

НАО «Карагандинский технический университет
имени Абылкаса Сагинова»

УДК 666.76:669

На правах рукописи

СИДОРИНА ЕЛЕНА АНАТОЛЬЕВНА

**Исследование и разработка технологии получения футеровки
с высокими эксплуатационными свойствами
для металлургических агрегатов**

8D07203 – Металлургия

Диссертация на соискание степени
доктора философии PhD

Научные консультанты
доктор технических наук,
профессор
А.З. Исагулов

доктор технических наук,
профессор
Кащеев И.Д.
(Россия, кафедра ХТКиО
УрФУ имени Первого
президента Б. Н. Ельцина)

Республика Казахстан
Караганда, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	6
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	8
ВВЕДЕНИЕ	10
1 ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМА $Al_2O_3 - SiO_2$, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ	15
1.1 Природные и искусственные алюмосиликатные материалы, используемые в производстве шамотных огнеупоров.....	15
1.1.1 Природное алюмосиликатное сырьё	15
1.1.2 Природное высокоглинозёмистое сырьё.....	19
1.2 Искусственное высокоглинозёмистое сырьё	20
1.3 Технология производства алюмосиликатных огнеупоров для агрегатов, перерабатывающих фторсодержащие отходы	22
1.4 Процессы взаимодействия алюмосиликатных огнеупоров с фторсодержащими корродиентами	28
1.5 Постановка задачи исследования	32
Выводы по первому разделу	32
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
Выводы по второму разделу	45
3 ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ И ИХ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ШАМОТНЫХ ОГНЕУПОРОВ В ФУТЕРОВКЕ ВАГРАНОК	46
3.1 Химический и фазовый состав шамотных огнеупоров после эксплуатации в условиях воздействия фторсодержащих корродиентов	46
3.2 Эволюция структуры шамотного огнеупора при эксплуатации под воздействием фтористощелочных корродиентов	57
Выводы по третьему разделу	59
4 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЛОТНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ АГРЕГАТОВ, ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ	
4.1 Физико-химические и технологические исследования сырья	61
4.2 Технологические свойства исследуемого глинистого сырья	65
4.3 Разработка технологии получения плотных алюмосиликатных огнеупоров.....	69
4.3.1 Подготовка глины на связку.....	71
4.3.2 Подготовка шамота	72
4.3.3 Состав брикетов для получения шамота	72
4.3.4 Изготовление изделий	73
4.3.5 Определение оптимальной температуры обжига	73

	Выводы по четвертому разделу	75
5	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАЗРАБОТАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ШЛАКАМИ И ГАЗАМИ	77
5.1	Исследование фторсодержащих шлаков (отходов)	77
5.2	Испытания на шлакоустойчивость	79
5.3	Кинетика растворения	84
5.4	Технико-экономические показатели	92
	Выводы по пятому разделу	93
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	95
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	97
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1 ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ШАМОТНЫХ ОГНЕУПОРОВ	103
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2 АКТ О ПРОВЕДЕНИИ ОПЫТНО- ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ОСОБОПЛОТНЫХ ШАМОТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ТОО «КАЗОГНЕУПОР» В ПЛАВИЛЬНОЙ ВАГРАНОЧНОЙ ПЕЧИ ООО «ПЗГО»	122
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3 АКТ О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ	124

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей работе использовались ссылки на следующие стандарты: ГОСТ 30558-98. Глинозем металлургический. Технические условия –

Введ. 2000.06.01. – М.: Государственный комитет РФ по стандартизации и метрологии, 2002 – 7 с.

ГОСТ 3272-2002. Изделия огнеупорные алюмосиликатные для футеровки вагранок Технические условия. – Введ. 2003.07.01. – М.: Государственный комитет РФ по стандартизации и метрологии, 2004 – 11 с.

ГОСТ Р 55410–2013 (ИСО 12677:2011). Огнеупоры. Химический анализ рентгенофлуоресцентным методом. – Введ. 2014.06.01. – М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2014 – 85 с.

ASTM E794-06 (2018) «Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis» (Стандартный метод испытания для определения температур плавления и кристаллизации термическим анализом). – Введ. 2018.04.01. – М.: American Society for Testing and Materials, 2018 – 4 с.

ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – Введ. 2015.09.01. – М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2014 – 10 с.

ГОСТ 4071.1-2021. Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре. – Введ. 2022.01.01. – М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2021 – 13 с.

ГОСТ 5402.1-2000. Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45%. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве. – Введ. 2001.06.01. – М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2021 – 13 с.

ГОСТ 4069-2020. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения огнеупорности. – Введ. 2021.03.01. – М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2021 – 18 с.

ГОСТ 21216-2014. Сырьё глинистое. Методы испытаний. – Введ. 2015.07.01. – М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2015 – 43 с.

ГОСТ 3594.6-93. Глины формовочные огнеупорные. Метод определения предела прочности при сжатии в сухом состоянии. – Введ. 1995.01.01. – М.: Государственный комитет РФ по стандартизации и метрологии, 1994 – 6 с. DIN CEN/TS 15418:2006-09. «Methods of test for dense refractory products – Guidelines for testing the corrosion of refractories caused by liquids» (Огнеупоры. Методы испытания плотности. Руководства для испытания коррозии огнеупоров под воздействием жидкостей). – Введ. 2009.05.07. – Берлин: Deutsches Institut für Normung, 2006 – 19 с.

ГОСТ-2211–2020. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения истинной плотности. – Введ. 2021.03.01. – М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2020 – 14 с.

ГОСТ 390-2018. Изделия огнеупорные шамотные. Технические условия. – Введ. 2019.04.01. – М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2018 – 12 с.

ГОСТ 24704-2015. Изделия огнеупорные корундовые и высокоглинозёмистые. Технические условия. – Введ. 2016.04.01. – М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2015 – 11 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Футеровка - Огнеупорная конструкция из огнеупорных материалов, выполненная внутри металлического кожуха. Предназначена для теплоизоляции высокотемпературной зоны теплового агрегата и защиты поверхностей от возможных механических, термических, физических и химических повреждений.

Корродиент – вещество (твёрдое, жидкое или газообразное), воздействующее на огнеупор в процессе службы и вызывающее его разрушение.

Огнеупор – неметаллический материал, способный выдерживать механические, химические, абразивные и иные виды нагрузок при температуре не менее 1580 °С, используемый в агрегатах и устройствах для защиты от воздействия тепловой энергии и газовых, жидких, твердых агрессивных реагентов.

Огнеупорность – способность огнеупора или огнеупорного сырья противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур

Алюмосиликатные огнеупоры – огнеупоры, состоящие преимущественно из Al_2O_3 и SiO_2 . Алюмосиликатные огнеупоры подразделяют на полукислые (14-28 % Al_2O_3), шамотные (28-45 %), высокоглиноземистые (49-95 %).

Огнеупорная глина – горная порода с огнеупорностью выше 1580 °С, состоящая из частиц глинистых минералов (каолинита, галлуазита, иллита или монтмориллонита) с примесью кварца, карбонатов, железосодержащих соединений и остатков органических соединений.

Каолин – горная порода преимущественно белого цвета, состоящая из минерала каолинита, иногда с примесью кварцевого песка.

Шамот – синтетический продукт на основе огнеупорной глины, каолина, обожжённый до потери пластичности, удаления химически связанной воды и доведённый до заданной степени спекания.

Термограмма – набор кривых, показывающих тепловые эффекты, связанные с изменением состава и структуры нагреваемого вещества при проведении дифференциальной сканирующей калориметрии.

Рентгенограмма – зафиксированная картина дифракции монохромного рентгеновского излучения с заданной длиной волны на кристаллической структуре анализируемого вещества, однозначно характеризующая его кристаллическое строение.

Микроструктура огнеупора – форма, вид и количественное соотношение кристаллической, стеклообразной фаз и пор, степень и характер их распределения в материале.

Стеклофаза – рентгеноаморфная изотропная масса, связывающая кристаллическую фазу огнеупора, с температурой начала размягчения ниже температуры плавления кристаллической фазы.

Вагранка – пламенная печь шахтного типа (вертикальная), служащая для получения расплава (чугуна, стекломассы или др.).

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие обозначения и сокращения:

ВВП	валовый внутренний продукт
РК	Республика Казахстан
РФ	Российская федерация
АО	акционерное общество
$\Delta m_{\text{прк}}$	потери массы при прокаливании
SiO_2	оксид кремния
Al_2O_3	оксид алюминия
TiO_2	оксид титана
Fe_2O_3	оксид железа (III)
FeO	оксид железа (II)
RO	оксиды щелочноземельных металлов (R = Ca, Mg, Ba)
R_2O	оксиды щелочных металлов (R = Li, Na, K, Cs)
B_2O_3	оксид бора
H_2O	вода
Cr_2O_3	оксид хрома
СУБР	североуральский бокситовый рудник
Na_2O	оксид натрия
K_2O	оксид калия
CaO	оксид кальция
ЧШГ	чугун с шаровидным графитом
ТОО	товарищество с ограниченной ответственностью
ШБ	шамотные изделия марки Б
C	углерод
NaF	фторид натрия
Na_3AlF_6	криолит
Na_2CO_3	карбонат натрия
CaF_2	флюорит (фторид кальция)
AlF_3	фтористый алюминий
ДСК	дифференциальный сканирующий калориметр
ДТА	дифференциальный термический анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
JCPDS	Joint committee on power diffraction standards (Объединённый комитет по химическому анализу с использованием порошковых дифракционных методов)
RIR	Reference Intensity Ratio (Коэффициент опорной Интенсивности)
$P_{\text{откр}}$	открытая пористость
$P_{\text{общ}}$	общая (истинная) пористость
V	водопоглощение
$\rho_{\text{каж}}$	кажущаяся плотность

$\rho_{\text{ж}}$	плотность жидкости
$\rho_{\text{нас}}$	насыпная плотность
ΔL	дополнительное изменение линейных размеров
$K_{\text{ч}}$	коэффициент чувствительности глин к сушке
ΔG	энергия Гиббса
$\sigma_{\text{сж}}$	предел прочности при сжатии

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей металлургического и энергетического комплексов Республики Казахстан является повышение конкурентоспособности продукции и производств, при максимально возможном сочетании интересов Республики, её регионов и конкретных акционерных обществ.

Среди основных обрабатывающих отраслей РК важное место занимает металлургия (43,7 % ВВП) и машиностроение (12,3 % ВВП) [1], при этом металлургический и машиностроительный комплекс остаётся по-прежнему энерго- и ресурсоёмким, где используется не менее 15 % первичного топлива, 35 % электроэнергии, 40 % ископаемых сырьевых ресурсов. Снижение расходов за счёт вовлечение в производство вторичных ресурсов, утилизация отходов - наиболее актуальные задачи развития промышленности Республики Казахстан.

