефектного ПС КИ ВОК-71 в ПКО

Морфология бездефектного ПС КИ ВОК-71 в ПКО на расстоянии 0,1 мм от границы ПИ показана на рис. 1. Видно, что морфологический рисунок этой поверхности отличается от исходного (после шлифования) присутствием многочисленных изолированных ямок разных форм и размеров (см. рис. 1, а). Наибольшее число этих новых элементов структуры ПС имеют размеры до 1 мкм; эти ямки 1 назвали зародышевыми. Размер значительно меньшего числа ямок не превышает 5 мкм (мелкие ямки 2) и 15 мкм (крупные ямки 3). Слияние соседних ямок приводит к образованию крупных углублений 4 неправильной формы.

Общим признаком образовавшихся изолированных ямок является малая глубина (до 2 мкм), а основными различиями — выраженность границы, рельеф дна и боковых стенок. Как правило, зародышевые 1 и малые 2 ямки имеют сглаженные границы и внутренние поверхности, а для крупных ямок 3 и крупных углублений 4 характерны четко выраженные границы, развитый рельеф поверхности дна и наличие боковой стенки. Развитый морфологический рисунок поверхности дна этих дефектов формируют зерна размерами до 2 мкм. Продукты формирования этих структурных дефектов удаляются из ПКО или скапливаются в углублениях на поверхности ПКО в виде частиц 5 разных форм и фракций.

Два последовательных этапа в кинетике изменения структуры бездефектного ПС КИ ВОК-71 детализируют микрофотографии, показанные на рис. 1, б и в. Первоначально происходит вертикальное расслоение исходного ПС 6 путем образования хаотично ориентированных прожилков разрушения 7 глубиной до 2 мкм, делящих исходный ПС на фрагменты (см. рис.

1, б). Эти прожилки формируются трещинами, растущими из внутреннего объема ПС от границы между внутренним подслоем и переходной зоной. При прямолинейной траектории роста трещины формируются вытянутые прожилки разрушения 8, а в случае ветвления трещин — прожилки продолговатой формы 9. Полости этих трещин расширяются на поверхности за счет скалывания внешнего и внутреннего подслоев ПС. По этой причине граница между исходной и боковой поверхностью прожилков разрушения является полой.

Второй (окончательный) этап в образовании ямок заключается в повышении площади разрушенного ПС за счет увеличения ширины прожилков разрушения и их последующего слияния (см. рис. 1, в). Видно, что между исходной поверхностью 10 и дном ямки 11 формируется четко выраженная граница. Средняя высота боковой стенки составляет около 2 мкм, что означает полное разрушение внешнего и внутреннего подслоев исходного ПС, а также частичное разрушение переходной зоны. Во внутреннем пространстве ямки присутствуют выступы 12 с фрагментами исходного ПС (не более 4 % общей площади ямок), а также углубления 13, образовавшиеся в результате разрушения подповерхностного дефектного слоя зоны (не более 10 % общей площади ямок). На дне ямок обнаружены полости вытянутой формы 14 и зародышевые трещины 15. Одновременно с увеличением размера уже образовавшихся ямок и крупных углублений в исходном ПС при эксплуатации КИ ВОК-71 образуются новые ямки вытянутой 16 и продолговатой 17 формы. В непосредственной близости от новых ямок зарождаются трещины 18.

Статистический анализ ямок на момент выхода КИ ВОК-71 из работоспособного состояния показал, что их число и размеры зависят от мощности источника теплоты, действующего на ПИ, и удаленности от границы с ПИ. Установлено, что при использованном режиме эксплуатации КИ ВОК-71 (точение стали ШХ15, скорость резания $v = 140$ м/мин, подача $S = 0,075$ мм/об, глубина резания $t = 1$ мм) площадь участков с измененной структурой ПС (с дефектами) не превышает 25, 10 и 2 % общей площади ПКО при

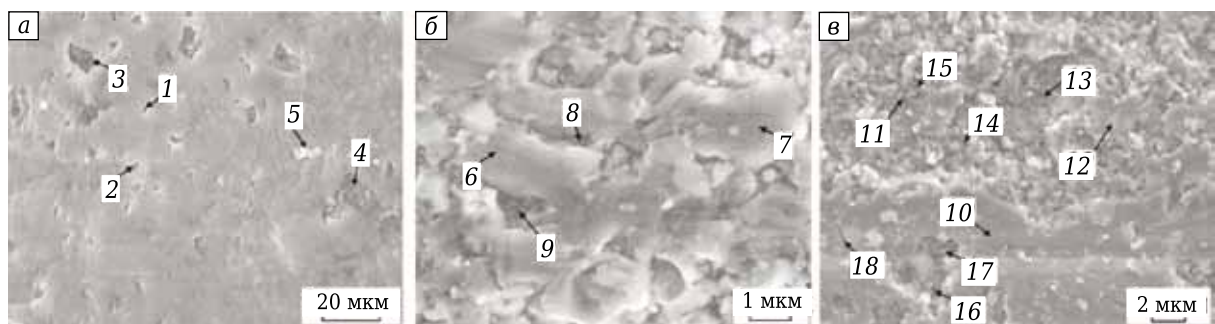


Рис. 1. Кинетика изменения структуры бездефектного ПС КИ ВОК-71 при эксплуатации

удалении на 0,1, 0,5 и 1 мм от границы с ПИ. В соответствии с принятой системой оценки эти изменения структуры ПС КИ ВОК-71 относятся к первому уровню (до 40 % изменений на участке размерами 0,1×0,1 мм).

Установлено, что изменение структуры бездефектного ПС в ПКО не оказывает значимого влияния на эксплуатационный ресурс КИ ВОК-71 и характер их отказов.

Кинетика изменения структуры дефектного ПС КИ ВОК-71 в ПКО

Наиболее интересные результаты получены при исследовании изменения структуры дефектного ПС КИ ВОК-71 в ПКО. Установлено, что изменение структуры дефектного ПС влияет на ресурс КИ ВОК-71 за счет уменьшения способности керамики сопротивляться развитию трещин. Микрофотографии, показанные на рис. 2, иллюстрируют двухстадийный переход КИ ВОК-71 из работоспособного состояния в неработоспособное. На первом этапе эксплуатации происходит существенное изменение структуры ПС в ПКО (см. рис. 2, а и б), на втором этапе — разрушение КИ ВОК-71 (см. рис. 2, в и г). Проанализируем эти процессы.

На этапе приработки (приблизительно через 0,5–1 мин эксплуатации) КИ ВОК-71 с дефектным ПС активизируется процесс зональной дезинтеграции структуры ПС. Результат этого процесса — спонтанное нарушение связей между структурными элементами керамики с образованием трещин, полостей и ямок размерами до 5 мкм (меньше, чем размер зерен в ис-

ходной керамике) в замкнутой локальной зоне. Степень произошедших изменений в структуре ПС КИ ВОК-71 уже в начальный момент дезинтеграции может достигать 50 % (второй уровень изменений по принятой системе оценки).

В рассматриваемом примере (см. рис. 2, а) первичная дезинтеграция ПС происходит в зоне 1, центральная часть которой удалена на расстояние 0,6 мм от границы А между ПИ и ПКО. ПС приобретает характерную дефектную морфологию, определяемую хаотично расположенными трещинами, полостями, углублениями и ямками. Размер этой зоны через 1 мин эксплуатации КИ ВОК-71 составляет около 50 мкм. Дальнейшая эксплуатация КИ ВОК-71 приводит к увеличению ее площади и повышению насыщенности дефектами. Через 2 мин эксплуатации КИ ВОК-71 размер зоны дезинтеграции увеличивается до 60 мкм, а морфологический рисунок становится более развитым за счет роста размеров единичных дефектов. С некоторым временным запаздыванием аналогичный процесс активизируется также в зоне 2. Через 3 мин эксплуатации КИ ВОК-71 зоны 1 и 2 вытягиваются вдоль границы А и сравниваются по размеру; однако степень изменения структуры ПС в зоне 1 значительно выше, чем в зоне 2. Через 6 мин эксплуатации КИ зоны 1 и 2 объединяются и формируют вторичную зону 3 дезинтеграции размерами более 300 мкм (см. рис. 2, б). Далее зона 3 расширяется в сторону границы А, а степень дефектности ПС внутри этой зоны увеличивается и превышает 70 % (третий уровень изменений по принятой системе оценки).

На втором этапе эксплуатации КИ ВОК-71 последовательно происходят первичные сколы керамики с эпицентром в зоне вторичной дезинтеграции и полное разрушение КИ ВОК-71. Видно (см. рис. 2, в), что первоначально происходят сколы 4 и 5 с отделением тонких чешуек керамики и образованием на поверхности фасетчатого рельефа. Фасетки от этих двух сколов взаимно перекрываются и имеют малую глубину проникновения в ПС, что свидетельствует о практически одновременном критическом росте трещин из вторичной зоны 3 дезинтеграции, контур которой обозначен замкнутой линией Б. Затем появляется совокупность сколов керамики в области 6 с образованием сту-

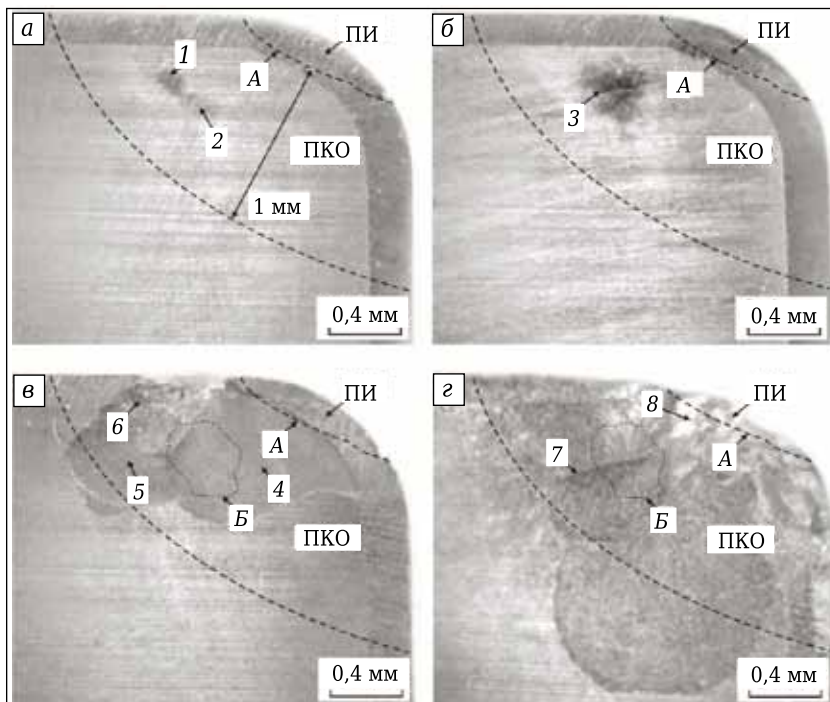


Рис. 2. Кинетика изменения морфологии дефектного ПС КИ ВОК-71 в ПКО через 3 (а), 6 (б), 9 (в) и 11 мин эксплуатации (г)

пенчатой поверхности. Следует отметить, что после такого рода частичных разрушений более 63 % КИ ВОК-71 оставалось в работоспособном состоянии и продолжало эксплуатироваться.

Заключительной стадией второго этапа эксплуатации является полное разрушение КИ ВОК-71 за счет большого числа «чешуйчатых» сколов (см. рис. 2, з). Следует обратить внимание на два обстоятельства, показанные на этой микрофотографии. Первое — гребень 7, образовавшийся в результате нескольких сколов, рассекает контур Б (бывшая вторичная зона 3 дезинтеграции) на две равные части. Второе — сколы 8 керамики, расположенные на бывшей ПИ, имеют несколько сглаженный рельеф, что является характерным признаком разрушения керамики с некоторой долей пластичности [5–7]. Эти обстоятельства можно связать с продолжением процесса изменения структуры ПС даже после первых сколов.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что основной причиной отказа КИ ВОК-71 с дефектным ПС является его измененная структура в результате зональной дезинтеграции. На характер зональной дезинтеграции ПС влияют внутренние (структура керамики и ПС) и внешние (бесконтактно передаваемые эксплуатационные нагрузки) факторы. Так как случаев зональной дезинтеграции в бездефектном ПС зафиксировано не было, то очевидно, что для активации этого хаотичного и неравномерного процесса необходимо определенное сочетание внутренних и внешних факторов.

Эти условия (специфическое напряженное состояние ПС и присутствие некоторых скрытых дефектов, имеющих высокую плотность) могут быть созданы при шлифовании [8–10]. Высокая нестабильность шлифования, локальный нагрев ПС заготовки до критической температуры под воздействием интенсивного источника тепла, образующегося в зоне контакта шлифовального круга с заготовкой, вполне могут создать эти условия. Например, при шлифовании стальных заготовок твердым абразивным кругом при интенсивном режиме и без использования достаточного объема смазочно-охлаждающей жидкости на их поверхности образуются термические трещины и происходит локальное изменение структуры ПС (прижог). Эти дефекты, хаотично расположенные на шлифованных поверхностях стальных заготовок, хорошо различимы даже без оптических приборов. Однако упоминания о проявлении аналогичного эффекта при шлифовании керамических заготовок в научной литературе отсутствуют. Это определило необходимость выявления возможной связи этого термического эффекта при шлифовании с зональной дезинтеграцией структуры ПС КИ ВОК-71. Дополнительный анализ шлифованной поверхности и результатов численного модели-

рования показал, что в объеме столь сложного по архитектуре и дефектного ПС, включающего два подслоя, переходную зону и подповерхностный дефектный слой, вполне могут быть созданы условия для последующей (при эксплуатации) зональной дезинтеграции ПС КИ ВОК-71.