В настоящее время стоимость кокса колеблется около 650-700 \$/тн. на станции отгрузки [2], а стоимость антрацита – на уровне 412-418 \$/тн. на станции отгрузки [3]. Замена кокса более дешевым топливом позволит повысить технико-экономические показатели работы вагранок. Всё большее распространение в качестве топлива получают антрацит и тощие угли, а также техногенные углесодержащие материалы, которые невозможно использовать в плавильных агрегатах другого типа.

Также следует учитывать, что расширение использования вторичного сырья, в том числе углеродсодержащего, является важным фактором эффективности всей металлургической промышленности Республики Казахстан [4-8]. С другой стороны, на АО «Казахстанский электролизный завод» (КЭЗ), входящий в состав ENRC (Eurasian Natural Resources Corporation) (г. Павлодар) ежегодно образуется до 1500 т отходов углеродистой огнеупорной футеровки и до 25 000 т огарков обожжённых анодов [9, с. 18-21] с минимальным содержанием углерода от 85 мас. % загрязненных вредными веществами от криолит-глиноземного расплава. Наличие в отходах щелочных катионов (Na^+ , K^+) и фтора не позволяет складировать их на шламовых полях во избежание негативного влияния на окружающую среду. Наиболее простым и эффективным способом утилизации таких отходов является использование их в качестве топлива взамен дорогого и дефицитного кокса в металлургической промышленности, где фтористые и щелочные соли помогут также разжижать металлургический шлак, экономя ещё и на использовании флюоритовых модификаторов шлака [10-15].

В то же время присутствие в составе плавильной шихты щелочных катионов и аниона фтора существенно осложняет условия службы алюмосиликатной футеровки тепловых агрегатов металлургии или энергетики.

Применение углеродистых фторсодержащих отходов в металлургии и энергетике будет способствовать повышению конкурентоспособности продукции и производств, при максимально возможном сочетании интересов Республики Казахстан, её регионов и конкретных акционерных обществ, но может столкнуться с проблемой снижения стойкости футеровки тепловых

агрегатов при воздействии фторсодержащих агентов.

Анализ механизмов разрушения алюмосиликатных огнеупоров фторсодержащими корродиентами и разработка состава и технологии производства огнеупоров с повышенной стойкостью к фторсодержащим расплавам и газам позволит отечественной промышленности повысить эффективность производства.

До настоящего времени алюмосиликатные огнеупоры с повышенной стойкостью к фторсодержащим корродиентам не разрабатывались, но накопленный практический опыт и проведенные теоретические и практические исследования позволили с новых позиций подойти к решению этой проблемы.

Актуальность темы. Актуальность работы определяется объективно возникшей необходимостью вовлечения образующихся в производстве первичного алюминия углеродных фторсодержащих отходов в металлургическое и энергетическое производства в качестве дешевых энергоресурсов и восстановителей.

Например, с АО «Казахстанский электролизный завод» (г. Павлодар) ежегодно удаляется до 1500 т отходов углеродистой огнеупорной футеровки электролизёров и до 25 000 т огарков обожжённых анодов с содержанием углерода не менее 85 мас. %, пропитанных компонентами криолит-глиноземного расплава. Содержание в отходах значительных количеств щелочных катионов (Na^+ , K^+), а также чрезвычайно вредного F^- и S^{2-} не позволяет просто складировать их на шламовых полях и требует постоянных затрат на специальные условия хранения. Предложен простой и эффективный способ переработки таких отходов как их применение в металлургической промышленности в качестве комплексного компонента шихты: одновременно и топлива взамен дорогого и дефицитного кокса, и разжижителя металлургического шлака, когда щелочные и фтористые соли заменяют флюоритовые модификаторы шлака.

Переработка щелоче- и фторсодержащих углеродистых отходов в металлургии и энергетике вместо дорогого хранения, будет способствовать повышению конкурентоспособности продукции и производств Республики Казахстан, её регионов и конкретных акционерных обществ. Основным препятствием такой переработки является проблема снижения стойкости футеровки тепловых агрегатов при воздействии на нее щелоче- и фторсодержащих агентов, выделяющихся из таких отходов в процессе переработки.

Для разработки огнеупорных материалов и изделий, обладающих повышенной стойкостью к щелоче- и фторсодержащим расплавам и газам, позволяющих обеспечить оптимальную стойкость тепловых агрегатов металлургии и энергетики при переработке вышеуказанных отходов, необходимо изучить механизмы разрушения алюмосиликатных огнеупоров щелоче- и фторсодержащими.

Хотя, до настоящего времени алюмосиликатные огнеупоры с повышенной стойкостью к щелоче- и фторсодержащим корродиентам не производились и не разрабатывались, но проведённые теоретические и практические исследования

позволили с новых позиций подойти к решению этой проблемы.

Предмет исследования – алюмосиликатные огнеупоры, применяемые для футеровки тепловых агрегатов, устойчивые к воздействию фторсодержащих шлаков и газовой фазы.

Объектом исследования является технология получения высокоплотных химически стойких алюмосиликатных огнеупоров, предназначенных для футеровки тепловых агрегатов при воздействии на них фторсодержащих корродиентов.

Цель работы – анализ механизмов разрушения алюмосиликатных огнеупоров фторсодержащими реагентами (шлаками, газами) и разработка состава и технологии производства алюмосиликатных огнеупоров, стойких к фторсодержащим реагентам.

Для достижения поставленной цели намечалось решение следующих задач:

1. Проведение комплексных исследований механизмов и кинетики разрушения алюмосиликатных огнеупоров фторсодержащими корродиентами металлургического производства.

2. Исследование физико-химических и технологических свойств алюмосиликатного огнеупорного сырья Республики Казахстан;

3. Разработка состава и технологии производства алюмосиликатных огнеупоров повышенной плотности на основе минерального сырья Республики Казахстан, для тепловых агрегатов, перерабатывающих фторсодержащие углеродистые материалы.

4. Выпустить и испытать опытно-промышленную партию алюмосиликатных огнеупоров, стойких к воздействию фторсодержащих корродиентов.

Научная новизна. В работе впервые:

- определена зависимость характера протекания физико-химических процессов (синтез муллита и инверсия кварца) при воздействии фторсодержащих агентов в интервале температур 450-1350 °С от минерального состава алюмосиликатного сырья;

- экспериментально установлено, влияние количества фтора на стойкость алюмосиликатного огнеупора определяется его количеством, малые добавки – как минерализатор, при больших – как плавень, через реологические и реакционные свойства силикатного расплава;

- разработана новая технология производства особо плотных алюмосиликатных огнеупоров с повышенной химической стойкостью;

- установлено, что повышение химической стойкости сверхплотных алюмосиликатных огнеупоров против фтор- и щелочесодержащих реагентов (расплавов и газовой фазы) обусловлено как снижением поверхности взаимодействия реагента на огнеупор, так и процессами вторичного муллитообразования на контактной границе.

Практическая ценность работы. Установлена возможность комплексного использования сырья Республики Казахстан для получения особо плотных алюмосиликатных огнеупоров с повышенной химической и термической стойкостью к фтор- и щелочесодержащим реагентам тепловых процессов.

Разработаны составы и технология производства особоплотных алюмосиликатных огнеупорных изделий, имеющих повышенную стойкость к фторсодержащим корродиентам, для использования в металлургических и энергетических тепловых агрегатах при использовании в качестве топлива фторсодержащих отходов алюминиевого производства. Результаты работы внедрены на ТОО «Мэйкер» Карагандинском литейно-машиностроительном заводе.

Полученные на основании проведенных научных и технологических исследований алюмосиликатные огнеупорные изделия могут производиться на ТОО «Казогнеупор», г. Рудный или любом другом производстве алюмосиликатных огнеупорных изделий и использованы на отечественных металлургических предприятиях и тепловых ТЭЦ при использовании в качестве топлива и восстановителя фторсодержащих углеродистых отходов алюминиевого производства.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы использовались следующие методы: химический рентгенофлюорисцентный анализ, рентгенофазовый анализ, дифференциально – термический анализ с масс-спектроскопией отходящих газов, метод определения огнеупорности, метод определения температуры начала деформации под нагрузкой, оптическая и электронная микроскопия, методы определения керамических и механических свойств (водопоглощение, открытая пористость, кажущая плотность, истинная плотность, предел прочности при сжатии), метод определения остаточных изменений размеров при нагреве, метод определения спекаемости, метод определения пластичности глин, лазерный седиментационный метод определения гранулометрического состава, метод определения связующей способности глин и каолинов, метод определения чувствительности глин к сушке, метод определения шлакоустойчивости.

Положения, выносимые на защиту:

- механизм разрушения алюмосиликатных огнеупоров под действием фтор- и щелочесодержащих корродиентов металлургического производства;
- состав шихты и технология производства особо плотных алюмосиликатных огнеупоров из сырьевых материалов Республики Казахстан;
- результаты исследования процессов и кинетики взаимодействия разработанных огнеупоров с фторсодержащими шлаками.

Место проведения научно-исследовательской работы. Работа выполнялась на кафедре «Металлургия и новые материалы» Карагандинского технического университета имени Абылкаса Сагинова и в лаборатории кафедры «Химической технологии керамики и огнеупоров» Института новых материалов и технологий Уральского Федерального университета им. Первого Президента России Б.Н.Ельцина.

Личный вклад докторанта в написание диссертации

Автор участвовал в определении цели работы и постановке задач исследования, а также в написании статей и тезисов докладов. Лично автором получена основная часть научных и практических результатов работы, определяющие как научную новизну, так и практическую ценность работы в

целом. Автор выполнил весь комплекс прикладных работ по исследованию механизма разрушения в фторсодержащих корродиентах, сырьевых материалов, разработке составов и технологии производства и исследованию свойств особо плотных алюмосиликатных огнеупорных изделий.

Апробация работы. Основные научные результаты диссертационной работы отражены в 10 публикациях:

- 1 статья в журнале, входящих в базу Scopus («CIS Iron and Steel Review» (Russia) – процентиль 62;

- 3 статьи в журнале, входящих в базу Scopus «Refractories and Industrial Ceramics» (Russia) – процентиль 19;

- 3 статьи в журналах рекомендованных КОКНВО МНВО РК: («Труды Университета, № 3(88) (Караганда, Казахстан), «КИМС», № 325 (2), № 335 (4) (Алматы, Казахстан);

Основные результаты доложены на 3 международных конференциях:

- 1 тезис доклада на конференции молодых ученых, Техноген 2021 «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», (Екатеринбург, РФ);

- 1 тезис доклада на научной конференции «АКТУАЛЬНЫЕ ВЫЗОВЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ», (Переяслав);

- 1 тезис доклада на Международной конференции «Огнеупорщиков и металлургов», (Россия, Москва).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, основной части из 5 глав, заключения и приложений. Объем диссертации составляет 126 страницы текста, работа содержит 56 рисунков, 36 таблиц, список использованных источников, включающий 83 наименований.