Установлено, что переход структуры ПС КИ ВОК-71 из исходного состояния в измененное происходит лавинообразно на разных участках ПКО с небольшими временными интервалами. Первичный результат зональной дезинтеграции ПС в единичной замкнутой зоне показан на рис. 3. Видно, что в исходном ПС 1 образовались изолированная зона 2 с хаотичной границей, внутри которой располагаются многочисленные трещины 3, полости 4 и одиночные ямки 5, а также объединенные ямки 6. Размеры этих дефектов постепенно увеличиваются при эксплуатации КИ ВОК-71 за счет сколов внешнего и внутреннего подслоев исходного ПС при росте трещин в исходном ПС КИ. Интенсивность образования замкнутых зон дезинтеграции ПС уменьшается по мере удаления от ПИ и повышается при увеличении длительности эксплуатации КИ ВОК-71. Наличие многочисленных дефектов разной формы определяет развитый морфологический рисунок внутри границы зоны дезинтеграции ПС.

Образовавшиеся зоны дезинтеграции ПС являются очагами дальнейшего изменения структуры ПС. Постепенно этот процесс приводит к образованию изолированных зон с полностью разрушенным ПС и развитой морфологией поверхности дна. На этих поверхностях обнаружено большое число хаотично ориентированных трещин разного размера. Их дальнейший рост и многократное ветвление приводят к сколам ПС КИ ВОК-71. Изменение структуры дефектного ПС в ПКО оказывает решающее влияние на эксплуатационный ресурс КИ ВОК-71 и характер их отказов.

Выявленные особенности изменения структуры ПС при эксплуатации КИ ВОК-71 имеют

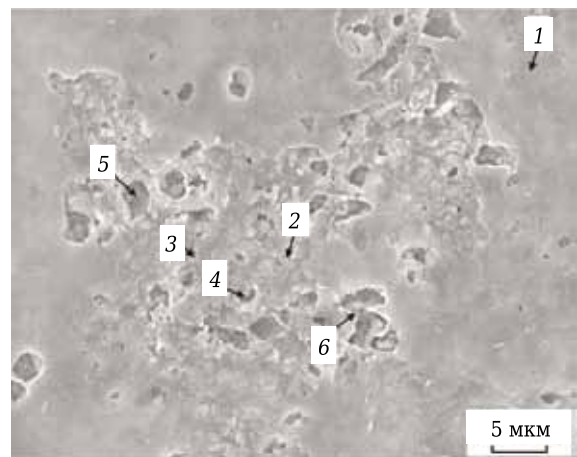


Рис. 3. Первичный результат зональной дезинтеграции дефектного ПС КИ ВОК-71

важное прикладное значение для системной оценки эффективности разных технологических методов изготовления КИ [11]. Предполагается использовать установленные закономерности для формулирования дополнительных требований на проектирование технологических процессов изготовления КИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов проведенных исследований сделаны следующие выводы:

- **по части 1 статьи.** С использованием разработанной методики установлено, что под действием специфического комплекса тепловых и силовых нагрузок при шлифовании КИ ВОК-71 на его поверхности формируется сложный по архитектуре ПС, включающий внешний и внутренний подслои, переходную зону и подповерхностный дефектный слой. Каждый из этих слоев имеет специфическую структуру и характеризуется определенной совокупностью дефектов. ПС является новым структурным элементом керамики и неотъемлемой частью изготовленного КИ, существенно влияющим на его эксплуатационные характеристики.

Кинетику изменения структуры ПС КИ ВОК-71 в области контактного взаимодействия с образованием площадки износа определяет взаимосвязанная цепочка «специфическое напряженно-деформированное состояние – элементарный акт разрушения». Специфику напряженно-деформированного состояния ПС КИ ВОК-71 определяют неоднородность напряжений на границах структурных элементов керамики и концентраторы напряжений вокруг дефектов. Кинетика изменения структуры ПС включает три основных этапа: первый — разрушение ПС, сформировавшегося при шлифовании; второй — разрушение подповерхностного дефектного слоя, сформировавшегося при шлифовании; третий — разрушение подповерх-

ностного бездефектного слоя, имеющего структуру спеченной керамики ВОК-71. Несмотря на общие закономерности в изменении структуры поверхности керамики каждый из этих этапов сопровождается специфическими эффектами, существенно воздействующими на его кинетику и последствия;

- **по части 2 статьи.** Изменение структуры бездефектного ПС КИ ВОК-71 в ПКО включает два этапа. Первый этап — вертикальное расслоение исходного ПС за счет образования хаотично ориентированных прожилок разрушения глубиной до 2 мкм, второй этап — образование дефектов в виде ямок за счет увеличения ширины прожилок разрушения и их последующего слияния. Изменение структуры бездефектного ПС в ПКО не оказывает значимого влияния на эксплуатационный ресурс КИ ВОК-71 и характер их отказов.

В основе изменения структуры дефектного ПС КИ ВОК-71 в ПКО лежит процесс зональной дезинтеграции структуры ПС, результатом которого является спонтанное нарушение связей между структурными элементами керамики с образованием трещин, полостей и ямок размерами до 5 мкм в замкнутой локальной зоне. Степень произошедших изменений в структуре ПС КИ ВОК-71 уже в начальный момент дезинтеграции может достигать 50 %. Столь существенное изменение структуры ПС уменьшает способность керамики сопротивляться росту трещин, что приводит к частичному, а затем к полному разрушению КИ ВОК-71. Изменение структуры дефектного ПС в ПКО оказывает решающее влияние на эксплуатационный ресурс КИ ВОК-71 и характер их отказов.

Настоящая работа финансируется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSFS-2020-0025).

Библиографический список

1. Кузин, В. В. Изменение структуры поверхностного слоя керамических изделий при эксплуатации. Часть 1 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. 39–45.
2. Кузин, В. В. Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 1. Макроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Трение и износ. — 2014. — № 6. — С. 728–734.
- Kuzin, V. V. The role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools : Part 1. Macrolevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. A. Volosova // Journal of Friction and Wear. — 2014. — Vol. 35, № 6. — P. 505–510.
3. Кузин, В. В. Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2015. — № 1. — С. 50–55.
- Kuzin, V. V. Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2. Microlevel / V. V. Kuzin,

- S. N. Grigoriev, M. Yu. Fedorov // Journal of Friction and Wear. — 2015. — Vol. 36, № 1. — P. 40–44.
4. Волосова, М. А. Закономерности изнашивания режущих пластин из оксидной и нитридной керамики / М. А. Волосова, В. В. Кузин // Металловедение и термическая обработка. — 2012. — № 1. — С. 40–46.
- Volosova, M. A. Regular features of wear of cutting plates from oxide and nitride ceramics / M. A. Volosova, V. V. Kuzin // Met. Sci. Heat Treat. — 2012. — Vol. 54, № 1/2. — P. 41–46.
5. Кузин, В. В. Износ инструментов из нитридной керамики при обработке никелевых сплавов / В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2013. — Т. 34, № 3. — С. 265–271.
- Kuzin, V. V. Wear of tools from nitride ceramics when machining nickel-based alloys / V. V. Kuzin, M. A. Volosova, M. Yu. Fedorov // Journal of Friction and Wear. — 2013. — Vol. 34, № 3. — P. 199–203.

6. **Кузин, В. В.** Особенности изнашивания и разрушения керамических режущих пластин / В. В. Кузин, В. Н. Аникин, С. Ю. Федоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2010. — № 11. — С. 50–56.

Kuzin, V. V. Wear and failure of ceramic cutting plates / V. V. Kuzin, V. N. Anikin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Russian Engineering Research. — 2010. — Vol. 30, № 11. — P. 1116–1123.

7. **Kuzin, V.** Tool life and wear mechanism of coated Si_3N_4 ceramic tools in turning grey cast iron / V. Kuzin, S. Grigoriev // Key Eng. Mater. — 2014. — Vol. 581. — P. 14–17.

8. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 402–406.

9. **Kuzin, V. V.** Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride / V. V. Kuzin // Refract. Ind. Ceram. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.

Кузин, В. В. Технология механической обработки деталей из высокоогнеупорной керамики на осно-

ве нитрида кремния / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 19–24.

10. **Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.

Kuzin, V. V. Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.

11. **Kuzin, V. V.** Introduction to ceramic micromechanics. Ceramic object operating system / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Anikin // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 120–123.

Кузин, В. В. Введение в микромеханику керамики. Система эксплуатации керамических изделий / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Аникин // Новые огнеупоры. — 2019. — № 2. — С. 60–64. ■

Получено 02.03.20

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. А. Волосова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramics 2020

6th International Conference and Expo on

CERAMICS AND COMPOSITE MATERIALS

Международная конференция и выставка по КЕРАМИКЕ И КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛАМ

8–9 июня 2020 г. г. Франкфурт, Германия

Тематика:

- Биокерамика и ее клиническое применение
- Инновационная обработка керамики
- Передовая керамика: синтез, свойства и применение
- Характеристика и моделирование материалов
- Передовые материалы для преобразования солнечной энергии
- Сверхвысокотемпературный керамический матричный композит
- Современные композитные материалы
- Структурные керамические композиты
- Сверхвысокотемпературные композиты
- Инновационные волокна

www.ceramics.insightconferences.com



К. ф.-м. н. **А. К. Кайракбаев**¹ (✉), д. т. н. **В. З. Абдрахимов**²,
К. т. н. **Е. С. Абдрахимова**³

¹ ТОО «Технопарк Zerek» учреждения «Актюбинский университет имени С. Баишева», г. Актюбе, Казахстан

² ФГБОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

³ ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва», г. Самара, Россия

УДК 666.774.017:543.429.3

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЯГР-СПЕКТРОСКОПИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В КИСЛОТОУПОРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

С применением эффекта Мессбауэра установлено распределение ионов железа при обжиге кислотоупорных керамических материалов на основе отходов производства. Выявлено, что в образцах, содержащих повышенное количество оксида железа (17–18 %), показатели прочности и морозостойкости более высокие, чем у образцов, содержащих 6–7 % Fe_2O_3 . Расчет площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности исследуемых образцов (где преобладает окислительная среда) представлены в основном гематитом, а в центральной их части (восстановительная среда) — магнетитом, но при этом кислотостойкость образцов снижается.

Ключевые слова: ЯГР-спектроскопия, оксиды железа, глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), пиритные огарки, кислотоупорные керамические материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Спекание практически всех видов керамики (за исключением технической) идет с участием жидкой фазы, от свойств которой во многом зависит процесс формирования структуры материала [1–3]. Именно повышение реакционной способности жидкой фазы по отношению к тугоплавким кристаллическим составляющим позволяет интенсифицировать процесс спекания и уменьшить расход топлива. Снижение температуры образования и увеличение количества подвижной жидкой фазы можно достичь введением в состав керамической массы железосодержащих добавок.

Оксиды железа (Fe_2O_3 и FeO) интенсифицируют растворение кварца в расплаве и повышают механическую прочность изделий [1]. Показано [1, 2], что при восстановлении Fe_2O_3 до FeO молекулярная концентрация оксида железа

увеличивается, что приводит к существенному снижению температуры плавления системы с одновременным образованием газообразных продуктов реакции. Эти факторы существенно влияют на процесс формирования прочности и пористости керамики. В связи с этим целесообразно изучить структурные превращения соединений железа в керамических материалах с повышенным содержанием оксидов железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 5\%$) методом ЯГР-спектроскопии по методике, приведенной в статьях [4–7]. Исследования проводили на керамическом кислотоупорном изделии, которое получали из отходов цветной металлургии Восточного Казахстана с повышенным содержанием оксида железа.

Таким образом, цели настоящей работы:

- получение на основе отходов цветной металлургии — глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых (ГЦИ) руд и пиритных огарков — кислотоупорного материала с улучшенными технологическими показателями;
- установление с применением эффекта Мессбауэра распределения ионов железа при обжиге кислотоупорного материала;
- исследование фазового состава образцов с помощью рентгенофазового анализа.



А. К. Кайракбаев
E-mail: kairak@mail.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы

ГЦИ. Для получения кислотоупорного материала в качестве глинистого компонента (связующего) использовали ГЦИ [8, 9], а в качестве железосодержащего компонента — пиритные огарки. Химический состав отходов производства приведены в табл. 1. Ниже представлены технологические свойства и гранулометрический состав ГЦИ:

Число пластичности.....	20–25
Огнеупорность, °С.....	1520–1550
Содержание, %, фракции, 10 ⁻³ м:	
0,1–0,05.....	0,8
0,05–0,01.....	12,1
0,01–0,005.....	16,1
0,005–0,001.....	23,0
<0,001.....	48
Группа сырья по дисперсности (ГОСТ 9169–75)....	Среднедисперсное

Как видно, в ГЦИ полностью отсутствуют частицы размерами более 0,5·10⁻³ м, а содержание частиц размерами 0,1·10⁻³–0,05·10⁻³ м не превышает 1 %. Таким образом, используемый в цветной металлургии мокрогогравитационный способ обогащения руды позволяет в значительной степени придать ГЦИ однородность. Минеральный состав ГЦИ, мас. %: каолинит (43–48), гидрослюда + монтмориллонит (8–12), кварц (13–16), полевошпат (18–20), кальцит (2), циркон (2), ильменит (3), оксиды железа (3); содержание органических примесей 0,8–0,98 %.