1 ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМА $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ

1.1 Природные и искусственные алюмосиликатные материалы, используемые в производстве шамотных огнеупоров

Сырьём для производства муллитсодержащих огнеупоров могут являться [16, 17, с. 4 – 344]: глины и каолины, природное высокоглиноземистое сырьё (бокситы, алюмосиликаты) и синтетические материалы (технический глинозём, табулярный глинозём, плавленный корунд, реактивный глинозём).

1.1.1 Природное алюмосиликатное сырьё

Огнеупорные глины – пороодообразующие минералы, образуются в природе в результате разрушения силикатных горных пород. Изверженные горные породы (гранит, гнейс) под влиянием солнца, ветра, воды и резких колебаний температуры медленно разрушаются. Частицы разрушенных горных пород или остаются на месте, или уносятся потоками воды, образуя залежи глины или каолинов [16, с. 4 – 344].

Месторождение глин обычно образуют линзы и пласты небольшой мощности, расположенные среди песчано-глинистых пород, постепенно переходящих в пески и гравий. По составу глины являются полиминеральными породами, в которых наиболее существенную роль играют каолинит, кварц, слюда и гидрослюды, карбонаты кальция и железа и органические соединения. Огнеупорные глины весьма разнообразны по гранулометрическому составу. Пластические свойства глины обеспечиваются содержанием тонких ($< 0,001$ мм) частиц. Эта фракция и является собственно глинистым веществом, содержание которого в пластичных глинах достигает 60-80 %, а в тощих глинах содержание указанных частиц уменьшается в результате увеличения средних (0,01-0,001 мм) или грубых ($> 0,01$ мм) фракций.

По минеральному составу огнеупорные глины подразделяют на каолинитовые, монотермитовые и гидраргиллитовые, основным слагающим минералом которых является каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монотермит ($0,2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{aq}$) и гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$. В формуле монотермита под R_2O понимают оксиды щелочных металлов. Наиболее распространёнными глинами являются каолинитовые, редко встречаются гидраргиллитовые.

На местах добычи огнеупорных глин обычно существуют свои технические условия на глины, в которых находят отражение особенности отдельных разновидностей глин данного месторождения. Общую оценку глин обычно делают по сумме $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, содержанию Fe_2O_3 , огнеупорности и потерям массы при прокаливании.

В России сырьём для производства алюмосиликатных огнеупоров служат

глины месторождений: Боровичского (Новгородская обл.), Латненского (г. Семилуки), Суворовского (Тульская обл.), Часов-Ярского (Украина), Белкинского, Троицко-Байновского, Нижне-Увельского (Урал), Мойского, Трошковского (Иркутская обл.).

Республика Казахстан обладает значительным количеством месторождений огнеупорного алюмосиликатного сырья: глин, каолинов, и бокситов.

Крупные месторождения высококачественных огнеупорных глин – Аркалыкское [18], Уштобинское [19], Верхнеошутское, Краснооктябрьское [20, с. 4 – 207] с общим запасом свыше 100 млн. т. расположены в Амангельдинском районе совместно с бокситами. Эти бокситоподобные некондиционные для глинозёмного производства глины, содержат свыше 45 % Al_2O_3 и являются одними из самых высококачественных месторождений огнеупорных глин.

Огнеупорные глины Майского месторождения в Павлодарской [21] области использовались Кузнецким металлургическим комбинатом для изготовления шамотных огнеупоров.

Огнеупорные глины Сухановского месторождения [22], расположенного в левобережной части Павлодарского Прииртышья, можно использовать для производства огнеупоров в Казахстане. Запасы её оцениваются в 250-300 млн.т. Разведанные месторождения тугоплавких глин известны на территории Алматинской (Чингельдинское), Южно-Казахстанской (Ленгерское), Акмолинской (Тонкерис), Актюбинской (Мугоджарское) и Восточно-Казахстанской (Жанадауыр, Кароткель) областей [23]. Химический состав глин некоторых месторождений приведён в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Химический состав глин, мас. %

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	RO	R ₂ O	Δm _{прк}	Огнеупорность, °С
Суворовское	41,40 - - 68,50	17,30 - - 42,00	1,50 – - 4,50	0,70 - - 2,00	6,80	6,80 - - 20,50	1600 - - 1770
Латненское	44,46 - - 67,06	14,35 - - 41,00	0,33 - - 3,88	0,35 - - 1,62	0,20 - - 1,77	6,20 - - 35,00	1580 - - 1750
Белкинский	47,07 - - 68,36	21,43 – - 39,46	0,50 - - 7,62	0,15 - - 3,34	0,22 - - 1,84	6,63 - - 24,35	1610 - - 1760
Троицко-Байновское	44,59 - - 65,78	19,64 – - 40,53	1,29 - - 4,20	0,50 - - 1,25	0,55 - - 1,65	4,30 - - 20,45	1610 - - 1770
Бускульское	47,98 - - 62,79	23,93 – - 36,15	2,03 - - 3,25	1,20 - - 1,85	1,59- - 2,46	7,53 - - 11,20	1580 - - 1730
Берлинское	51,47 - - 63,25	24,43 - - 30,84	1,81 - - 2,96	0,86 - - 1,56	0,75 - - 2,40	7,84 - - 12,43	1650 - - 1730
Трошковское	43,53 - - 62,52	18,45 – - 37,46	0,90 - - 2,58	1,18 - - 2,64	1,08 - - 2,83	5,20 - - 14,91	1610 - - 1750

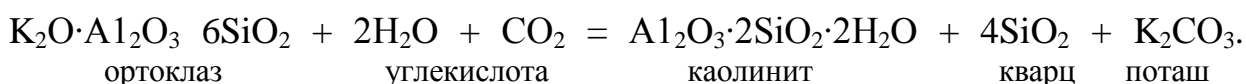
Продолжение таблицы 1.1

Часов-Ярское	50,0 - - 71,0	15,0 – - 35,0	0,5 - - 3,0	1,0 - - 2,5	1,5 - - 4,0	4,0 - - 10,0	1580 - - 1730
Положское	50,51 - - 63,78	26,56 – - 34,40	1,09 - - 2,39	0,32 - - 1,05	0,18 - - 0,62	0,64 - - 12,96	1610 - - 1730
Аркалыкское	48,11 - - 72,56	35,00 – - 48,00	1,50 - - 6,50	1,00 - - 1,26	1,20 - - 2,54	4,60 - - 11,88	1710 - - 1770

Наиболее вредными примесями являются железистые соединения, встречающиеся в виде крупных включений (пирит, марказит, сидерит). Эти примеси в обжиге дают выплавки, вспучивание и мушку на обожжённых изделиях. Минералы – примеси, такие как кварц, карбонаты и полевые шпаты, являются непластичными; присутствие их в глине снижает её пластичность, «отощает» её.

Глины с большим содержанием щелочных и щёлочноземельных оксидов и небольшим Al_2O_3 являются легкоплавкими и пригодны лишь для изготовления изделий строительной керамики. Такие глины хорошо спекаются.

Каолины представляют собой осадочные горные породы, образовавшиеся главным образом при разложении щелочных алюмосиликатов [7]. Простейшая схема образования каолинита из щелочного алюмосиликата – ортоклаза – может быть представлена в следующем виде:



Все природные каолины делят на два типа: первичные и вторичные. Месторождения первого типа образуются в результате разложения полевошпатовых пород и слюд при выветривании и взаимодействии с водой. Из материнских пород выносятся растворимые щелочные примеси, а содержание каолинита увеличивается. Каолины, как правило, грубодисперсны и слагаются частицами 0,1-0,005 мм. Количество кварца SiO_2 в первичных каолинах находится в пределах от 30 до 70 % и до 15 % остаточных полевых шпатов.

Вторичные каолины сформировались в результате переотложений первичных каолинов. Они приурочены, как правило, к бывшим водоёмам и образуют залежи в виде линз, гнёзд и пластов переменной мощности. Вторичные каолины при их комплексном использовании не требуют обогащения и в подсушенном виде их можно отправлять потребителю. Вторичные каолины по гранулометрическому составу приближаются к глинам и содержат частицы размером 0,005-0,001 мм до 60-80 %.

Огнеупорность каолинов, за исключением месторождений с повышенным содержанием оксидов железа, находится в интервале 1700-1780 °С, причём первичные каолины имеют, как правило, нижний, а вторичные – верхний предел огнеупорности. Почти все каолины спекаются в интервале 1450 – 1500 °С. По этой причине алюмосиликатные огнеупоры, получаемые из каолина, требуют более высокой температуры обжига, чем изделия из огнеупорных глин.

В каолинах, кроме остатков горных пород, из которых образовался каолинит, содержатся и другие примеси: пирит, марказит, магнетит, соединения

кальция и магния. Примеси снижают огнеупорность каолинов и тем в большей степени, чем выше их содержание.

Основные месторождения каолинов находятся на Украине: Просьяновское (Днепропетровская обл.), Глуховецкое (Винницкая обл.), Владимирское (Донецкая обл.), Положское (Запорожская обл.); на территории России: Журавлиный Лог, Еленинское и Кыштымское (Челябинская обл.), Невьянское (Свердловская обл.), Тугайское (Томская обл.) и др. Имеются месторождения каолинов в приграничных государствах: Узбекистане, Грузии, Азербайджане, Казахстане и др.

Высокоогнеупорным сырьём является Алексеевское месторождение каолинов [24] в Кокшетауской области. В Северном Казахстане каолиновая кора выветривания встречается в трёх крупных структурах: Кокшетауской, Улытауской и Зауральской [25]. Разведано Мугоджарское месторождение вторичных каолинов [26].

Бокситовые руды разведаны в Аятском месторождении Кустанайской области [27]. Содержание Al_2O_3 в руде составляет до 42,7 %. Среднегодовая добыча на месторождении планируется на уровне 700 тыс. т. и более.

Химический состав некоторых месторождений каолинов приведён в таблице 1.2, а зерновой состав – в таблице 1.3.

Таблица 1.2 – Химический состав каолинов, мас. %

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	RO	R ₂ O	Δm _{прк}	Огнеупорность, °С
Кыштымское	59,96 - - 68,88	21,63 - - 28,29	0,36 - - 2,26	0,18 - - 0,53	0,15 - - 0,89	7,96 - - 10,52	1690 - - 1730
Глуховецкое	65,32 - - 69,60	22,40 - - 27,32	0,22 - - 0,52	0,32 - - 0,45	0,14 - - 0,23	7,88 - - 7,92	1740 - - 1770
Просьяновское	46,07 - - 49,28	35,58 - - 38,67	0,27 - - 1,66	0,50 - - 1,84	0,65 - - 1,48	12,14 - - 13,70	1750 - - 1780
Журавлиный Лог	46,57 - - 49,19	35,62 - - 39,16	0,38 - - 0,84	0,49 - - 1,85	0,50 - - 2,41	12,00 - - 13,84	1730 - - 1770
Положское	50,35 - - 52,71	31,16 - - 33,60	0,83 - - 1,32	0,49 - - 0,74	0,26 - - 0,42	11,76 - - 13,02	1750 - - 1760
Алексеевское	44,09 - - 45,88	37,05 - - 44,00	0,25 - - 0,84	0,35 - - 0,43	-	13,85 - - 14,39	1760 - - 1790
Владимирское	45,83 - - 76,83	17,01 - - 40,30	0,41 - - 1,16	0,10 - - 0,77	0,30 - - 0,47	5,70 - - 14,23	1690 - - 1770

Таблица 1.3 – Зерновой состав некоторых каолинов, мас. %

Каолин	Масса частиц, % размера, мм				
	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001
Просьяновский мокрого обогащения	0,6-4,7	16-18	11-13	30-32	30-37

Продолжение таблицы 1.3

Просняновский сухого обогащения	7,4	25,9	11,3	28,6	26,7
Глуховецкий	0,4-0,7	7,16	14,5-19	16-21	49-59
Кыштымский	0,8-1,0	18-27	40-50	12-14	17-18
Алексеевский	5,5-16,5	3-13	4-15	19-41	34-56
Журавлиный Лог	0,0-2,6	6,5-16	9-13	29-30	40-54

К группе каолина, кроме минерала каолинита, относятся диккит, накрит, галлуазит.

1.1.2 Природное высокоглинозёмистое сырьё

Природные высокоглинозёмистые материалы служат исходным сырьём для производства высокоглинозёмистых огнеупорных материалов и изделий. Всё природное высокоглинозёмистое сырьё делят на три основные группы: природные алюмосиликаты, гидраты глинозёма и безводный оксид алюминия.

Природные алюмосиликаты, используемые в огнеупорной промышленности, представлены в основном минералами силлиманитовой группы: силлиманит, андалузит, кианит (дистен) и дюмортьерит. Первые три минерала являются модификациями одного и того же алюмокремниевое соединения и имеют общую молекулярную формулу $Al_2O_3 \times SiO_2$, что соответствует содержанию 62,9 % Al_2O_3 и 37,1 % SiO_2 . Общность химического состава не означает одинаковость свойств этих минералов, существенно различающихся строением кристаллической решётки. Дюмортьерит имеет формулу $8Al_2O_3 \times 6SiO_2 \times B_2O_3 \times H_2O$.

В природе указанные минералы в чистом виде почти не встречаются. Примеси, главным образом кремнезёмистые, существенно меняют химический состав сырья, снижая общее содержание Al_2O_3 . Присутствие плавней понижает огнеупорные свойства сырья. Особенно вредными примесями являются щелочные и щелочноземельные оксиды, резко снижающие температуру начала образования жидкой фазы в огнеупоре.

Российская промышленность применяет алюмосиликатное сырьё Хизоварского (Республика Карелия), Кейвского (Кольский полуостров), Березовского и других месторождений.

Республика Казахстан обладает несколькими месторождениями андалузитовых пород (андалузит – $Al_2O_3 \times SiO_2$, Al_2O_3 63 %): Селизберы, Аксоран, Шешенгора, Аулиешоки, Шакпактас и др., добыча на которых не ведётся [7]. Природные гидраты глинозёма встречаются в виде трёх основных форм: гидраргиллита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (65,4 % Al_2O_3), бёмита и диаспора, имеющих одинаковую формулу $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (85 % Al_2O_3). Плотность, г/см³, составляет: гидраргиллита – 2,42; бёмита – 3,01; диаспора – 3,2-3,5.

Природные месторождения содержат значительное количество примесей: Fe_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 и др. Указанные природные гидраты глинозёма накопились в больших массах в виде осадочных пород, получивших название бокситовых пород, или бокситов. Бокситы представляют собой сочетание всех трёх видов

гидратов в переменном количестве, а также примесей: оксидов железа, кремния, кальция и др., содержание которых достигает нескольких десятков процентов.

По химическому составу различают: алиты, у которых $Al_2O_3 : SiO_2 > 1$, и сиалиты с $Al_2O_3 : SiO_2 < 1$. Возможность применения бокситов для производства огнеупоров зависит от содержания примесей, особенно Fe_2O_3 и SiO_2 . Верхний предел содержания оксидов железа ограничен 5,5 % (на массу прокалённого вещества). Бокситы, используемые для производства огнеупоров, требуют обязательной прокалики (обжига) сырья с целью уменьшения последующей усадки изделий в обжиге.

Промышленное значение имеют гидраты глинозёма Тихвинского (Ленинградская обл.), Северо-Онежского (Архангельская обл.) и других месторождений РФ, а также Краснооктябрьского, Берлинского и Аятского месторождений РК [28, 29].

Таблица 1.4 – Основные месторождения бокситового сырья России и Казахстана

Месторождения	Химический состав, мас. %			Силикатный модуль
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	
СУБР	48-54	21-23	2-8	6-22
Краснооктябрьское	40-55	4-24	5-16	2,7-8
Берлинское	40-47	13-25	5-10	4-8
Аятское	42-49	7-21	8-12	3-6
Североонежское	51-54	6-9	17-19	3-7
Среднетиманское	45-50	до 25	5-12	3-7
Висловское	48-52	-	7-9	5-8

Безводный оксид алюминия встречается в природе в виде $\alpha-Al_2O_3$ или корунда крайне редко. Его разновидности, окрашенные в различные цвета, представляют собой драгоценные камни (сапфир, рубин, лейкосапфир и др.) и в огнеупорной промышленности не применяются.

В Республике Казахстан расположено крупнейшее месторождение корунда и андалузита Семиз-Бугы (Ульяновский район Карагандинской области).

1.2 Искусственное высокоглинозёмистое сырьё

Технический глинозём является промежуточным продуктом в производстве алюминия. Сырьём для производства технического глинозёма являются бокситы и нефелины, путём химической переработки из которых получают первоначально гидрат глинозёма, а после термообработки – технический глинозём. Его химический состав установлен ГОСТ 30558-98. Основными минеральными фазами технического глинозёма являются $\gamma-Al_2O_3$ (40-76 %) и $\alpha-Al_2O_3$ (60-24 %), соотношение которых зависит от условий термической обработки исходного материала. По зерновому составу это тонкодисперсный материал, состоящий из зёрен (сферолитов) размером 40-100 мкм. Размер кристалликов, слагающих сферолит, составляет не более 0,1 мкм, а пористость сферолитов достигает 60 %. Насыпная масса технического глинозёма составляет 0,8- 1,0 г/см³, а плотность – 3,5-3,6 г/см³.

Содержание Al_2O_3 в техническом глинозёме колеблется незначительно; в среднем количество Al_2O_3 99,58 % (99,47-99,64 %). Основные примеси для используемых в производстве огнеупоров марок глинозёма колеблется, мас. %: 0,02-0,15 SiO_2 ; 0,02-0,06 Fe_2O_3 и 0,1-0,5 Na_2O , причём для всех марок глинозёма наибольшей примесью является Na_2O .

В связи с тем, что технический глинозём загрязнён оксидом натрия, возможно присутствие в нём небольшого количества $\beta-Al_2O_3$, представляющего собой соединение состава $Na_2O \cdot (10-11) Al_2O_3$.

Электрокорунд получают плавкой в дуговых электропечах глинозёма, его смесей с бокситом или металлургическими шлаками. Промышленность производит электрокорунд белый, наиболее чистый, получаемый плавкой технического глинозёма, и электрокорунд нормальный, легированный, бурый, получаемый из смесей глинозёма и бокситов, шлаков в разных соотношениях методом восстановительной плавки.

Белый электрокорунд содержит более 99 % Al_2O_3 и незначительное количество других оксидов: Na_2O , K_2O , CaO , SiO_2 и Fe_2O_3 , входящих в состав различных минералов.

Нормальный электрокорунд производят плавкой в дуговой электропечи шихты, состоящей из бокситов и углеродистого материала, осуществляя восстановительную плавку с переводом оксидов железа, кремния и частично титана в ферросплав. Ферросплав в электрокорунде имеет переменный фазовый состав, основой которого являются твёрдый раствор кремния в α -железе и силициды Fe_3Si_2 и $FeSi$.

Кроме названных, промышленность выпускает легированные электрокорунды (хромистый, цирконистый и титанистый), выплавляемые из глинозёма с соответствующими добавками до 5 мас. %; монокорунд, выплавляемый из смеси боксита с сернистым железом и восстановителем, с последующим выделением монокристаллов корунда. По минеральному составу электрокорунд представляет собой $\alpha-Al_2O_3$, в котором встречается небольшое количество натриевого $\beta-Al_2O_3$. Электрокорунд выпускают в порошках различной зернистости в виде шлифзёрен 12 фракций (от 2,5 до 0,16 мм), шлифпорошков 7 фракций (от 0,16 до 0,04 мм) и микропорошков 7 фракций (от 0,04 до 0,003 мм), различающихся, кроме того, и химическим составом.

Пластинчатый (табулярный) глинозём, названный так по форме кристаллов, получают обжигом при температурах порядка 2000 °С сферических брикетов диаметром до 20 мм из предварительно синтезированного $\alpha-Al_2O_3$ с последующим их дроблением до требуемой дисперсности. В процессе высокотемпературного обжига мелкие кристаллы корунда принимают гексагональную пластинчатую форму, а их размеры возрастают в 25-40 раз. Содержание Al_2O_3 в таком глинозёме после спекания составляет более 99,5 %, истинная плотность – не менее 3,96 г/см³, кажущаяся плотность – 3,65-3,8 г/см³, открытая пористость – около 5 %. Насыпная масса обожжённого продукта на выходе из печи составляет 2,06 г/см³, фракции мельче 1,168 мм – 2,162 г/см³, мельче 60 мкм – 2,243 г/см³. Отличительной особенностью табулярного глинозёма различных марок является

низкое содержание примесных оксидов, мас. %: Na_2O – менее 0,4; SiO_2 – менее 0,09; железа – менее 0,02; CaO – менее 0,08.

В огнеупорной промышленности применяют и другие высокоглинозёмистые материалы, например, высокоглинозёмистые шлаки, образующиеся при производстве хрома, титана и некоторых других ферросплавов, отработанные катализаторы на основе глинозёма.

Исходя из анализа существующей сырьевой базы для производства муллитосодержащих огнеупоров и номенклатуры высокоглинозёмистых изделий оптимальными видами сырья следует считать огнеупорные каолины, бокситы или андалузиты в смеси с техническим глинозёмом для производства высокоглинозёмистого (муллито-кремнезёмистого или муллитового) шамота и смеси огнеупорной глины и технического глинозёма в качестве связующего и матричной системы огнеупорных изделий.