Пиритные огарки. Пиритные огарки, являющиеся отходом сернокислотного производства, получают после окислительного обжига пирита для перевода серы в газообразное состояние. Образующийся при этом сернистый газ SO₂ подвергается окислению с помощью оксидов азота в присутствии водяного пара до H₂SO₄. Использование пиритных огарков в производстве строительных материалов достаточно хорошо изучено [10, 11]. Химический состав пиритных огарков приведен в табл. 1.

Получение образцов

Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 18–22 %. Из массы формовали плитки размерами 100×100×10 мм. Высушенные плитки до остаточной влажности не более 3 % обжигали при 1250 °С (конечная температура обжига плиток всех составов), выдержка при конечной температуре составляла 60 мин. Исследовали плитки двух составов, мас. %: 1 — ГЦИ 100; 2 — ГЦИ 70, пиритные огарки 30.

Количество образующихся кристаллических железосодержащих фаз, фазовое и кристаллохимическое строение ионов Fe, их валентное и кристаллохимическое расположение в структуре образцов, полученных в традиционных окислительных условиях обжига, определяли с помощью прецизионного и избирательного к железосодержащим фазам метода ЯГР-спектроскопии [12, 13] (табл. 2, рис. 1). Мессбауэровские спектры снимали по стандартной методике [3, 12]. Источником γ -излучения служили ⁵⁷Co(Rh). Изомерный сдвиг определяли относительно нитропрусида натрия. Физико-механические показатели образцов приведены в табл. 3.

Расчетами на ЭВМ приведенных спектров были определены параметры их компонентов: химсдвиг δ , мм/с; квадрупольное расщепление ΔE_Q , мм/с; ширина линии спектра Γ , мм/с; напряженность магнитного поля $H_{эф}$, кЭ. На основе этих параметров идентифицированы кристаллографическая позиция ионов Fe, их доля, %, и фазовый состав исследуемой керамики. Как видно из табл. 3, в образцах состава 2 с повышенным содержанием оксида железа (17,64 %) наблюдаются более высокие прочность и морозостойкость (одни из основных показателей стандарта), чем в образцах состава 1 (6,55 %), что подтверждают данные [4–7]. Фазовый состав керамических образцов составов 1 и 2 по данным рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-6 (Со K α -излучение, скорость вращения столика с образцом 1 град/мин) показан на рис. 2.

Таблица 1. Химический состав отходов производства, мас. %

Отходы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	$\Delta m_{прк}$
ГЦИ	58,70	23,39	6,55	1,8	1,22	1,62	7,1
Пиритные огарки	24,3	7,9	58,8	2,4	1,71	2,42	–

Таблица 2. Параметры ЯГР-спектроскопии и показатели образцов

Содержание Fe ₂ O ₃ , %	Спектр	Δ , мм/с	ΔE_Q , мм/с	Γ , мм/с	$H_{эф}$, кЭ	Позиция Fe ³⁺	Доля Fe ³⁺ , %
<i>Образцы состава 1</i>							
6,55	Секстет 1	0,363	0,217	0,708	484,2	[Fe ³⁺ O ₆]	28,88
	Дуплет 1	0,253	0,668	0,784	–	[Fe ³⁺ O ₄]	38,99
	Дуплет 2	0,332	0,787	0,787	–	[Fe ³⁺ O ₆]	6,87
<i>Образцы состава 2</i>							
17,64	Секстет 1	0,381	0,225	0,558	504,2	[Fe ³⁺ O ₆]	72,68
	Дуплет 1	9,278	0,612	0,592	–	[Fe ³⁺ O ₄] ⁵	89,32
						[Fe ³⁺ O ₆]	–

Таблица 3. Физико-механические показатели кислотоупорных плиток*

Показатели	Плитки состава		По ГОСТ 961–89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные»
	1	2	
Водопоглощение, %	3,8	3,0	Менее 5,0
Кислотостойкость, %	98,5	98,2	Не менее 98,0
Предел прочности, МПа:			
при сжатии	79	98	Не менее 50
при статическом изгибе	28	42	Не менее 25
Морозостойкость, циклы	89	101	Не менее 20
Термостойкость, теплосмены	8	6	Не менее 5

* Марки КШ (кислотоупорные шамотные).

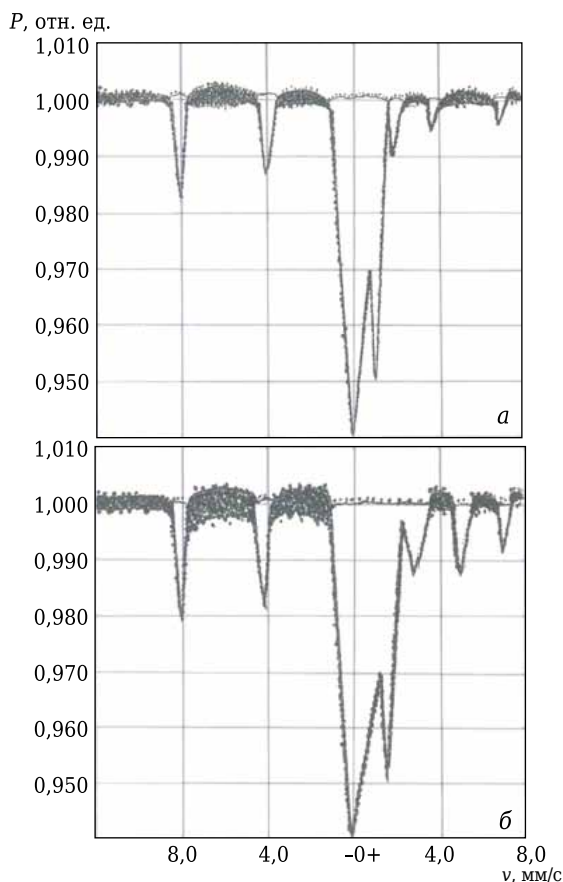


Рис. 1. ЯГР-спектры образцов составов 1 (а) и 2 (б): v — скорость источника; P — интенсивность ионов железа

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 3, введение в составы керамических масс пиритных огарков значительно увеличивает прочность при сжатии и изгибе, морозостойкость, снижает водопоглощение, однако при этом снижаются кислотостойкость и термостойкость образцов.

Мессбауэровские спектры образцов составов 1 и 2, обожженных при 1250 °С, показаны на рис. 1. Глубина резонансной линии, ее расположение относительно шкалы скоростей и сверхтонкая структура свидетельствуют о повышенном содержании Fe_2O_3 в исследуемых составах, особенно в составе 2 (см. рис. 1, б). По значениям изомерного сдвига и квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра образцов

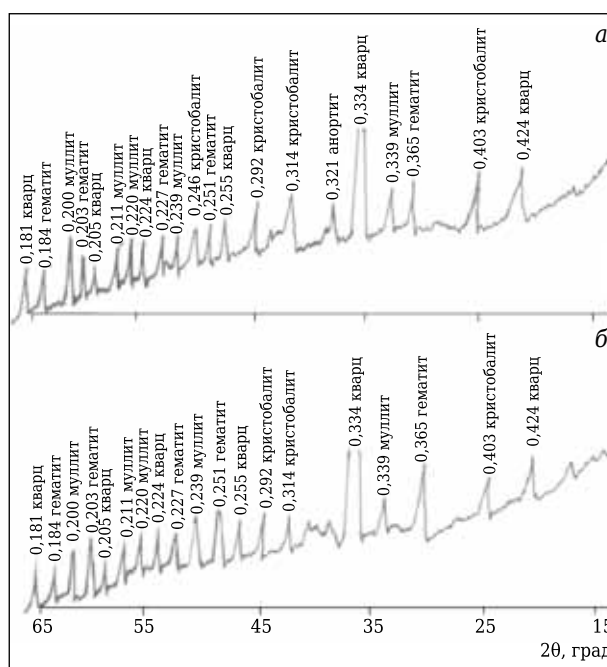
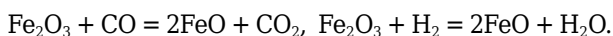


Рис. 2. Рентгенограммы образцов составов 1 (а) и 2 (б)

состава 2 состояние ионов железа в нем можно отнести к Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре железистого соединения типа нонтронита [4–7, 12, 13].

Обожженные керамические образцы имеют зональность: их поверхность состава 1 более светлая, чем центральная часть; поверхность образцов состава 2 вишневого цвета, центральная часть темнее, как при использовании традиционных природных материалов с повышенным содержанием оксида железа [4–7]. Расчет площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности (окислительная среда) исследуемых образцов в основном представлены гематитом, а в центральной части (восстановительная среда) — магнетитом. В восстановительной среде с CO и H_2 происходит частичное восстановление Fe_2O_3 до FeO по реакциям



Авторы статьи [13] считают, что рентгенофазовый анализ не дает достоверной информации не только о кристаллохимическом состоянии

ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в рентгеноаморфных фазах, но и о содержании кристаллических фаз при ограниченном количестве железа в образцах. Например, FeO , взаимодействуя с Fe_2O_3 и SiO_2 , образует феррошпинель $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ — магнетит (Fe_2O_3), а также фаялит $\text{Fe}_2^{2+}\text{SiO}_4$, которого не показал рентгенофазовый анализ (см. рис. 2, б). Присутствие в керамических образцах магнетита в комплексе с гематитом и фаялитом придает им темные цвета. Уменьшение относительной концентрации оставшегося в свободном состоянии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из-за образования новых железосодержащих фаз приводит к уменьшению количества каждой кристаллической фазы в отдельности, что делает невозможным их идентификацию с применением рентгенофазового анализа.

В образцах состава 1 (секстет 1, дуплет 2) и состава 2 (секстет 1, дуплет 1), по данным [4–7, 12, 13], валентные колебания связей Fe^{3+} в тетраэдрических единицах Fe^{3+}O_4 находятся в диапазоне $550\text{--}650\text{ см}^{-1}$, в октаэдрических единицах $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ и в более сложных соединениях — в диапазоне $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ [4–7, 12, 13]. Оставшаяся часть Fe^{3+} в образце состава 2 входит в структуру стекла в виде аниона $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$ (дуплет 1, см. табл. 2).

В центральных частях керамических образцов, как и в традиционных природных материалах с повышенным содержанием оксида железа, протекают противоположные процессы. При этом наблюдаются тенденции к уменьшению содержания гематита и увеличению количества магнетита за счет восстановления оксидов железа оксидами углерода и к раннему появлению жидкой фазы, способствующей протеканию реакций образования муллита. К числу таких реакций относится образование шпинели (герцинита и муллита) [4–7, 12, 13].

Механизм кристаллизации муллита в керамических материалах включает две стадии: образование центров кристаллизации (зародышей) и рост кристаллов в них [14, 15]. Видимо, при обжиге кислотоупорной плитки с использованием в составах керамических масс железосодержащих отходов будет происходить гетерогенная кристаллизация муллита, что подтверждается предыдущими исследованиями [4–7]. Присутствие в образце состава 2 муллита и железосодержащего стекла, которое, по данным [1–4], уменьшает пористость кисло-

тоупорной плитки, способствует повышению ее прочности и морозостойкости, но снижает кислотостойкость и термостойкость (см. табл. 3).

Гематит и магнетит обуславливают возникновение твердых растворов и образование жидкой фазы на ранних стадиях обжига, которая инициирует появление муллита [1–4, 14, 15]. С возникновением твердых растворов при частичном замещении Fe^{3+} на Al^{3+} образуется муллит различного химического состава, что способствует упрочнению структуры керамического материала [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена кислотоупорная керамическая плитка на основе отходов цветной металлургии без применения традиционного природного сырья:

- расчет площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности (где преобладает окислительная среда) исследуемых образцов в основном представлены гематитом, а в центральной части (восстановительная среда) — магнетитом;

- выявлено, что образцы с повышенным количеством оксида железа (17–18 %) имеют более высокие прочность и морозостойкость, чем образцы, содержащие 6–7 % Fe_2O_3 ;

- обожженные керамические образцы имеют зональность: поверхность образцов, содержащих менее 6 % Fe_2O_3 , более светлая, чем центральная часть, поверхность образцов, содержащих Fe_2O_3 более 8 %, — вишневого цвета, центральная часть — темнее;

- установлено, что в центральных частях керамических образцов протекают противоположные процессы — наблюдается тенденция к уменьшению содержания гематита и увеличению количества магнетита за счет восстановления оксидов железа оксидами углерода.

Работа выполнена в рамках реализации научно-технического проекта, одобренного к грантовому финансированию на 2018–2020 годы Национальным научным советом Республики Казахстан по направлению науки «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции». Договор на грантовое финансирование № 177 от 15 марта 2018 года, ИРН 05131501.

Библиографический список

1. Павлов, В. Ф. Роль оксида железа в формировании структуры кислотоупорного фарфора / В. Ф. Павлов, И. В. Мецержкова // Тр. ин-та НИИстройкерамики. Научные исследования в области механизации технологических процессов, разработки новых составов масс и глазурей. — 1982. — С. 48–56.
2. Виноградов, Б. И. Петрография искусственных пористых заполнителей / Б. И. Виноградов. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 135 с.

3. Сулейменов, С. Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах и минеральных отходах промышленности / С. Т. Сулейменов. — М.: МОНУСКОП, 1996. — 298 с.

4. Кайракбаев, А. К. Исследование методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа, фазового состава и структуры пористости керамического кирпича на основе межсланцевой глины и шлака от сжигания бурого

угля / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Стекло и керамика. — 2019. — № 2. — С. 15–22.