1.3 Технология производства алюмосиликатных огнеупоров для агрегатов, перерабатывающих фторсодержащие отходы

Учитывая, что фторсодержащие углеродистые материалы при нагревании выделяют фтор в газовую фазу уже при относительно низких температурах, то в рабочем пространстве тепловых агрегатов, перерабатывающих фторсодержащие отходы, он будет находиться в газовой фазе, также, как и щелочные металлы, присутствующие в этих же отходах. Следовательно, для повышения стойкости футеровки к корродирующему воздействию печной атмосферы нужно использовать огнеупоры с максимальной плотностью (низкой пористостью) и максимальным содержанием муллита в матрице (тонкомолотой части шихты). Такой набор свойств можно получить только в огнеупорных изделиях, получаемых полусухим методом формования, обеспечивающим высокую плотность упаковки зёрен и обожжённых до получения керамической муллитовой связи.

Для футеровки тепловых агрегатов, использующих в качестве топлива или восстановителя фторсодержащие углеродистые отходы, используют муллитокремнезёмистые или муллитовые огнеупорные прессованные обожжённые изделия.

Изделия должны соответствовать ГОСТ 3272-2002. По физико-химическим показателям изделия должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.5.

В производстве муллитокремнезёмистых огнеупоров условно выделяют два передела: производство высокоглинозёмистого шамота и производство изделий. Основой производства является получение плотноспеченного высокоглинозёмистого шамота, который служит отошающим материалом и связывается при прессовании изделий высокопластичной глиной.

Таблица 1.5 – Основные технические требования к алюмосиликатным изделиям для футеровки вагранки

Наименование показателя	Норма для марки				
	МКВГ-72	МКВГ-45	ШВГ-35	ШВГ-33	ШВГ-30
Массовая доля, %					
Al ₂ O ₃	св. 72	св. 45	не менее 35	не менее 33	не менее 30
Fe ₂ O ₃ , не более	1,5	3,5	не нормируется		
Огнеупорность, °С, не ниже	не нормируется	1750	1730	1710	1670
Температура начала размягчения, °С, не ниже	1500	1400	не нормируется		
Пористость открытая, %, не более	24	19	20	21	22
Предел прочности при сжатии, МПа, не ниже	35	35	30	22	20
Остаточное изменение размеров, %, не ниже, при температуре, °С					
1400	не нормируется	± 0,4	± 0,2	± 0,2	± 0,4
1600	± 1,0				

Производство глины на связку. В производстве муллитокремнезёмистых изделий применяют молотую высокопластичную глину. Свойства исходной глины и тонкость помола определяют свойства готовых изделий.

При полусухом способе производства изделий, когда глина вводится в ограниченном количестве и должна быть равномерно распределена по поверхности зёрен шамота, верхний предел её крупности не превышает 0,2-0,5 мм. Технологическая схема подготовки связующей глины показана на рисунке 1.1.

После грубого дробления до кусков не более 50 мм глина поступает на сушку в сушильный барабан, где её сушат в прямотоке, т. е. теплоноситель и глина в сушильном барабане движутся в одном направлении. В этом случае температура теплоносителя резко снижается в начале барабана вследствие большого количества испаряющейся воды из глины и тем самым исключается возможность пересушки глины.

В качестве теплоносителя применяют дымовые газы от сжигания природного газа, отходящее тепло обжиговых печей и т. д. Температура входящих газов в сушильный барабан составляет не более 900 °С, на выходе – не ниже 100 °С. Влажность глины в процессе сушки снижается от 15-20 до 7-10%. Время пребывания глины в сушильном барабане находится в пределах 20-30 мин при длине барабана 8-14 м. Производительность сушильного барабана составляет 10-14 т/ч. Пересушивать глину не рекомендуется, так как при помоле такая глина сильно пылит и может потерять пластические свойства.

Помол сухой глины производят в молотковых или шаровых мельницах.

Отходящие газы, содержащие пыль крупностью до 25 мкм, направляются в систему пылеочистки, состоящую из циклонов, эффективность работы которых составляет не выше 70-75 %. Для более эффективной очистки газов, поступающих от сушильных барабанов, применяют двухступенчатые системы, где во второй ступени применяют более высокоэффективные аппараты. Такими аппаратами являются электрофильтры и рукавные фильтры, степень улавливания пыли в которых составляет не менее 98%.

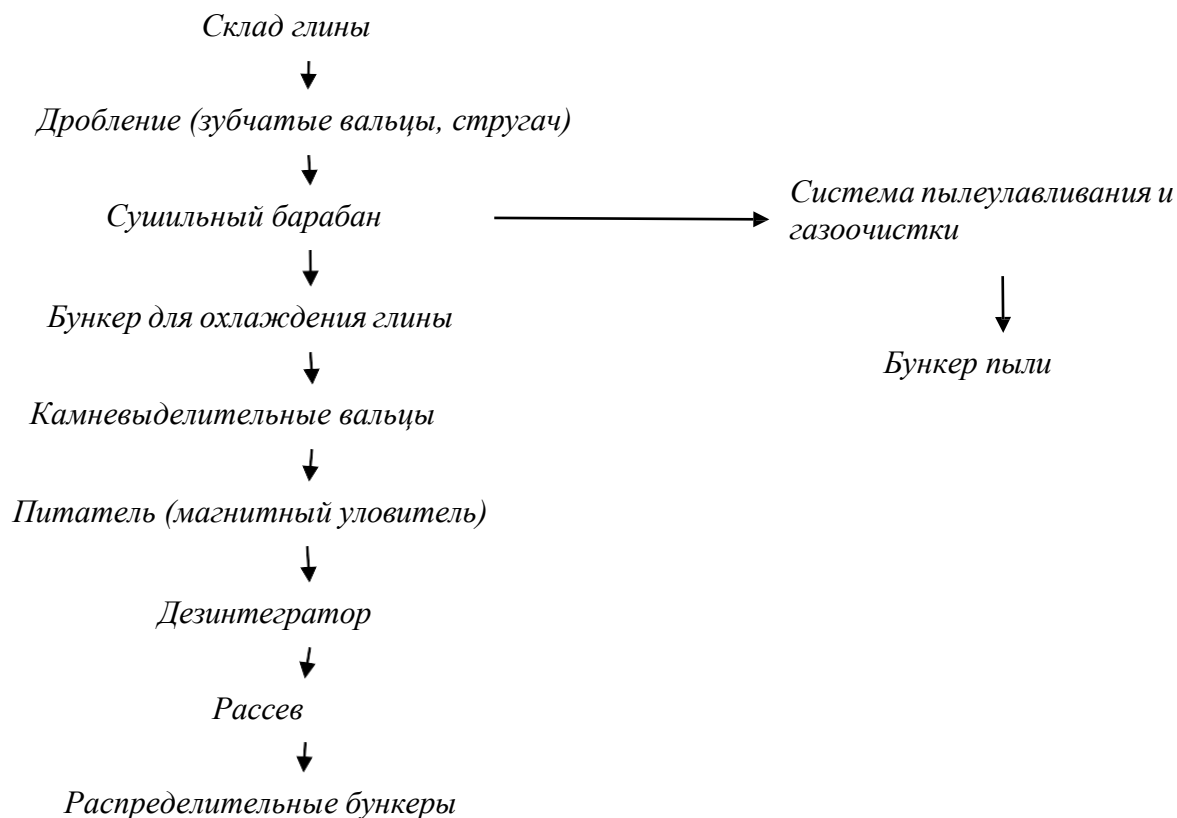


Рисунок 1.1 – Технологическая схема подготовки связующей глины

Высокие требования к муллитокремнезёмистым изделиям распространяются и на глину для связки. Содержание нежелательных примесей (оксидов железа, кальция, магния и др.) должно быть как можно меньше.

Муллитокремнезёмистые изделия изготавливают по многоступенчатой технологии при содержании глиняной связки в шихте в количестве 10-20 %. В зависимости от вида используемого исходного сырья для изготовления изделий применяют различные схемы подготовки муллитокремнезёмистого шамота. Использование технического глинозёма или глинозёмсодержащих отходов (шлаков, отработанных катализаторов, продуктов пылеочистки) позволяет получать все виды муллитокремнезёмистых изделий. Высокоглинозёмистый шамот в этом случае получают по схеме (рисунок 1.2).

Соотношение глины и технического глинозёма определяется расчётом для готовых изделий, причём содержание Al_2O_3 в шамоте принимают на 5-10% больше, чем в готовых изделиях. Это необходимо, так как в связку идёт глина с меньшим содержанием Al_2O_3 .



Рисунок 1.2 – Технологическая схема производства высокоглинозёмистого шамота

Технический глинозём, имеющий форму сферолитов, плохо спекается, поэтому его подвергают тонкому помолу в вибрационных мельницах совместно с сухой частью связующей глины. Мелющими телами являются стальные шары диаметром 10-15 мм. Тонкость помола контролируется остатком на сите 10000 отв./см² и должна быть не более 2 %.

Смешение молотых глинозёма и глины производят в смесителе типа СМ-115 или «Айрих» с одновременным увлажнением смеси до 17-18 %. Смешение с доувлажнением до 25-28 % производят в двухвальном смесителе с последующей переработкой и уплотнением в вакуум-ленточном прессе. Получаемые заготовки размерами 50×50×50 мм направляются на обжиг во вращающуюся печь.

Шамот обжигается при более высоких температурах, и тем выше, чем выше содержание в шихте Al_2O_3 . Температура обжига колеблется в пределах 1350-1550 °С. Водопоглощение обожжённого шамота должно быть не более 1-3%. Шамот, выходящий из вращающейся печи, имеет следующий зерновой состав, %:

Фракция, мм	> 10	10-3	3-0,5	< 0,5
Содержание, %	30-50	25-30	25-30	5-10

Пыль, улавливаемая системой газоочистки, содержит много технического глинозёма, поэтому полностью возвращается в производство на стадию формования брикета.

При выборе зернового состава используют прерывистый зерновой состав при совместном помоле глины и шамота. Измельчение высокоглинозёмистого шамота представляет большие трудности вследствие его высокой твёрдости. Крупные куски шамота дробят в щековой дробилке и затем измельчают в шаровой мельнице с самоотсевом. Шамот на потоке неоднократно подвергается магнитной сепарации от намолы металлического железа. Содержание металлического железа в крупной фракции не должно превышать 0,05, а мелкой – не более 0,7 %. Производство высокоглинозёмистых изделий происходит по схеме (рис. 1.3).

В практике применяют следующие составы шихт:

- *муллитокремнезёмистые* изделия с содержанием Al_2O_3 28-45 мас. % содержат шамота фракции 3-1 мм 55-65 % и совместного помола глины и шамота 35-45 %. В совместном помоле содержание глины составляет 35, а шамота 65 %. Общее содержание глины в шихте составляет ~ 25 %;

- *муллитовые* изделия с содержанием Al_2O_3 > 45 мас. % содержат шамота фракции 3-1 мм 55 % и совместного помола глины и шамота 45 %. В совместном помоле содержание глины составляет 25, а шамота 75 %. Общее содержание глины в шихте составляет ~ 13 %.

Смешение производят на бегунах с тяжёлыми катками со строгим соблюдением порядка подачи материалов в смеситель. Сначала загружается крупная фракция шамота и вводится глиняный шликер плотностью 1,30-1,35 г/см³. После 5 мин перемешивания загружают тонкомолотую смесь совместного помола. Общий цикл смешения составляет 15-20 мин. Влажность подготовленной массы 5-6 %.

Прессование изделий осуществляют на гидравлических прессах. Для повышения качества изделий число прессований в минуту снижается до четырёх. Плотность сформованного сырца в зависимости от типа используемого пресса находится в пределах 2,70-2,85 г/см³.

Сушка муллитокремнезёмистых изделий не вызывает затруднений и ведётся в туннельных сушилах, совмещённых с туннельной печью. Конечная влажность сырца после сушки не более 2%.

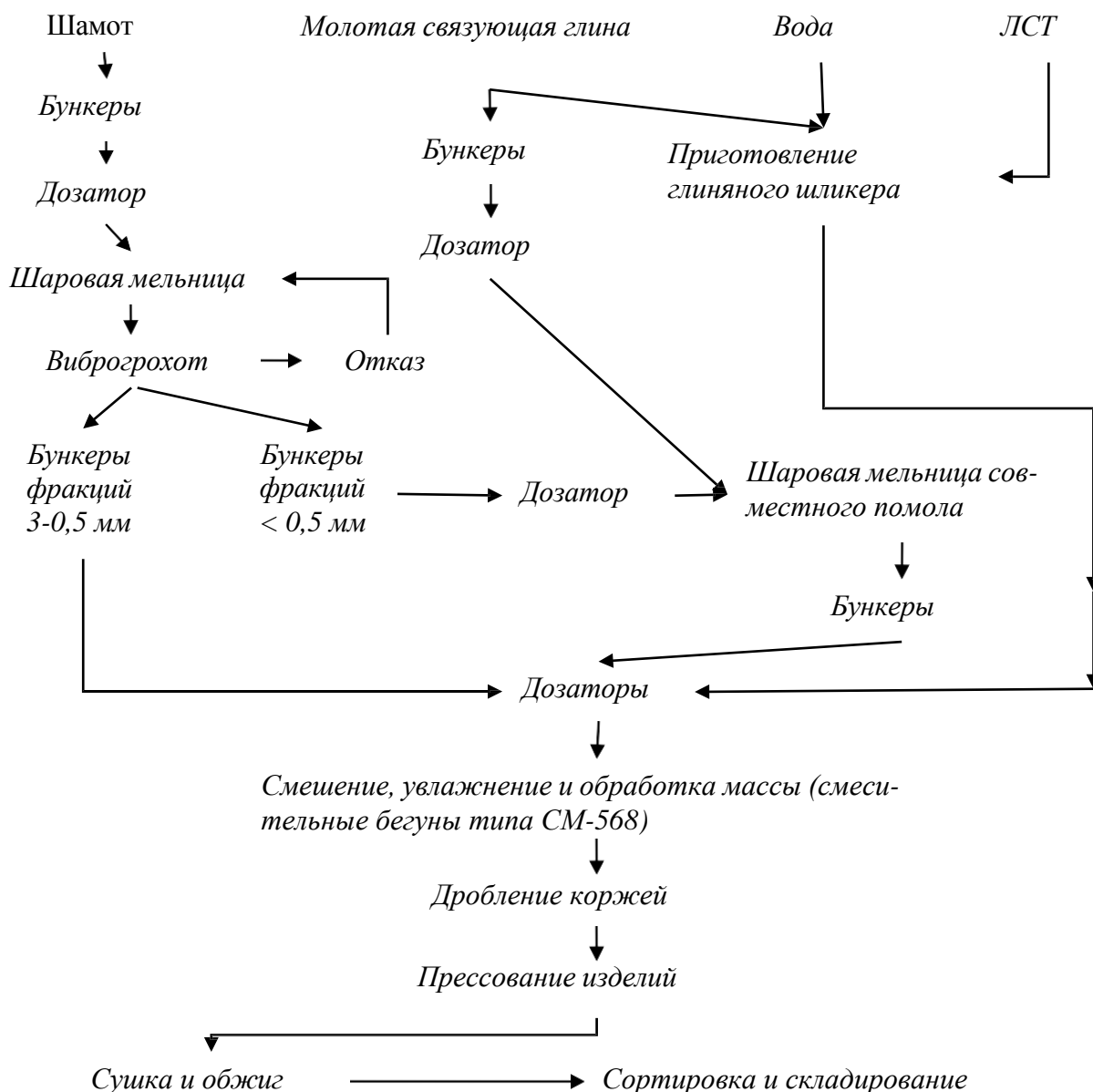


Рисунок 1.3 – Технологическая схема производства муллитокремнезёмистых изделий

Обжиг изделий ведут в туннельных печах с плоским сводом длиной 156 м и шириной 3,1 м. Высота от пода вагонетки до свода 1,1 м. Высота садки небольшая, так как температура обжига в зависимости от содержания Al_2O_3 колеблется в пределах 1350-1550 °С. Длительность обжига составляет 80 ч. Низкая высота садки необходима в данном случае для равномерного обжига и исключения расслаивания при движении теплоносителя по высоте канала туннельной печи.

1.4 Процессы взаимодействия алюмосиликатных огнеупоров с фторсодержащими корродиентами

Важными аспектами повышения конкурентоспособности металлургии и машиностроения является повышение стойкости тепловых агрегатов и вовлечение в производство нетрадиционных, более дешёвых энергоресурсов, хотя эти аспекты и зачастую противоречат друг другу. Одним из примеров производств, на котором наиболее ярко проявляются противоречия между технологическими (срок кампании теплового агрегата) и экономическими (стоимость исходных материалов и энергоресурсов) факторами является производство в РК высокопрочного чугуна с шаровидной формой графита (ЧШГ).

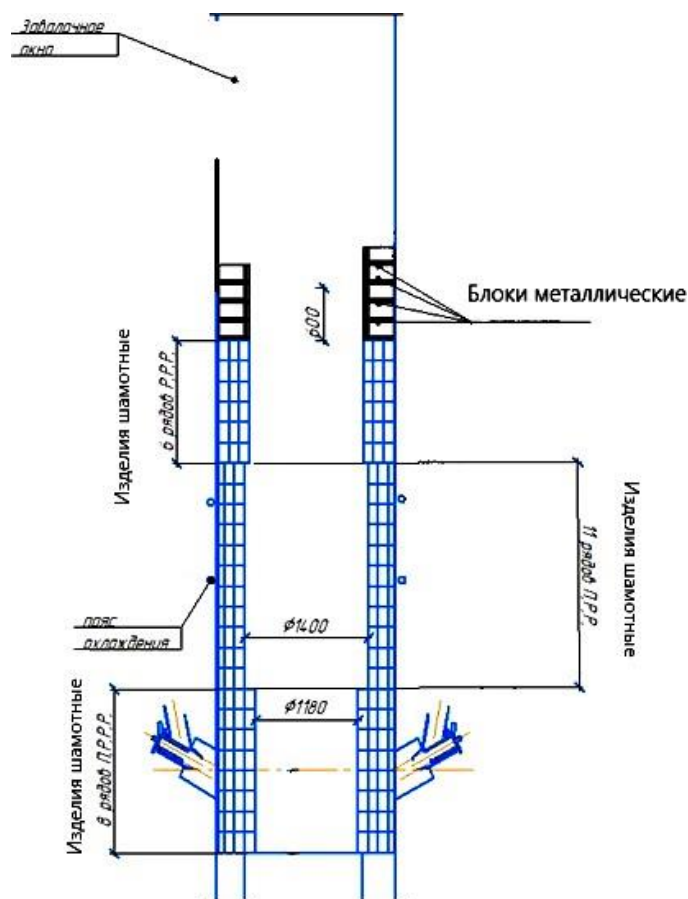
В последние годы [30-39] установилось консенсусное мнение, что высокопрочный чугун с шаровидной формой графита, который можно подвергать пластической деформации, в XXI веке займет лидирующее положение во многих областях машиностроения и будет конкурентным не только со сталью, но и с лёгкими, менее технологичными и значительно более дорогими сплавами на основе алюминия, магния и титана.

Уже в настоящее время доля ЧШГ в общем объёме производства литых заготовок в развитых странах составляет от 35 до 47 %. Основным плавильным агрегатом чугунолитейного производства в настоящее время является коксовая или коксогазовая вагранка (рисунок 1.4), с помощью которой выплавляется до 40 % всего жидкого чугуна. Их отличают [40 - 42, с.4 – 364] простота конструкции, возможность обеспечения относительно простыми способами заданной удельной производительности по жидкому металлу до 100–150 т/(м²×сут.), высокой степени использования тепла (до 60 – 70%), относительной простоты управления тепловым и газодинамическим режимами, низкого уровня эксплуатационных затрат, слабой зависимости их технико-экономических показателей от вида исходного сырья и пониженных суммарных объёмов экологических выбросов.

Длительность кампании вагранки, а, следовательно, экономика её работы, а также качество выплавляемого металла определяется стойкостью футеровки. Футеровка вагранки работает в тяжёлых условиях. Она подвергается одновременному действию высоких температур до 1600 °С; химической коррозии и эрозии со стороны металлургических шлаков, флюсов и печной атмосферы; истиранию и ударам от загружаемой шихты.

Исходя из перечисленных условий работы, к футеровке предъявляют специальные требования. Прежде всего, футеровка должна обладать высокой огнеупорностью; химической стойкостью против разрушения её шлаками, металлом, газами; термической стойкостью (не давать трещин при резких колебаниях температуры); механической прочностью и плотностью. Однако очень трудно найти такой огнеупорный материал, который обладал бы всеми этими свойствами.

В условиях ваграночной плавки наибольшее распространение получила футеровка из шамотных изделий, являющихся наиболее дешёвым и химически нейтральным материалом.



П – изделия прямые шамотные ваграночные № 3 марки ШБ;
 Р – клин ребровой ваграночный шамотный № 2 марки ШБ

Рисунок 1.4 – Схема футеровки коксогозовой вагранки

Плавка чугуна происходит за счёт энергии сгорания газа и углеродсодержащего компонента шихты, который одновременно формирует условия для дренажа и сбора получаемых расплавов, обеспечивает равномерное газораспределение по сечению агрегата, создаёт восстановительную среду в шахте и участвует в образовании чугуна. Традиционно в качестве углеродсодержащего компонента выступает кокс (металлургический, доменный, нефтяной, синтетический), антрацит (термо-, литейный, обычный) [43, с. 4 – 364].