5. **Абдрахимов, В. З.** Исследование методом ЯГР-спектроскопии распределения оксидов железа в пористом заполнителе на основе межсланцевой глины и нефтяного шлама / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Химическая технология. — 2018. — № 1. — С. 41–46.

6. **Абдрахимов, В. З.** Исследования методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа в керамическом кирпиче на основе межсланцевой глины и железосодержащего шлака ТЭЦ / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Перспективные материалы. — 2017. — № 10. — С. 69–76.

7. **Абдрахимов, В. З.** Исследование методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа в керамическом кирпиче на основе межсланцевой глины и отходов обогащения бурого угля / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Вестник СПбГУ. Физика и химия. — 2017. — Т. 4 (62), вып. 2. — С. 117–125.

8. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические методы исследования минерального состава и структуры пористости глинистой части хвостов гравитации цирконильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 25–29.

9. **Абдрахимова, Е. С.** Процессы, происходящие при обжиге глинистой части хвостов гравитации цирконильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 13–19.

10. **Абдрахимов, В. З.** Анализ влияния пиритных огарков на технические свойства и структуру пористости керамических материалов / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Изв. Самар. науч. центра РАН. — 2010. — Т. 12, № 4. — С. 130–134.

11. **Хлыстов, А. И.** Экологические аспекты использования пиритных огарков в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / А. И. Хлыстов, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова [и др.] // Башкирский химический журнал. — 2009. — Т. 16, № 2. — С. 81–83.

12. **Яценко, Н. Д.** Исследования методом ЯГР-спектроскопии фазового и кристаллохимического состояния оксидов железа в керамическом кирпиче / Н. Д. Яценко, К. А. Вережкин, А. П. Зубехин // Стекло и керамика. — 2010. — № 6. — С. 13–15.

13. **Яценко, Н. Д.** Фазовый состав и свойства строительной керамики в зависимости от содержания карбоната кальция и оксидов железа / Н. Д. Яценко, Е. А. Яценко, С. Г. Закарлюк // Стекло и керамика. — 2016. — № 9. — С. 7–10.

14. **Пашенко, А. А.** Физическая химия силикатов / А. А. Пашенко. — Киев : Высшая школа, 1977. — 383 с.

15. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физхимия силикатов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 250 с. ■

Получено 28.08.19

© А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов,
Е. С. Абдрахимова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

3rd European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция



<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/materialresearch>

Д. т. н. Г. Д. Апалькова (✉)

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет»,
г. Челябинск, Россия

УДК 666.762.81.022.017:536.41]:006.354

РАСШИРЕНИЕ/УСАДКА ПОДОВЫХ МАСС ПРИ ОБЖИГЕ

Показана актуализация проблемы усадочных явлений в процессе обжига подовой массы, способствующих раскрытию швов и образованию трещин. Проанализированы современные методы и средства исследования расширения/усадки подовых масс при обжиге. Исследованы расширение/усадка подовых масс, различающихся соотношением в их составе угольной составляющей (антрацита) и искусственного графита. Установлено, что усадочные явления снижаются в ряду от антрацитовой массы до графитоантрацитовой. Исследования показали, что разница в масштабе линейных изменений при структурной усадке довольно существенна — порядка 20 %. Отмечено, что минимизация усадочных явлений, способствующих раскрытию швов и образованию трещин, является одним из факторов снижения риска протекания подины электролизера. В связи с этим целесообразно оптимизировать показатель усадки подовых масс в процессе обжига на стадии ее структурной перестройки с учетом условий их эксплуатации.

Ключевые слова: углеродные футеровочные материалы, подовые массы, межблочные швы, расширение/усадка подовых масс.

Несмотря на многолетнее и непрерывное совершенствование показателей катодных футеровочных материалов, выход электролизера из строя, в том числе из-за несоответствия качества подовой массы межблочных швов условиям эксплуатации мощных электролизеров, по-прежнему вызывает озабоченность [1].

Подовая масса является наиболее слабой составляющей углеродной подины электролизера. Это связано с тем, что подовая масса претерпевает в процессе обжига сложные фазовые превращения — от исходной пластичной гетерогенной пекококсовой композиции до скоксовавшегося монолита, образующегося в процессе обжига в электролизере. Эти фазовые превращения сопровождаются выделением летучих компонентов пековой составляющей массы и структурными усадочными процессами.

Если по физико-химическим характеристикам, а также методам и средствам контроля подовых и боковых блоков со стороны как потребителей, так и производителей нет существенных разногласий, то по оценке качества подовой массы у специалистов нет единого мнения [2].

Пластичные подовые массы переходят в непластичную фазу в интервале от 400 до 600 °С (от 200 до 300 °С для связующих смол). Усадочные явления характерны для связующего и обусловлены его

коксованием; наполнитель при этом претерпевает тепловое расширение без структурных изменений. Структурная усадка подовой массы в интервале между температурой, при которой масса становится непластичной, и рабочей температурой (950 °С) является важным фактором, характеризующим эксплуатационную стойкость. Высокая усадка при обжиге нежелательна, поскольку может привести к протеканию подины электролизера [2].

Одним из основных требований, предъявляемых к подовой массе, является получение при обжиге межблочного шва высокой плотности с небольшой усадкой [1–3]. Вопросы взаимодействия связующего и наполнителя в процессе обжига являются наиболее сложными в теории и практике углеродных материалов [1–3]. Скорость нагрева и обжига подовой массы определяет ее пористость, которая зависит от скорости удаления летучих [1]. При применении холоднонабивных масс, которые широко используют по экологическим соображениям, режим обжига должен приниматься в расчет потому, что эти массы содержат более высокое количество летучих, чем горяченабивные. Моделирование режимов обжига и пуска алюминиевых электролизеров показало, что высокоскоростной разогрев холоднонабивной массы разрыхляет макроструктуру, а контролируемый замедленный темп подъема температуры до 400 °С, наоборот, позволяет повысить качество межблочного шва [4].

Вместе с тем в числе регламентируемых физико-химических характеристик подовых масс как в зарубежных спецификациях, так и в отечественной нормативной документации отсутствуют методы и средства определения усадки подовой массы в процессе обжига. Усадка рассматривает-



Г. Д. Апалькова
E-mail: apalkova@yandex.ru

ся не в динамике нагрева, а как изменение линейных размеров исходного и обожженного образца после его охлаждения, что не учитывает роль теплового расширения/усадки в процессе обжига [1–5]*1. Углеродные футеровочные материалы, в

- *1 **ТУ 48-12-25-90.** Масса подовая антрацитовая ; введ. 01.01.1991 г. — МТК 109 «Электродная продукция», АО «Уральский электродный институт», ОКП 19 1441, Группа И 39;
ТУ 48-12-57-89. Масса холодноабивная для алюминиевых электролизеров ; введ. 01.09.1989 г. — МТК 109 «Электродная продукция», АО «Уральский электродный институт», ОКП 19 1441, Группа И 33;
ТУ 1914-109-075-2001. Массы подовые для алюминиевых электролизеров ; введ. 01.01.2002 г. — МТК 109 «Электродная продукция», АО «Уральский электродный институт», ОКП 19 1440, Группа И 39;
ТУ 1914-027-136-84336-2013. Масса холодноабивная низкоусадочная. — ЗАО «ЭНЕРГОПРОМ — Новосибирский электродный завод»;
11. ТУ 1914-071-05785218-99. Масса углеродная подовая (холодноабивная) ; введ. 19.11.1999 г. — ОАО «КрАЗ».

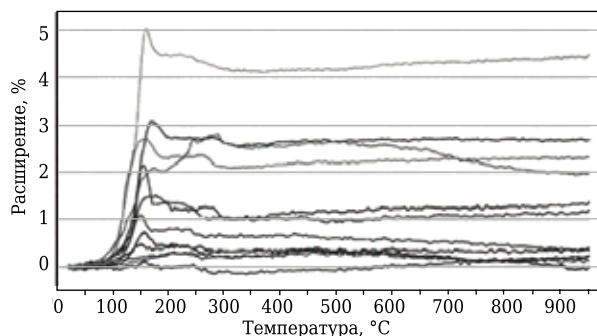


Рис. 1. Расширение/усадка различных подовых масс в процессе обжига [8]

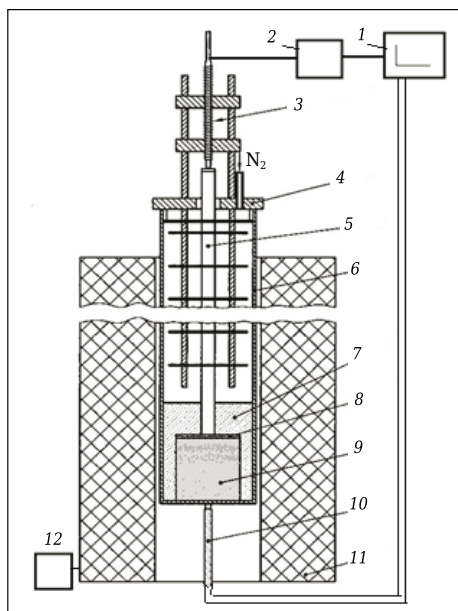


Рис. 2. Принципиальная схема установки для исследования линейных изменений подовых масс в процессе нагрева: 1 — графопостроитель; 2 — измеритель перемещений; 3 — индуктивный датчик перемещения; 4 — крышка; 5 — толкатель; 6 — кварцевая трубка; 7 — пересыпка; 8 — диск; 9 — испытуемый образец; 10 — термопара; 11 — печь; 12 — регулируемый источник питания

том числе подовые массы, непрерывно работают при температурах порядка 950 °С, и характеристики подовых масс, измеренные при комнатной температуре, в том числе усадка, не всегда отражают реальную картину высокотемпературных процессов в динамике их развития.

Актуальность проблемы оптимизации усадочных явлений в процессе обжига подовых масс обусловила активизацию разработок международной организацией по стандартизации современных методов изучения расширения/усадки в процессе обжига холодноабивных и горяченабивных подовых масс по ISO 14428:2005(E) и ISO/FDIS 14428:2019(E) [6, 7]. Разработчики представили данные по расширению/усадке различных подовых масс в процессе обжига без указания их ассортимента и производителя, что демонстрирует их многообразие и существенные различия (рис. 1) [7]. В соответствии с планом национальной стандартизации Росстандартом подготовлен, утвержден и введен в действие ГОСТ Р ИСО 14428–2016, идентичный ISO 14428:2005 [8].

В рамках настоящей статьи исследовали динамику расширения/усадки в процессе обжига разных марок подовых масс в соответствии с методикой по ГОСТ Р ИСО 14428–2016 [8]. Используемая для исследований установка была модернизирована в части регистрации линейных изменений при обжиге подовой массы. На рис. 2 показана принципиальная схема установки. В качестве испытуемых исследовали разные марки холодноабивных подовых масс: антрацитовую МПХ-А, антрацитографитовую МПХ-АГ, графитоантрацитовую МПХ-ГА, свойства которых регламентированы ТУ 1914-109-075-2001 «Массы подовые для алюминиевых электролизеров». Марки различаются соотношением в рецептуре угольной составляющей (антрацита) и искусственного графита с учетом того, что графит рассматривается как перспективный материал для углеродной футеровки мощных электролизеров [9, 10]. Связующее для исследованных масс было постоянным. Кроме того, была исследована углеграфитовая холодноабивная масса (производитель А) — зарубежный аналог. Форма представления полученных результатов динамики линейных изменений в процессе обжига выбрана в соответствии со стандартом [7], как более информативная для сравнительного анализа.

Подготовку подовой массы проводили в соответствии с методами, регламентированными техническими условиями. Содержание летучих компонентов пековой составляющей массы в процессе обжига определяли по ГОСТ Р ИСО 20202–16. Режим обжига предусматривал замедленный нагрев до 400 °С и ускоренный нагрев до 1000 °С, моделирующие динамику температурного режима [5]. Поверхностную активность наполнителя оценивали по адсорбционной способности по отношению к пековой составляющей [11].

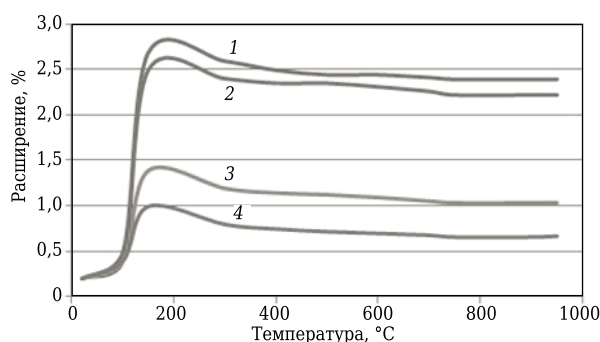


Рис. 3. Линейные изменения подовых масс разных марок в процессе обжига и рассчитанные значения усадки: 1 — МПХ-А (усадка 0,20 %); 2 — МПХ-АГ (усадка 0,18 %); 3 — МПХ-ГА (усадка 0,16 %); 4 — подовая масса производителя А — зарубежный аналог (усадка 0,14 %)

Результаты исследований линейных изменений подовых масс и рассчитанные значения усадки показаны на рис. 3. Видно, что расширение/усадка масс с использованием разных наполнителей существенно различаются и наиболее существенно на начальном этапе обжига.

Как было отмечено выше, исследованы массы с разным соотношением антрацита и графита, которые имеют существенно различающийся ТКЛР. На рис. 4 показано соотношение ТКЛР, измеренное по стандартным методикам в интервале от 20 до 520 °C, типичных антрацитовых (угольных) и графитированных материалов, которые регламентированы соответствующими нормативными документами [12, 13]^{*2}. Масштаб различий расширения исследованных масс на начальном этапе обжига сопоставим с различием их ТКЛР.

Усадке при нагреве подвержена только печковая прослойка связующего между зёрнами наполнителя в процессе ее коксования, обусловленная удалением летучих и структурной перестройкой. Содержание летучих, удаляемых при обжиге масс, в зависимости от их наполнителя также имеет существенные различия (рис. 5). Антрацит и графит существенно различаются поверхностной активностью, в частности по адсорбционной способности по отношению к пековой составляющей (рис. 6). При этом высокомолекулярные полярные составляющие связующего активно вовлекаются в адсорбционные и хемосорбционные процессы его взаимодействия с более активным наполнителем; выход летучих при этом снижается. Как следствие, усадка снижается в ряду от антрацитовой массы до графитоантрацитовой. Исследования показали, что разница в масштабе линейных изменений при структурной усадке довольно существенна — порядка 20 %.

^{*2} ТУ 1913-109-021-2003. Блоки подовые для алюминиевых электролизеров; введ. 01.07.2003 г. — МТК 109 «Электродная продукция», ОАО «Уральский электродный институт», Группа И 31. URL: <http://docs.cntd.ru/document/415950625> (дата обращения 14.05.2019).

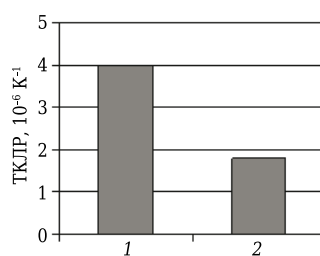


Рис. 4. ТКЛР антрацитовых (1) и графитированных материалов (2) в интервале от 20 до 520 °C

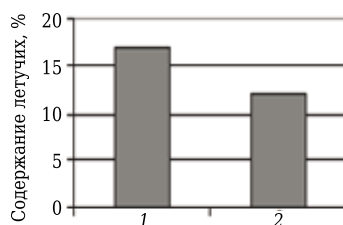


Рис. 5. Содержание летучих, удаляемых при обжиге антрацитовой МПХ-А (1) и графитоантрацитовой массы МПХ-ГА (2)

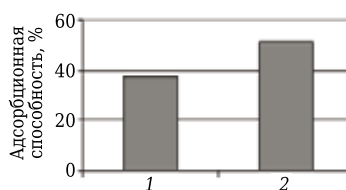


Рис. 6. Адсорбционная способность антрацита (1) и графита (2)

Минимизация усадочных явлений, способствующих раскрытию швов и образованию трещин, является одним из факторов снижения риска протекания подины. В связи с этим целесообразно оптимизировать показатель усадки подовых масс в процессе обжига на стадии ее структурной перестройки с учетом условий их эксплуатации.

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Библиографический список

1. Meier, M. (R&D Carbon Ltd, Sierre, Switzerland). Testing of anodes, cathodes and ramming paste: a must for smelters and producers / M. Meier, J. Wyss, R. Perruchoud // Non-Ferrous Metals & Minerals : Book of Papers of the Ninth International Congress (Krasnoyarsk, Russia, September 11–15, 2017). — Krasnoyarsk : Science and Innovation Center Publishing House, 2017. — P. 445–463.
2. Sorlie, M. Cathodes in aluminum electrolysis / M. Sorlie, H. Oye ; 3rd ed. — Düsseldorf : Aluminum Verlag GmbH, 2010. — 678 p.
3. Buzunov, V. Developing a technique to estimate the anode paste impregnation degree / V. Buzunov, S. Zykov, S. Khramenko // Tsvetnye Metally. — 2018. — № 11. — P. 51–55.
4. Butakova, T. V. Simulation of baking conditions and start-up of the aluminium electrolytic cells and their effect on the operating performance of cold ramming paste / T. V. Butakova, E. A. Zjukovskaya, G. S. Bleskin [et al.] // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. — 2017. — № 10 (7). — P. 874–880.
5. Vohidov, M. The main properties of cold-rammed bottom mass aluminum cells / M. Vohidov, A. Murodiyov, B.

Azizov // News of the academy of sciences of the republic of Tajikistan. Departament physical, mathematical, chemical, geological and technical sciencis. — 2013. — № 3 (152). — P. 70–76.

6. **ISO 14428:2005 (E)**. «Carbonaceous materials for the production of aluminium — Cold and tepid ramming pastes — Expansion/shrinkage during baking». First edition 2005-08-15.

7. **ISO/FDIS 14428:2019 (E)**. «Carbonaceous materials for the production of aluminium — Cold and tepid ramming pastes — Expansion/shrinkage during baking». Voting begins on: 2019.07.28.

8. **ГОСТ Р ИСО 14428–2016**. Материалы углеродные для производства алюминия. Массы подовые холоднонабивные и горяченабивные. Определение расширения/усадки при обжиге (Carbonaceous materials for the production of aluminium. Cold and tepid ramming pastes. Expansion/shrinkage during baking). Дата введения 01.07.2017.

9. **Apalkova, G. D.** Design, development and production of cathode blocks for new generation of high power electrolyzers / *G. D. Apalkova, I. I. Prosvirin, A. N. Selesnev* [et al.] // 1st World Conference on Carbon Eurocarbon 2000, 9–13 July 2000. — Berlin, Germany.

10. **Apalkova, G. D.** Rammability of aluminum electrolyzer's carbon pastes / *G. D. Apalkova* // *Tsvetnye Metally*. — 2017. — № 6. — P. 59–62.

11. **Шапошникова, В. А.** Определение адсорбционной способности углеродных материалов / *В. А. Шапошникова* // Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеграфитовых материалов ; под ред. В. А. Шапошниковой, М. С. Горпиенко. — М. : Мин-во цветной металлургии СССР, 1982. — С. 78–81.

12. **ГОСТ Р ИСО 20202–2016**. Материалы углеродные для производства алюминия. Массы подовые холоднонабивные и горяченабивные. Приготовление обожженных испытательных образцов для испытания и определение потерь при обжиге (Carbonaceous materials for the production of aluminium. Cold and tepid ramming pastes. Preparation of baked test pieces and determination of loss on baking) ; введ. 07.01.2017.

13. **ГОСТ Р 57613–2017**. Электроды графитированные и ниппели к ним. Технические условия (Graphite electrodes and nipples. Specifications) ; введ. 01.08.2018.■

Получено 13.10.19
© Г. Д. Апалькова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





International
Colloquium on
Refractories

**63-й Международный colloквиум
по огнеупорам 2020**
«Огнеупоры для высокотемпературных технологий»

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

Тематика colloквиума включает следующие разделы:

- Сталь	- Керамика
- Чугун	- Химия и нефтехимия
- Цветные металлы	- Производство энергии
- Цемент	- Защита окружающей среды
- Стекло	- и переработка отходов

www.ic-refractories.eu

Д. т. н. О. А. Аверкова, к. т. н. А. Б. Гольцов, д. т. н. К. И. Логачёв (✉),
А. В. Минко

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический
университет имени В. Г. Шухова», Белгород, Россия

УДК 622.807.1:658.589

СНИЖЕНИЕ ПЫЛЕУНОСА ИЗ АСПИРАЦИОННОГО УКРЫТИЯ ЗА СЧЕТ МЕХАНИЧЕСКОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ

Рассмотрена пылединамика в аспирационном укрытии, оборудованном разными тонкими механическими экранами. Для расчета траекторий пылевых частиц использовали дифференциальное уравнение их движения, расчет поля скоростей воздушного потока производили методом граничных интегральных уравнений. Определено влияние разных механических экранов на максимальный диаметр пылевых частиц. Показано, что при использовании криволинейных механических экранов можно существенно снизить пылеунос в аспирационную сеть.

Ключевые слова: аспирация, местная вытяжная вентиляция, метод граничных интегральных уравнений, пылевые частицы.

ВВЕДЕНИЕ

Применение местной вытяжной вентиляции является наиболее эффективным способом улавливания избытков теплоты [1–3], вредных газообразных выбросов [4], жидких и пылевых аэрозолей [5–7]. Многие научные труды посвящены исследованию влияния фланцев, козырьков или механических экранов на эффективность захвата загрязняющих веществ местными вытяжными устройствами открытого типа. Показано [8], что применение фланцев (механических экранов) повышает эффективность захвата загрязняющих веществ на 88 %. Скорость воздуха, захватывающего загрязняющие вещества, при использовании фланца выше, чем без него [6, 9, 10]. Для увеличения скорости воздуха вблизи местного отсоса-раструба предлагается использовать газовый направляющий прибор [11]. Применение тонких козырьков способствует также повышению эффективности местного отсоса в присутствии набегающего на него воздушного потока [2].

Рассмотрено поведение пылевых частиц в спектре действия местного отсоса при покоящейся внешней среде [6, 12, 13]. Захват пылевых частиц открытым местным отсосом в виде всасывающего патрубка исследовали в покоящейся среде при изменении диаметра, плотности ча-

стицы, начальной скорости и времени релаксации [14]. Рассматривали стоксовское обтекание воздухом частицы. Движение воздушного потока инициировалось только всасывающим отверстием. Пылевые частицы размерами от 1 до 60 мкм вылетали из точечного источника вертикально или горизонтально. При помощи численного интегрирования уравнения движения твердых инерционных частиц определяли прямой захват частиц пыли при разных скоростях их вылета. Исследования поведения пылевых частиц вблизи круглого всасывающего патрубка в покоящейся среде показало доминирующее влияние диаметра всасывающего отверстия и скорости всасывания на длину захвата пылевых частиц [12]. Под длиной захвата понимали максимальное расстояние по вертикали от всасывающего зонта до точки, в которой частица улавливается; набегающий на местный вытяжной зонт пылевоздушный поток описан в статье [15]. Построен ряд предельных траекторий пылевых частиц для разных чисел Стокса и скорости набегающего потока. Исследовано влияние угла наклона полки зонта и его длины на коэффициент аспирации. Однако полученных результатов недостаточно для представления о влиянии длины и угла наклона полки зонта при разных скоростях набегающего потока на эффективность аспирации пыли всасывающим зонтом [16].

Основная задача закрытых местных отсосов (укрытий) — снижение концентрации на входе в вытяжное отверстие [17] и снижение пылеуноса в аспирационную сеть [6]. Часто для оценки снижения пылеуноса используется величина мак-



К. И. Логачёв
E-mail: kilogachev@mail.ru

симального диаметра пылевой частицы при прохождении в аспирационную сеть [6]. Чем меньше эта величина, тем больше осаждение пыли в аспирационном укрытии, тем меньше пылеунос и последующие затраты на очистку воздуха от пыли. Снижению пылеуноса способствует размещение в полости аспирационного укрытия механических экранов (тонких козырьков). В частности, показано [6], что снижению пылеуноса способствуют увеличение длины экрана и смещение его к приточному (загрузочному) каналу. Показано также, что применение вращающихся цилиндров и цилиндров-отсосов обеспечивает существенное снижение пылеуноса. Однако для этого необходимы значительное усложнение конструкции укрытия и повышение энергозатрат на вращение цилиндров. Использование наклонных механических экранов рассмотрено в статьях [18, 19], тонких механических экранов разных прямолинейных форм для снижения вредных подсосов воздуха в аспирационное укрытие — в статье [20]. Использование криволинейных механических экранов для снижения пылеуноса в аспирационное укрытие ранее не рассматривалось. Кроме того, ранее не рассматривалось также влияние на величину максимального диаметра пылевой частицы, уносимой в аспирационную сеть, повторного взметывания, возникающего вследствие воздушного потока, проникающего в аспирационное укрытие через щелевые неплотности вблизи конвейерной ленты.

Цель настоящей работы — численное определение влияния тонких механических экранов, расположенных в полости аспирационного укрытия, и точки вылета пылевой частицы на максимальный диаметр пылевой частицы, уносимой в аспирационный патрубок.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Конструктивно-режимные характеристики аспирационного укрытия показаны на рис. 1. Для построения поля скоростей внутри укры-

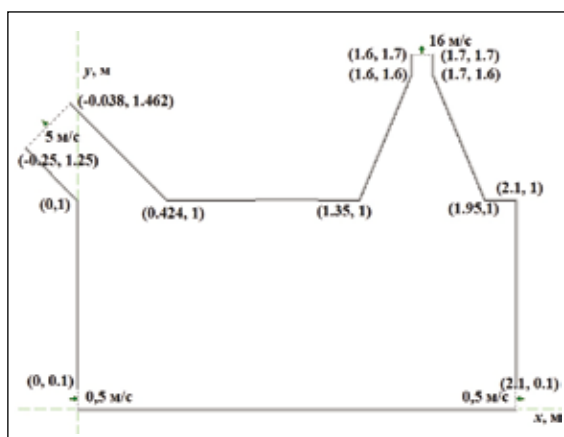


Рис. 1. Схема аспирационного укрытия

тия использовали метод граничных интегральных уравнений [6] для решения уравнения Лапласа относительно потенциала скорости.

Границу S аспирационного укрытия разбили на прямолинейные отрезки. На каждом из отрезков непрерывно размещали источники (стоки), интенсивности $q(\xi)$ которых необходимо определить. Величины $q(\xi)$ должны быть такими, чтобы сумма их воздействий на середине дискретизирующих границу отрезков соответствовала граничным условиям: скорость вдоль направления внешней нормали равна 0 на твердой границе и заданным значениям в открытых проемах. Такое суммирование эквивалентно интегрированию по границе S . При определении величин $q(\xi)$ скорость вдоль заданного направления $n\{n_1, n_2\}$ во внутренней точке (x_1, x_2) будет определяться из выражения

$$v_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int_S \frac{(x_1 - \xi_1)n_1 + (x_2 - \xi_2)n_2}{(x_1 - \xi_1)^2 + (x_2 - \xi_2)^2} q(\xi) dS(\xi), \quad (1)$$

где ξ_1, ξ_2 — граничная точка.