При этом в настоящее время стоимость кокса колеблется около 650-700 \$/тн на станции отгрузки [2, 44], а стоимость антрацита – на уровне 412-418 \$/тн на станции отгрузки [3]. Замена кокса более дешевым топливом позволит повысить технико-экономические показатели работы вагранок. Всё большее распространение в качестве топлива получают антрацит (например, месторождение Жамантуз, ТОО «Директ», Павлодарская область) и тощие угли (Экибастузский и Карагандинский бассейны), а также техногенные углеродсодержащие материалы, которые невозможно использовать в плавильных агрегатах другого типа.

Анализ конструкции чугунолитейной вагранки.

Чугунолитейная вагранка с внутренним диаметром рабочего пространства 1400 мм и высотой 5,8 м, паспортной производительностью до 9 т/ч расплавленного чугуна.

Внутреннее рабочее пространство печи выполняется из рядовых шамотных изделий марки ШБ с толщиной футеровки 375 мм. В верхней загрузочной части агрегата установлены металлические блоки для предотвращения разрушения корпуса вагранки при загрузке шихты.

Горновая часть вагранки имеет уменьшенный диаметр 1180 мм, что соответствует 0,84 доле диаметра шахты. Воздушное дутьё подается в вагранку от отдельной воздуходувки и обеспечивает его расход до 10 тыс. м³/ч при давлении не ниже 400 мм вод. ст. Такое количество воздуха способно обеспечить эффективную работы вагранки с получением углеродистого расплава в требуемом количестве с температурой до 1400 °С. Однако в реальных условиях количество жидкого чугуна ограничивается около 6 т/ч с температурой порядка 1300 °С.

Распределение воздушного дутья осуществляется с помощью 6 фурм с выходным прямоугольным отверстием примерно 130×130 мм, что соответствует общей площади фурм 0,101 м². Тогда для обеспечения равномерности распределения дутья по фурмам площадь распределительного коллектора должна соответствовать, как минимум, трем этим площадям или 0,304 м². При прямоугольной форме сечения коллектора он должен быть со стороной не менее 0,55 м. При существующей его конструкции 0,6×0,6 м его использование позволяет обеспечить равномерное распределение дутья по фурмам.

Фурмы имеют наклон к горизонту 30°. При рациональном наклоне фурм 20-25° имеющаяся конструкция способна обеспечить глубокое проникновение воздушных струй в слой.

Для увеличения срока службы корпуса вагранки имеется система поливного охлаждения со сбором нагретой воды и последующим охлаждением её в градирне индивидуального изготовления.

На чугунолитейной вагранке реализован процесс подачи дополнительного количества природного газа в зажжённый слой шихты при существующем расходе твёрдого топлива около 200 кг/т.

Анализ технологии ваграночной плавки.

Для получения жидкого чугуна на предприятии используется чугунный лом с повышенным (до 30 %) содержанием доменного шлака и других неметаллических включений, что снижает выход металла и повышает выход ваграночного шлака. Для офлюсования ваграночной шихты используется известняк удовлетворительного качества, как по химическому, так и гранулометрическому составу.

Дозирование компонентов шихты осуществляется объёмным методом. Для отопления чугунолитейной вагранки на предприятиях используется электродный лом электролизных ванн алюминиевой промышленности.

Усредненный химический состав электродного боя электролизных ванн

представлен в таблице 1.6, из которой следует, что они содержат значительное количество фтористых соединений, солей натрия и оксиды алюминия и кремния.

Таблица 1.6 – Химический состав боя электродов алюминиевого производства

Компоненты	C	NaF	Al ₂ O ₃	Na ₃ AlF ₆	Na ₂ CO ₃	CaF ₂	SiO ₂
Содержание, мас. %	62,0	12,0	3,0	13,0	3,5	3,0	3,0

Все это приводит к формированию при относительно высоких температурах в шахте вагранки легкоплавких соединений из компонентов шихты и футеровки. Кроме того, необходимо иметь в виду, что соединения фтора являются очень сильными окислителями, которые могут окислять любые компоненты ваграночной шихты (углерод, железо, ферросплавы, оксиды некоторых металлов, входящих в футеровку). Таким образом, использование в качестве углеродсодержащего компонента отходов электролизного производства алюминия увеличивает расход твёрдого топлива на получение чугуна, выбрасывая избыток углерода в виде монооксида углерода в отходящие газы. На существующей вагранке это выражается в образовании потока газов с высоким содержанием СО и воспламенением его в надслоевом пространстве.

Наличие соединений натрия способствует образованию легкоплавких соединений с футеровочными материалами. При этом их температура плавления резко снижается до 800-1000 °С и даже ниже. Происходит оплавление футеровки с увеличением выхода шлака. Это хорошо видно по количеству шлаковой фазы на желобе и его химическому составу. При этом в вагранке наблюдается повышение уровня оплавления футеровки от уровня высоких температур и фурменной зоны на 1,2-1,5 м.

Наличие фтористых соединений в углеродистом компоненте шихты сопровождается интенсификацией процессов окисления углерода и металла. Углерод превращается в монооксид углерода с увеличением удельного расхода топлива, а железо превращается в шлаковую компоненту. При этом содержание оксидов железа резко повышается. Если при нормальном ходе ваграночной плавки содержание оксидов железа составляет, в худшем случае 0,5-1,0 %, то в реальных наблюдаемых условиях их содержание повышается до 17-20 %.

При использовании жидкого расплава чугуна на разливке происходит выделение углерода в виде искр. Это также может являться следствием присутствия соединений натрия и фтора. Кроме того, ухудшается процесс науглероживания металла, о чем свидетельствует пониженное содержание в металле углерода (не выше 2,8 %). Выделение углеродистых соединений в жидком чугуне может являться причиной для повышения количества брака литых изделий.

В настоящее время вагранка футеруется рядовыми шамотными огнеупорными изделиями марки ШБ с применением внешнего поливного водяного охлаждения нижней части горна. Кампания футеровки вагранки составляет 5-7 суток, из которых на 2-3 суток включается водяной охлаждение и вагранка работает фактически в гарнисажном режиме.

1.5. Постановка задачи исследования

Из анализа литературных данных следует, что для повышения экономической эффективности металлургического производства в качестве топлива и восстановителя вместо существенно подорожавших каменного угля и каменноугольного кокса можно использовать различные техногенные углеродные отходы. Для Республики Казахстан особенно актуальным является вопрос утилизации фтор- и щелочесодержащих углеродистых отходов алюминиевого производства АО «Казахстанский электролизный завод» (г. Павлодар). Но использование указанных отходов в металлургическом производстве приводит к преждевременному износу огнеупорной футеровки на основе алюмосиликатных огнеупорных изделий.

Диссертационная работа посвящена исследованию механизмов разрушения алюмосиликатных огнеупоров под действием металлургических расплавов, образовавшихся в присутствии фтор- и щелочесодержащих углеродистых отходов, а также разработке составов и технологии производства огнеупоров, способных эффективно работать в условиях воздействия таких расплавов. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- исследование алюмосиликатных огнеупоров после эксплуатации и идентификация механизмов их разрушения в условиях воздействия фтор- и щелочесодержащих металлургических расплавов;
- анализ установленных механизмов разрушения и разработка требований к алюмосиликатному огнеупору, стойкому в условиях воздействия фторсодержащих корродирующих факторов;
- анализ сырьевой базы Республики Казахстан для производства алюмосиликатных огнеупорных изделий;
- разработка технологии алюмосиликатных огнеупорных изделий, обладающих повышенной устойчивостью к воздействию фтор- и щелочесодержащих расплавов;
- анализ физико-химических и технологических свойств и структуры разработанных огнеупорных изделий.

Выводы по первому разделу

В настоящее время в Республике Казахстан существует проблема утилизации фтор- и щелочесодержащих углеродистых отходов алюминиевого производства АО «Казахстанский электролизный завод» (г. Павлодар), которая связана с преждевременным износом огнеупорной футеровки тепловых агрегатов при их использовании в качестве топлива или восстановителя.

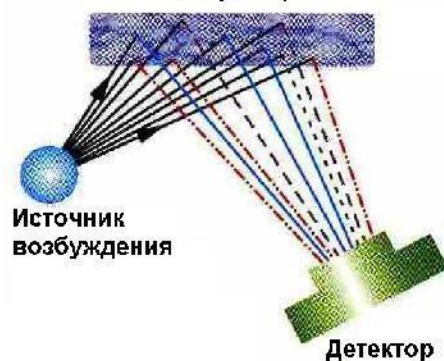
Для решения указанной проблемы необходимо установить механизмы разрушения огнеупоров под действием фтор- и щелочесодержащих корродиентов (расплавов, газовой фазы), образующихся при использовании указанных углеродистых отходов и разработать состав и технологию изготовления огнеупорных изделий, позволяющих экономически эффективно вовлекать фтор- и щелочесодержащие отходы в металлургические процессы

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследованных материалов определяли в соответствии с ГОСТ Р 55410–2013. «Огнеупоры. Химический анализ рентгенофлуоресцентным методом» на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X компании «Thermo Scientific» (рисунок 2.1, а), США с применением программы UniQUANT (RhK α -излучение; мощность трубки – 50 Вт; диапазон напряжения – (4-50) кВ с шагом 1 кВ, диапазон тока – (0- 1.98) мА с шагом 0.02 мА; детектор Si(Li), энергетическое разрешение – 150 эВ).



а



б

Рисунок 2.1 – Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр ARL QUANT'X (а) и принцип работы энерго-дисперсионного спектрометра (б)

Принцип действия метода основан на том, что атомы каждого химического элемента имеют строго определённые резонансные частоты, в результате чего именно на этих частотах они излучают или поглощают падающее излучение. В рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре анализ исследуемого вещества происходит путем воздействия на него рентгеновским излучением, что приводит к возникновению вторичного рентгеновского излучения со спектром, соответствующим элементарному составу пробы. Массовая доля элементов определяется в зависимости от интенсивности его излучения (относительной или абсолютной интенсивностям рефлексов в спектрах). Расчет ведется с использованием безэталонного варианта метода фундаментальных параметров.