Для определения неизвестных величин $q(\xi)$ внутреннюю точку x устремляли к точке $x_0(x_{01}, x_{02})$ вдоль нормали к границе, направленной вне расчетной области. Тогда выражение (1) преобразуется к несобственному интегралу

$$v_n(x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_S \frac{(x_{01} - \xi_1)n_1 + (x_{02} - \xi_2)n_2}{(x_{01} - \xi_1)^2 + (x_{02} - \xi_2)^2} q(\xi) dS(\xi) \quad (2)$$

с особенностью при $x_0 = \xi$. В этом случае знаменатель подынтегрального выражения стремится к нулю, а само подынтегральное выражение — к бесконечности. Поэтому такое уравнение называется сингулярным интегральным уравнением. От этой сингулярности можно избавиться. Для этого границу интегрирования разбивают на две части. Одна часть — это полуокружность малого радиуса с лежащей на ней точкой x_0 , содержащая точку ξ , вторая часть — остальная часть границы. При устремлении радиуса полуокружности к нулю интеграл по ней становится равным $-0,5q(x_0)$ и уравнение (2) преобразуется к следующему виду:

$$v_n(x_0) = -\frac{1}{2} q(x_0) + \frac{1}{2\pi} \int_S \frac{(x_{01} - \xi_1)n_1 + (x_{02} - \xi_2)n_2}{(x_{01} - \xi_1)^2 + (x_{02} - \xi_2)^2} q(\xi) dS(\xi), \quad (3)$$

где из интеграла исключена точка $x_0 = \xi$, что учтено в первом слагаемом.

Выражение (3) является граничным интегральным уравнением, которое классифицируется как интегральное уравнение Фредгольма 2-го рода. Для его решения применяют численный метод; аналитического решения для сложных областей нет. С учетом разбиения границы области на прямолинейные отрезки и записи его для середины x_0^p каждого из отрезков дискретный аналог уравнения (3) примет вид

$$-\frac{1}{2}q(x_0^p) + \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1, k \neq p}^N q(\xi^k) \int_{\Delta S^k} \frac{(x_{01}^p - \xi_1^k)n_1 + (x_{02}^p - \xi_2^k)n_2}{(x_{01}^p - \xi_1^k)^2 + (x_{02}^p - \xi_2^k)^2} dS(\xi^k) = v_n(x_0^p), \quad p = 1, 2, K, N, \quad (4)$$

где (ξ_1^k, ξ_2^k) — произвольная точка, лежащая на отрезке ΔS^k ; N — количество отрезков.

После решения системы линейных алгебраических уравнений, полученных из уравнения (4) путем изменения номера p отрезка от 1 до N , и определения неизвестных величин $q(\xi^1), q(\xi^2), \dots, q(\xi^N)$, скорость вдоль заданного направления $l(l_1, l_2)$ во внутренней точке (x_1, x_2) определяли из выражения

$$v_1(x) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^N q(\xi^k) \int_{\Delta S^k} \frac{(x_1 - \xi_1^k)l_1 + (x_2 - \xi_2^k)l_2}{(x_1 - \xi_1^k)^2 + (x_2 - \xi_2^k)^2} dS(\xi^k). \quad (5)$$

Для построения траекторий пылевых частиц использовали уравнение их движения [6]:

$$\frac{1}{6} \rho_{\text{ч}} \pi d_e^3 v_{\text{ч}}'(t) = -\psi |v_{\text{ч}} - v_{\text{в}}| (v_{\text{ч}} - v_{\text{в}}) \rho_{\text{в}} \chi S_m / 2 + \frac{1}{6} \rho_{\text{ч}} \pi d_e^3 g, \quad (6)$$

где $\rho_{\text{ч}}$ и $\rho_{\text{в}}$ — плотность частицы и воздуха со скоростями $v_{\text{ч}}$ и $v_{\text{в}}$; d_e — эквивалентный диаметр пыли с коэффициентом формы χ ; g — ускорение свободного падения; S_m — площадь миделевого сечения, $S_m = \pi d_e^2 / 4$; ψ — коэффициент сопротивления воздуха, определяемый по формуле

$$\psi = \begin{cases} \frac{24}{\text{Re}} & \text{при } \text{Re} < 1; \\ \frac{24(1 + \sqrt[3]{\text{Re}^2/6})}{\text{Re}} & \text{при } 1 \leq \text{Re} \leq 1000; \\ \frac{24\sqrt{(1 + 0,065\sqrt[3]{\text{Re}^2/6})^3}}{\text{Re}} & \text{при } \text{Re} > 1000, \end{cases} \quad (7)$$

где $\text{Re} = \frac{\rho_{\text{в}} |v_{\text{ч}} - v_{\text{в}}| d_e}{\mu}$; μ — динамическая вязкость воздуха.

Учитывали столкновение частиц пыли с твердыми участками границы. Нормальную и тангенциальную относительно границы составляющие скорости вычисляли по формулам

$$v_{2n} = -kv_{1n}, \quad v_{2\tau} = v_{1\tau} + \eta f(1 + k)v_{1n}, \quad (8)$$

где индекс 1 относится к скоростям до столкновения, индекс 2 — после столкновения; f — коэффициент трения скольжения; k — коэффициент восстановления при ударе; $\eta = -\frac{2v_{1\tau}}{7f(1+k)v_{1n}}$, при условии $-\frac{2v_{1\tau}}{7f(1+k)v_{1n}} < 1$ и $\eta = 1$ в другом случае.

Уравнение (7) сводили к системе обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, которые решали методом Рунге — Кутты:

$$\begin{cases} \frac{dv_{\text{чх}}}{dt} = -\frac{3\psi\rho_{\text{в}}\chi}{4d_e\rho_{\text{ч}}} |v_{\text{чх}} - v_{\text{вх}}| (v_{\text{чх}} - v_{\text{вх}}), & \frac{dx}{dt} = v_{\text{чх}}; \\ \frac{dv_{\text{чы}}}{dt} = -g - \frac{3\psi\rho_{\text{в}}\chi}{4d_e\rho_{\text{ч}}} |v_{\text{чы}} - v_{\text{вы}}| (v_{\text{чы}} - v_{\text{вы}}), & \frac{dy}{dt} = v_{\text{чы}}. \end{cases} \quad (9)$$

Вычислительные эксперименты проводили в компьютерной программе, разработанной на основе описанной вычислительной процедуры. Использовали следующие параметры частиц и воздуха: $\rho_{\text{ч}} = 3500 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{\text{в}} = 1,205 \text{ кг/м}^3$; $f = 0,5$; $k = 0,5$; $\chi = 1$; $\mu = 0,0000178 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Количество граничных отрезков от 5000 до 13000.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расширение всасывающего канала не влияет на величину максимального диаметра частицы, уносимой в аспирационную сеть (рис. 2). При установке во всасывающий канал различных вставок максимальный диаметр не изменяется (рис. 3).

При установке механического экрана большего размера величина максимального диаметра значительно снижается (рис. 4). В работе [6], например, начальная точка вылета пылевой частицы располагалась в крайней точке приточного канала, максимально приближенной к всасывающему каналу. Полагалось, что эта точка наиболее благоприятна для улавливания пыли. Именно из этой точки вылетают наибольшие частицы, улавливаемые всасывающим каналом; в данном случае это крайняя правая точка приточного канала. Здесь максимальный диаметр снижается от 120 до 40 мкм при возрастании длины механического экрана (рис. 5, кривая 1). Однако при увеличении длины экрана до максимально возможной (не препятствующей проходу конвейерной ленты с перегружаемым материалом) существует точка вылета в том же приточном отверстии, где максимальный диаметр выше и равен 42 мкм (рис. 5, кривая 2). Если учесть повторное взметывание пыли, которое может наблюдаться вследствие поступления воздушного потока через неплотность, то диаметр частицы, поступающей через нее, оказывается больше, чем из приточного отверстия (рис. 5, кривая 3) при определенных высотах экрана. Это обстоятельство необходимо учитывать при определении максимального диаметра пылевой частицы.

При смещении вертикального экрана высотой 0,9 м от всасывающего канала максимальный диаметр пылевых частиц для всех рассматриваемых точек вылета снижается (рис. 6, 7).

При установке криволинейного экрана (рис. 8, а) по дуге окружности с радиусом, при-

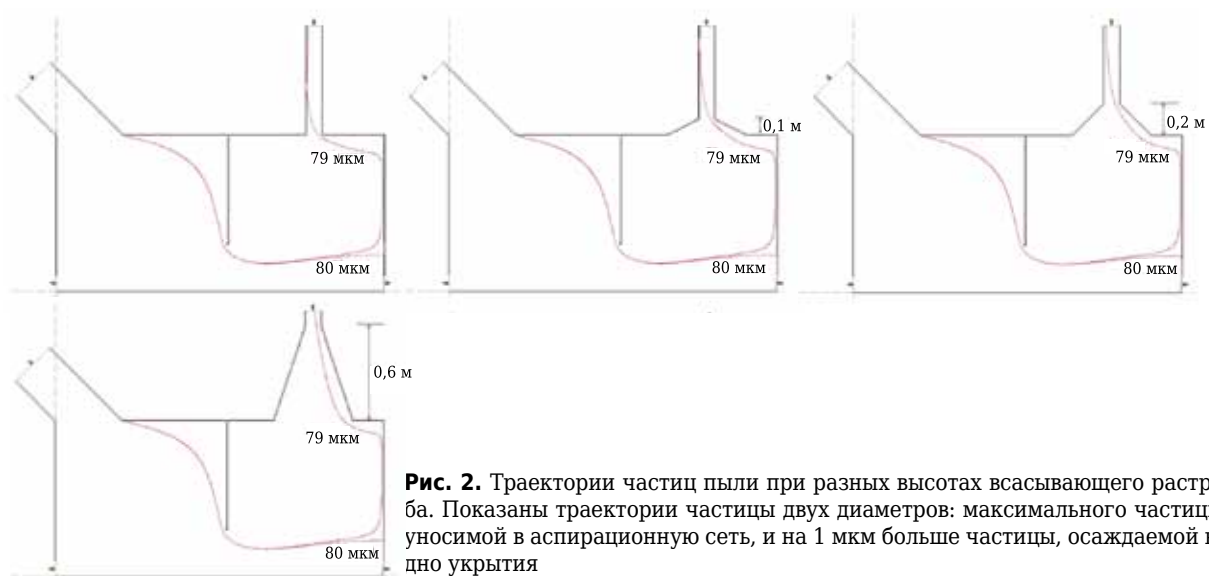


Рис. 2. Траектории частиц пыли при разных высотах всасывающего раструба. Показаны траектории частицы двух диаметров: максимального частицы, уносимой в аспирационную сеть, и на 1 мкм больше частицы, осаждаемой на дно укрытия

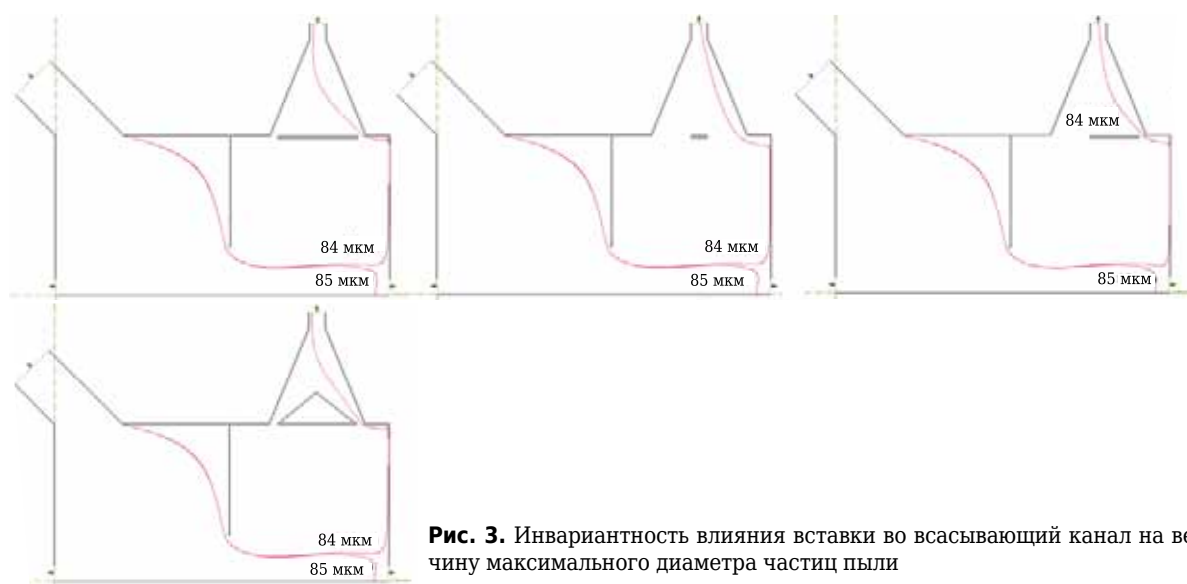
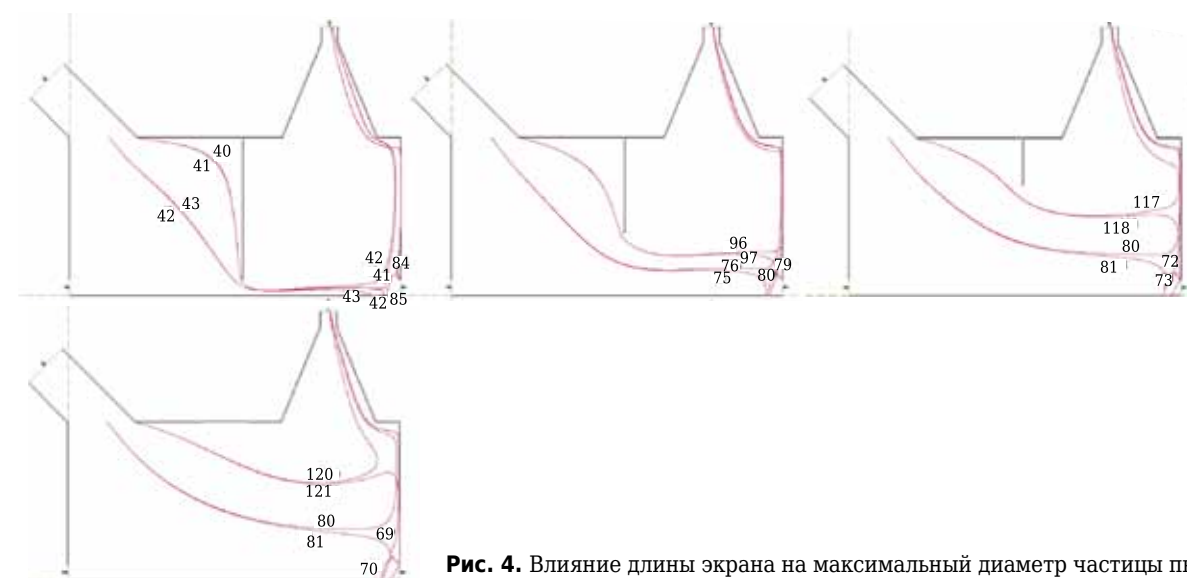


Рис. 3. Инвариантность влияния вставки во всасывающий канал на величину максимального диаметра частиц пыли



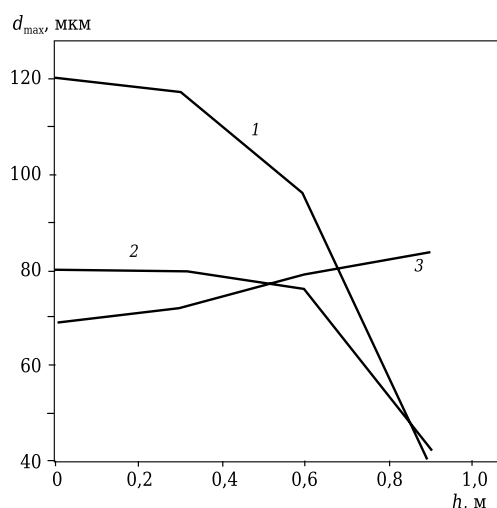


Рис. 5. Изменение максимального диаметра $d_{\max}$ пылевой частицы в зависимости от высоты механического экрана h : 1 — точка вылета (0.424,1); 2 — точка вылета (0.25,1); 3 — точка вылета (2.095.0.1)

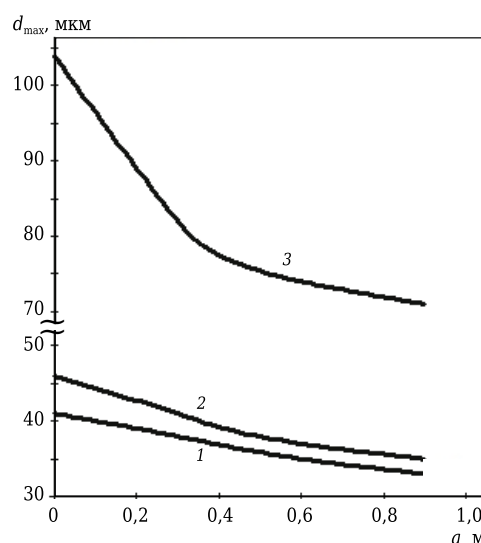


Рис. 7. Изменение $d_{\max}$ в зависимости от удаления a от всасывающего отверстия

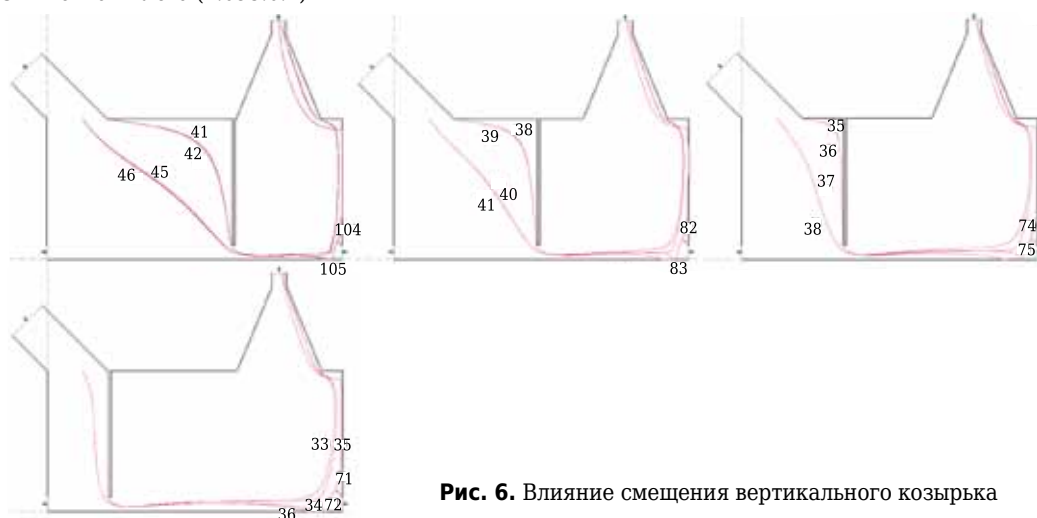


Рис. 6. Влияние смещения вертикального козырька

мерно равным расстоянию между краями приточного и всасывающего каналов, максимальный диаметр пылевых частиц, поступающих в укрытие из приточного канала, снижается до менее 30 мкм. Это связано с тем, что форми-

руется поле скоростей, способствующее тому, чтобы в конце козырька полет пылевой частицы осуществлялся в противоположную сторону от всасывающего канала. Однако остается высоким максимальный диаметр частицы, по-

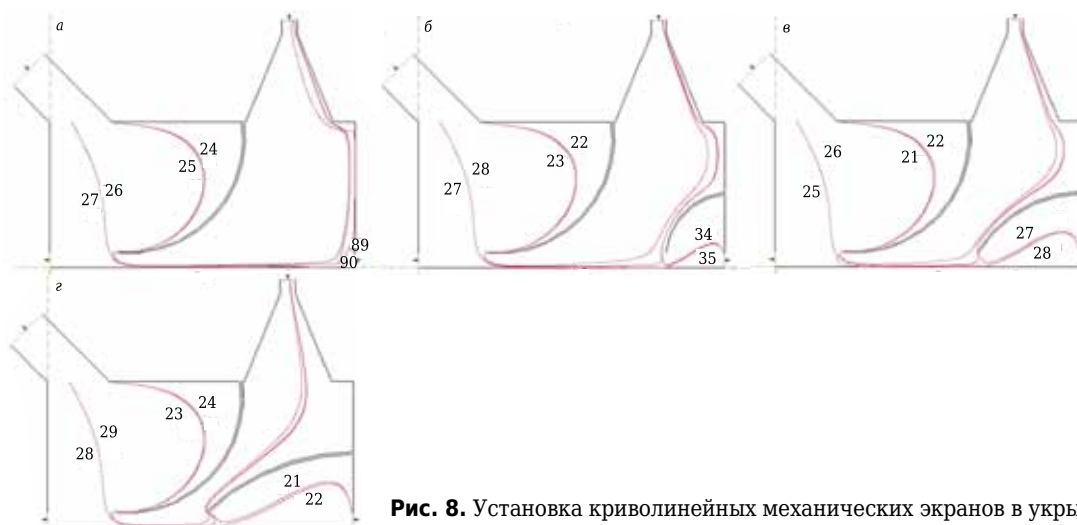


Рис. 8. Установка криволинейных механических экранов в укрытии

ступающей из неплотности. Его также можно снизить за счет использования криволинейного козырька. Наиболее оптимальная конфигурация показана на рис. 8, в. В этом случае максимальный диаметр равен 27 мкм, что ниже диаметра аспирационного укрытия без механических экранов более чем в 4,4 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи численного решения интегрального аналога уравнения Лапласа для потенциалов скоростей и интегрирования дифференциального уравнения динамики пылевых частиц определен максимальный диаметр пылевых частиц, улавливаемых аспирационным патрубком укрытия при различных конструктивных схемах расположения механических экранов в аспирационном укрытии. Максимальный диаметр пылевых частиц не зависит от формы всасывающего раструба, примыкающего к аспирационному укрытию. Не изменяют эту величину различного рода вставки во всасывающий канал. При определении максимального диаметра следует учитывать точку вылета пылевой частицы, расположенную не только в приточном (загружаемом сыпучим материалом) канале, но и в неплотности, ближайшей к аспирационному каналу. Уточнены зависимости максимального диаметра пылевых частиц от длины и расположения вертикальных ме-

ханических экранов, закрепленных к потолку укрытия. При смещении вертикального экрана от вытяжного канала к приточному максимальный диаметр пылевой частицы снижается. При увеличении длины вертикального экрана до величины не менее 0,7 высоты укрытия частица максимального диаметра образуется в ближайшей к всасывающему каналу щелевой неплотности. Использование криволинейных механических экранов позволяет снизить максимальный диаметр частиц более чем в 4,4 раза по сравнению с таковым в аспирационном укрытии без экранов. Рекомендуется использовать два механических экрана: первый — вогнутый, начинающийся в крайней точке всасывающего раструба, ближайшей к приточному каналу, перпендикулярно верхней стенке укрытия и заканчивающийся параллельно конвейерной ленте вблизи движущегося на ней сыпучего материала; второй — выпуклый, начинающийся вблизи середины боковой стенки укрытия с неплотностью, ближайшей к аспирационному патрубку, параллельно ленте и заканчивающейся перпендикулярно к ней вблизи сыпучего материала в зоне вертикальной проекции крайней точки раструба, ближайшей к приточному каналу.

* * *

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект 18-79-10025).

Библиографический список

1. **Huang, Y.** Reduced-scale experimental investigation on ventilation performance of a local exhaust hood in an industrial plant / Y. Huang, Y. Wang, L. Liu [et al.] // Build. Environ. — 2015. — Vol. 85. — P. 94–103.
2. **Huang, Y.** Performance of constant exhaust ventilation for removal of transient high-temperature contaminated airflows and ventilation-performance comparison between two local exhaust hoods / Y. Huang, Y. Wang, L. Liu [et al.] // Energ. and Buildings. — 2017. — Vol. 154. — P. 207–216.
3. **Jeong, S. H.** A study on the improvement of ventilation rate using air-flow inducing local exhaust ventilation system / S. H. Jeong, H. M. Kwon, S. J. Ahn, J. H. Yang // J. Asian Architect. Build. — 2016. — Vol. 15, № 1. — P. 119–126. DOI: <http://doi.org/10.3130/jaabe.15.119>.
4. **Flynn, M. R.** Local exhaust ventilation for the control of welding fumes in the construction industry — a literature review / M. R. Flynn // Ann. Occup. Hyg. — 2012. — Vol. 56, № 7. — P. 764–776. DOI: 10.1093/annhyg/mes018.
5. **Vekteris, V.** Investigation of the efficiency of the lateral exhaust hood enhanced by aeroacoustic air flow / V. Vekteris, I. Tetsman, V. Mokshin // Process Saf. Environ. Prot. — 2017. — Vol. 109. — P. 224–232.
6. **Logachev, I. N.** Local exhaust ventilation: aerodynamic processes and calculations of dust emissions / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova. — Boca Raton : CRC Press, 2015. — 576 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/b18488-2>.

7. **Logachev, I. N.** Industrial air quality and ventilation: controlling dust emissions / I. N. Logachev, K. I. Logachev. — Boca Raton : CRC Press, 2017. — 414 p. DOI:10.1201/b16549.
8. **Reif, R. H.** Poor design of local exhaust hood leads to radioactive release in the work area / R. H. Reif, R. S. Houck // Health Phys. — 2000. — Vol. 78, № 2. — P. 222–225. DOI: 10.1097/00004032-200002000-00011.
9. **Cascetta, F.** Assessment of velocity fields in the vicinity of rectangular exhaust hood openings / F. Cascetta, F. M. Rosano // Building and Environment. — 2001. — Vol. 36. — P. 1137–1141. DOI: 10.1016/S0360-1323(00)00087-1.
10. **Huang, R. F.** Effects of flange size on dividing streamlines of exterior hoods in cross drafts / R. F. Huang, G. S. Liu, Y. K. Chen [et al.] // J. Occup. Environ. Hyg. — 2004. — № 1. — P. 283–288. DOI: 10.1080/15459620490439045.
11. **Oh, Y. K.** A study on improvement capture velocity for increasing inhalation efficiency of hood in local ventilation system / Y. K. Oh, Y. S. Kim, H. S. Yoon // Adv. Mater. Res. — 2008. — № 47–50. — P. 1039–1042. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.47-50.1039.
12. **Flynn, M. R.** On the inertial range of particles under the influence of local exhaust hoods / M. R. Flynn // Ann. Occup. Hyg. — 2003. — Vol. 47, № 2. — P. 151–156. DOI: 10.1093/annhyg/meg014.
13. **Logachev, K. I.** Modeling of air and dust flows in the range of action of a round suction funnel above

an impermeable plane. Part 1. A mathematical model and algorithm for its computer implementation / K. I. Logachev, O. A. Averkova, A. K. Logachev [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 679–683.

Логачёв, К. И. Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 1. Математическая модель и алгоритм ее компьютерной реализации / К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, А. К. Логачёв [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 12. — С. 56–60.

14. **Madsen, U.** A numerical study of dispersion and local exhaust capture of aerosols generated from a variety of sources and airflow conditions / U. Madsen, J. R. Fontaine, P. V. Nielsenc [et al.] // *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* — 1996. — Vol. 57 — P. 134–141. DOI: <https://doi.org/10.1080/15428119691015061>.

15. **Averkova, O. A.** Ventilation of aerosol thin-walled suction funnel with incoming flow. Part 1. Development of mathematical model and computational algorithm / O. A. Averkova, K. I. Logachev, M. S. Gritskevich, A. K. Logachev // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 242–246. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0088-x>.

Аверкова, О. А. Аспирация аэрозоля в тонкостенный отсос-раструб при набегающем потоке. Часть 1. Разработка математической модели и вычислительного алгоритма расчета / О. А. Аверкова, К. И. Логачёв, М. С. Грицкевич, А. К. Логачёв // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 4. — С. 60–64.

16. **Logachev, K. I.** Simulations of dust dynamics around a cone hood in updraft conditions / K. I. Logachev, A. M. Ziganshin, O. A. Averkova // *J. Occup. Environ. Hyg.* — 2018 — Vol. 15 — P. 715–731. doi:10.1080/15459624.2018.1492137.

17. **Cao, W.** The inverse optimization of exhaust hood by using intelligent algorithms and CFD simulation / W. Cao, X. You // *Powder Technol.* — 2017. — Vol. 315 — P. 282–289. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.019>.

18. **Kireev, V. M.** Designing energy-efficient aspiration hoods used for protection during reloading of moldings compounds at casting shops of machine-building enterprises / V. M. Kireev, A. B. Goltsov, V. A. Minko, I. A. Buryanov // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* — 2018. — Vol. 327. — 042050. doi:10.1088/1757-899X/327/4/042050.

19. **Киреев, В. М.** Разработка аспирационных укрытий и инженерной методики их расчета / В. М. Киреев, В. А. Минко // *Безопасность труда в промышленности.* — 2013. — № 2. — С. 42–46.

20. **Ходаков, И. В.** Численное и экспериментальное исследование отрыва потока на входе во всасывающие каналы с механическими экранами / И. В. Ходаков // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова.* — 2016. — № 3. — С. 6–12. ■

Получено 07.11.19

© О. А. Аверкова, А. Б. Гольцов,
К. И. Логачев, А. В. Минко, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



26th International Conference on
**Advanced Materials,
Nanotechnology and Engineering**

June 22-23, 2020 | Brisbane, Australia

Advanced Materials 2020



Nanomaterials 2020

33rd International Conference on
Nanomaterials and Nanotechnology

June 15-16, 2020 | London, UK

<https://nanomaterials.insightconferences.com/>

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

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

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

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

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

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

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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



Редакция

ABSTRACTS

UDC 549.657.5:622.267.7

Desiliconization of leucoxene concentrate through the vacuum silicothermic reduction

Istomina E. I., Istomin P. V., Nadutkin A. V., Grass V. E. // *New Refractories*. — 2020. — No 3. — P. 5–9.

A new approach to the processing of leucoxene concentrate through the vacuum silicothermic reduction of titanium and silicon oxides using technical silicon as a reducing agent is presented. It has been shown that the reactions occurring during the high-temperature process are accompanied by the formation of SiO gas resulting in desiliconization of the leucoxene concentrate. The highest desiliconization degree of 82 % was achieved when the content of silicon in the reactant mixture was 29 wt. %. Ill. 5. Ref. 19. Tab. 1.

Key words: leucoxene concentrate, vacuum silicothermic reduction, SiO gas, desiliconization degree.

UDC 621.928.6:519.28

Optimization of principal parameters of bulk materials separation in cascade classifiers

Barskii E. M. // *New Refractories*. — 2020. — No 3. — P. 10–13.

The analysis of principal regularities of material distribution in cascade stages has allowed us to substantiate the optimality of some important separation parameters. It is shown that the best separation effect can be achieved by feeding the initial material to the mid stage of the cascade. Here the number of stages can be limited, since the separation effect is weakened with its growth. This analysis has also demonstrated the limited nature of the velocity-based hypothesis in the theory of gravitation processes, although until now this hypothesis ranks among the central ones in this theory. Ill. 2. Ref. 2.

Key words: separation, cascade separation, efficiency, optimization, fractional extraction.

UDC 66.041.3-65:658.589

Prospects of application and possibilities of electric modular-launch furnaces with a new design of the heating system

Nizhegorodov A. I. // *New Refractories*. — 2020. — No 3. — P. 14–19.

The author has done the analysis of ways to improve the energy efficiency of electric modular-launch furnaces for firing vermiculite. The first method analyses the energy efficiency of the initial six-module furnace with heat emitters from the U-shaped nichrome and structural transformation of the furnace unit with reinstallation of the least efficient lower module in parallel with the upper, most efficient one. This forms a furnace with series-parallel pairing of modules (SPP-furnace). The second method, proposed in the previous works of the author, is based on the use of new heating systems with an upper arrangement of wire radiators with a circular cross section, mounted on thermal covers made of ceramic-vermiculite plates. Both of these methods, implemented in modified SPP furnaces, give a synergistic effect with a decrease in the specific energy consumption of firing of vermiculite concentrates in a six-module SPP furnace to 105,9 MJ/m³, and in a four-module using a «zero» non-electrified module to 63,5 MJ/m³. Ill. 4. Ref. 12. Tab. 2.

Key words: electric modular-launch furnace, six-module furnace, pendant heating system, heat energy emitters, specific energy consumption of firing.

UDC 666.974.2:666.76

Cement-free refractory castable. Part 4. Refractory castable with silica binders

Pivinskii Yu. E. // *New Refractories*. — 2020. — No 3. — P. 20–29.

The compositions, technology features and the main properties of cement-free refractory castable (CFRC) on a silica binder are considered. Castables of high-alumina and corundum compositions predominates in this group of CFRC, as well as in the Al₂O₃-SiO₂-SiC-C system. The improved thermal and thermomechanical properties of CFRC compared with the properties of LCRC are largely due to the process of mullitization due to the interaction of nanodispersed SiO₂ (silica sol and silica fume) with reactive alumina of the matrix system. The wide and effective use of CFRC on silica binders has been achieved in blast furnace production (chutes, cold and hot shotcrete of blast furnace mines) and for lining of cement production furnaces. Ill. 9. Ref. 32.

Key words: low cement refractory castable (LCRC), cement-free refractory castable (CFRC), silica sols, silica binder, mullitization, matrix system, initial and «hot» strength, castables lining.

UDC 666.3:[546.831-31+546.623-31].017

Properties of microporous composite ceramics based on zirconium and aluminum oxides

Komolikov Yu. I., Kashcheev I. D., Zemlyanov K. G., Vasilenko O. N., Pudov V. I. // *New Refractories*. — 2020. — No 3. — P. 30–33.

The processes of obtaining ceramic microporous diaphragms based on aluminum and zirconium oxides have been studied. The diaphragm test results for long-term corrosion resistance are presented. It was shown that a ceramic material based on zirconium and aluminum oxides obtained at 1350 °C with linear shrinkage of 7,5 % has an open porosity of 49 % and a flexural strength of 48 MPa. The diaphragms obtained from this material can withstand pressure up to 1.0 MPa and can work under the conditions of electrolysis of aqueous solutions of chlorides for at least 40,000 hours. Ill. 4. Ref. 5. Tab. 2.

Key words: zirconium dioxide, aluminium oxide, electrochemical reactor, ceramic porous diaphragms, open porosity.

UDC 658.567.1:664.94-16

Obtaining low-energy cement from industrial raw materials

Zhanikulov N. N., Taymasov B. T., Borisov I. N., Dauletiyarov M. S., Aitureev M. Zh., Dzhannuldaeva J. K. // *New Refractories*. — 2020. — No 3. — P. 34–40.

The results of obtaining Portland cement by low-energy technology using technogenic raw materials are presented. Coal wastes and tephritobasalt in a ratio of 1: 1 were used as the clay component, instead of scarce pyrite cinder, granular lead slags were used. The regularities of the influence of the compositions of the blends, saturation

coefficient, silicate and alumina modules, firing modes on the chemical and mineral composition and quality of clinker and cement are established. The composition of the raw mixes was calculated according to the ROCS program, the content of free CaO in the clinker was determined. The strength of experimental cement was tested after 7 and 28 days of hardening. Its physical and mechanical characteristics and structure were studied. Ill. 3. Ref. 18. Tab. 6.

Key words: low-energy cement, technogenic raw materials, clinker, clinker formation, saturation coefficient (SC), silicate module (n), alumina module (p), fuel consumption.

UDC 621.923.4:621.921.34

Efficiency of «smart segments» in peripheral and face diamond grinding of abrasive and non-abrasive brittle materials

Belyakov A. V., Tserman S. I. // New Refractories. — 2020. — No 3. — P. 41–49.

A comparative analysis of the machining of the peripheral and end parts of a diamond tool is presented. The relevance of using modular segments for face grinding is shown. The features of their design in the tool for face grinding of products from solid materials: concrete, ceramics and natural stone are considered. A conditional classification of materials during processing at face grinding operations for abrasive and non-abrasive is proposed. On the basis of modular «smart segments», a gamut of high-performance and resistant tools has been created for sequential processing from the calibration operation to fine grinding of the surface of both classes of materials. Special designs of replaceable (interchangeable) grinding elements for equipping stationary and mobile grinding installations are proposed. Ill. 12. Ref. 10. Tab. 2.

Key words: diamond tools, grinding, cutting zone, «smart segments», cutting module.

UDC 666.3:539.422

Changing the structure of the surface layer of ceramic products during operation. Part 2

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2020. — No 3. — P. 50–55.

Kinetics of structure changes of surface layer of ceramic part outside the area of contact interaction during operation was studied with using original technique. The main regularities of this process are established and the influence of defect degree of initial surface layer on the changes occurring was revealed. Ill. 3. Ref. 11.

Key words: ceramic products (CP), surface layer (SL) of ceramics, ceramic failure, contact interaction region, ceramic structural elements, stress-strain state, wear site, contact area (CA).

UDC 666.774.017:543.429.3

Investigations by the method of NGR-spectroscopy of iron oxides in acid-resistant ceramic materials based on production waste

Kairakbaev A. K., Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. // New Refractories. — 2020. — No 3. — P. 56–60.

The distribution of iron ions during firing of acid-resistant ceramic materials based on production waste was established using the Mossbauer effect. It was revealed that in samples containing an increased amount of iron oxide (17–18 %), the strength and frost resistance are higher than in samples containing 6–7 % Fe_2O_3 . The calculation of the areas of the doublets of the spectrum showed that the glandular compounds on the surface of the studied samples (where the oxidizing medium predominates) are mainly represented by hematite, and in their central part (reducing medium) — magnetite, but the acid resistance of the samples decreases. Ill. 2. Ref. 15. Tab. 3.

Key words: NGR-spectroscopy, iron oxides, the clay part of the tails of gravity of zircon-ilmenite ores (GZI), pyrite cinder, acid-resistant ceramic materials.

UDC 666.762.81.022.017:536.41:006.354

Expansion / shrinkage of bottom masses hearth during firing

Apalkova G. D. // New Refractories. — 2020. — No 3. — P. 61–64.

The actualization of the problem of shrinkage phenomena in the process of firing the bottom, contributing to the opening of joints and the formation of cracks, is shown. The modern methods and means of studying expansion / shrinkage of the bottom masses during firing are analyzed. The expansion / shrinkage of bottom masses, differing in the ratio of the carbon component (anthracite) and artificial graphite in their composition, was investigated. It has been established that shrinkage phenomena decrease in a row from anthracite mass to graphitoanthracite. Studies have shown that the difference in the scale of linear changes during structural shrinkage is quite significant — about 20 %. It was noted that the minimization of shrinkage phenomena contributing to the opening of joints and the formation of cracks is one of the factors to reduce the risk of leakage of the bottom of the cell. In this regard, it is advisable to optimize the rate of shrinkage of the bottom masses during the firing process at the stage of its structural adjustment, taking into account the conditions of their operation. Ill. 6. Ref. 13.

Key words: carbon lining materials, bottom masses, interblock seams, expansion / shrinkage of bottom masses.

UDC 622.807.1:658.589

Reduction of dust extraction from an aspiration shelter due to mechanical shielding

Averkova O. A., Goltsov A. B., Logachev K. I., Minko A. V. // New Refractories. — 2020. — No 3. — P. 65–71.

The dust dynamics in an aspiration shelter equipped with various thin mechanical screens is considered. To calculate the trajectories of dust particles, the differential equation of their motion was used, the velocity field of the air flow was calculated by the method of boundary integral equations. The influence of different mechanical screens on the maximum diameter of dust particles is determined. It is shown that when using curved mechanical screens it is possible to significantly reduce dust extraction in the suction network. Ill. 8. Ref. 20.

Key words: aspiration, local exhaust ventilation, the method of boundary integral equations, dust particles.