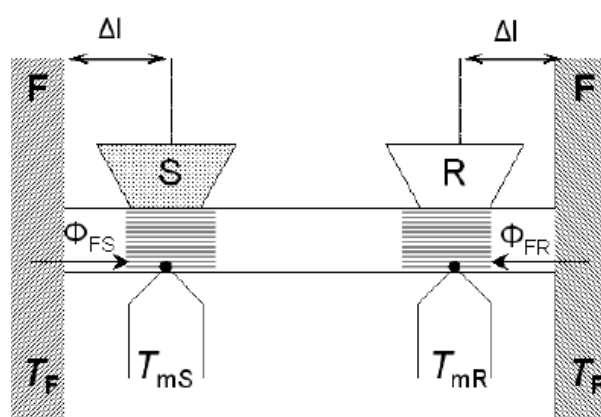
Изменение фазового состава, изменение массы при нагревании, а также температуру плавления определяли термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH) (рисунок 2.2) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5.2 по методике ASTM E794-06(2018) «Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis» (Стандартный метод испытания для определения температур плавления и кристаллизации

термическим анализом).

Погрешность метода при определении температуры плавления $\pm 3\%$.



а



б

F – печь (нагреватель); S – образец; R – эталон; T_F , T_{mS} , T_{mR} – температуры печи и спаев; дифференциальной термопары образца и эталона; Φ_{FS} , Φ_{FR} – тепловые потоки

Рисунок 2.2 – Дифференциальный сканирующий дериватограф STA 449 F3 Jupiter (а) и схема измерений методом ДСК (б)

Измерительная камера ДСК состоит из двух ячеек (рисунок 2.2, б), в одной (S) находится исследуемый образец, в другую, называемую ячейкой сравнения (R), помещают эталон. Измерительную камеру конструируют максимально симметрично (одинаковые ячейки, одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагревателя печи (F) до ячеек – Δl и т. д.). В отличие от метода ДТА, где термопара находится непосредственно в контакте с дном тигля (контейнера с образцом или эталоном), и температура измеряется в одной точке, в методе ДСК между тиглем и термопарой находится теплопроводящая колонка, которая позволяет измерять усредненную температуру со всей площади тигля.

Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения.

Теплота в методе ДСК определяется через тепловой поток, производную теплоты по времени (отсюда термин «дифференциальный»).

Тепловой поток измеряется как разница температур в двух точках измерительной системы в один момент времени.

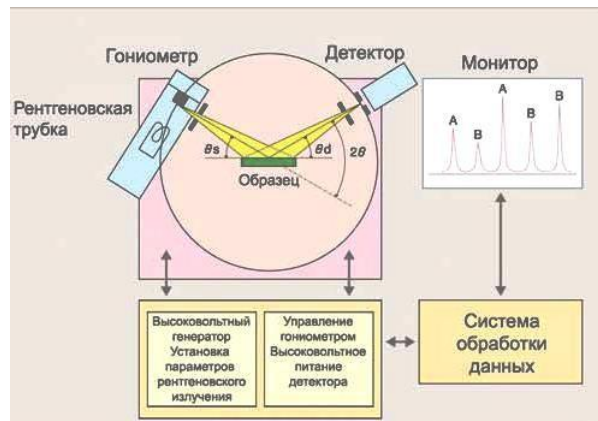
Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи (калориметры такого типа называют «сканирующими»).

Фазовый состав определяли методом РФА на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (рисунок 2.3, а; $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda=1.541862 \text{ \AA}$, интервал съёмки – $3,00\text{--}60,00^\circ$, шаг сканирования – 0.02°) «Rigaku – Carl Zeiss» (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance

и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Полуколичественную оценку содержания фаз проводили с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [45].



а



б

Рисунок 2.3 – Рентгеновский дифрактометр Miniflex 600 (а) и схема работы рентгеновского дифрактометра (б)

Принцип работы дифрактометра основан на том, что рентгеновское излучение, сфокусированное на образце, установленном по оси спектрометра (гонометра), дифрагируется образцом (рисунок 2.3, б). Дифракция рентгеновских лучей в кристалле подчиняется точному закону: лучи определённой длины волны отражаются от граней кристалла только при определённых углах падения на него. При этом лучи взаимно усиливают или ослабляют друг друга, т. е. интерферируют между собой. Интерференция возможна, когда разность хода лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, составит целое число, n , длин волн.

Отсюда получаем уравнение (2.1), называемое законом Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta, \quad (2.1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; d – межплоскостное расстояние, нм; Θ – угол дифракции рентгеновских лучей, °; n – порядок отражения.

Поскольку длина волны рентгеновского излучения величина известная, то задача определения межплоскостных расстояний сводится к нахождению углов Θ для всех линий дифрактограммы.

$$\frac{d}{n} = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2 \sin\Theta}. \quad (2.2)$$

Изменения интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения измеряется, регистрируется и графически отображается в зависимости от угла вращения образца. Результат представляется как дифрактограмма образца. Анализ положения пиков и их интенсивностей на дифрактограмме позволяет проводить качественный и количественный фазовый анализ, определение параметров решетки и несовершенств кристаллического строения. Качественный фазовый анализ может быть проведен, исходя из высоты пика и угла отражения. Углы пиков и профили могут быть использованы для определения диаметра частиц и степени кристалличности, а также их применяют для проведения точного рентгеноструктурного анализа.

Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение (по керосину) определяли согласно ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

Керамические и огнеупорные изделия после обжига имеют некоторую пористость. Поры в изделиях различны по характеру и по размерам. Объем пор может колебаться от долей процента до нескольких десятков процентов от общего объема. Степень спекания оценивают величиной водопоглощения, пористости и кажущейся плотности.

Водопоглощение – V , выраженное в процентах – отношение массы воды, поглощенной образцом при полном насыщении, к массе сухого образца. Большая часть пор в керамических изделиях сообщается между собой, выходит на поверхность и может быть заполнена водой; такие поры считаются открытыми. Небольшая часть пор изолирована, недоступна для заполнения водой; эти поры называют закрытыми. В связи с этим различают общую пористость, которую составляют закрытые и открытые поры, и открытую, которую составляют только открытые поры.

Открытая пористость ($P_{откр.}$) – отношение объема открытых пор к общему объему образца, включая объем всех пор.

Общая (истинная) пористость ($P_{общ.}$) – отношение объема пор образца (открытых и закрытых) к общему объему образца, включая объем всех пор.

Кажущаяся плотность – отношение массы сухого образца к общему объему образца, включая объем всех его пор.

Для определения водопоглощения, пористости и кажущейся плотности применяют способ насыщения водой и гиростатического взвешивания испытуемых образцов в воде (рисунок 2.4).



а



б

Рисунок 2.4 – Установка для гидростатического взвешивания (а) и вакуумно-го насыщения образцов (б)

Водопоглощение (B , %) и открытую пористость ($P_{\text{откр}}$, %) рассчитывают по формулам 2.3 и 2.4:

$$B = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

$$P_{\text{откр}} = \frac{m_2 - m_0}{m_2 - m_1} * 100\% \quad (2.4)$$

где m_0 – масса сухого образца при взвешивании на воздухе; m_1 – масса насыщенного водой образца при гидростатическом взвешивании; m_2 – масса насыщенного водой образца при взвешивании на воздухе.

Кажущаяся плотность ($\rho_{\text{каж}}$, г/см³) вычисляется по формуле 2.5:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_0 \rho_{\text{ж}}}{m_2 - m_1}, \quad (2.5)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, применяемой для насыщения и гидростатического взвешивания. В случае дистиллированной воды $\rho_{\text{ж}} = 1$ г/см³, в случае использования керосина (если исследуемый материал взаимодействует с водой) $\rho_{\text{ж}} = 0,789$ г/см³.

Предел прочности при сжатии определяли согласно ГОСТ 4071.1-2021 «Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре». Метод основан на измерении максимального усилия, приходящегося на единицу площади поперечного сечения, которую может выдержать исследуемый образец до разрушения под воздействием одноосной сжимающей нагрузки. Для измерения использовали лабораторный испытательный пресс ИП-50 (рисунок 2.5) с точностью измерения 1 % в диапазоне нагрузок 1-50 тн.



Рисунок 2.5 – Пресс лабораторный испытательный ИП-50 Линейную усадку или рост определяли согласно ГОСТ 5402.1-2000

«Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве». Метод заключается в определении разности объемов образцов до и после нагрева по заданному режиму с пересчетом полученной объемной усадки или роста на линейную. Объем образцов измеряли с помощью штангенциркуля по линейным размерам с точностью до 0,01 мм. Обжиг образцов проводили в лабораторных муфельных печах с нихромовыми и карбидкремниевыми нагревателями (рисунок 2.6).



а



б

Рисунок 2.6 – Лабораторные печи с нихромовыми (а) и карбидкремниевыми (б) нагревателями

Для испытания готовят образцы размером по сечению 30×30 и по высоте 60-100 мм. Продолжительность выдержки образцов в печи при конечной температуре 2 ч.

Дополнительную объемную усадку, или рост ΔV , %, вычисляют по формуле

$$\Delta V = \frac{(V_1 - V_0) \times 100}{V_0}, \quad (2.6)$$

где V_0 и V_1 – объём образцов до и после обжига, см³.

Дополнительное изменение линейных размеров ΔL , %, вычисляют по формуле:

$$\Delta L = \frac{\Delta V}{3}. \quad (2.7)$$

Дополнительную усадку обозначают знаком «минус» (-), а дополнительный рост – знаком «плюс» (+), поставленными перед соответствующим числовым значением. Дополнительная усадка или рост изделий в условиях службы, как правило, не должны превышать 0,5-1%.

Огнеупорность определяли согласно ГОСТ 4069-2020 «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения огнеупорности». Метод с применением пироскопов (конусов Зегера) состоит в сравнении температур падения конусов, изготовленных стандартным методом из испытуемых веществ и стандартных пироскопов при нагревании в заданных условиях.

С этой целью из испытуемого материала, измельчённого в порошок, без остатка проходящего через сетку № 02, изготавливают образец в виде трёхгранной усечённой пирамиды со стороной нижнего основания 8 мм и верхнего основания 2 мм. Огнеупорность материала характеризуется температурой, при которой стандартный образец (конус высотой 30 мм) при нагревании в печи по заданному режиму размягчается и, наклоняясь, касается своей вершиной подставки, на которой он стоит (рисунок 2.7, б). Эту температуру определяют стандартным пироскопом (конусом Зегера), устанавливаемым вместе с испытуемым образцом в лабораторную электрическую криптоловую печь (рисунок 2.7, а).

Стандартные пироскопы (ПК) представляют собой усечённые пирамиды таких же размеров, что и испытуемый образец, приготовленные из материала строго определённого химического состава, подобранного так, что, деформируясь при нагревании, пирамиды касаются своей вершиной основания подставки при температуре, обозначенной на них.

Инструментальный метод заключается в измерении температуры падения испытуемых конусов с помощью термопары с вторичным измерительным прибором или пирометром без применения пироскопов.

Спекаемость, пластичность, гранулометрический состав и полную усадку глин и каолинов определяли согласно ГОСТ 21216-2014. «Сырьё глинистое. Методы испытаний».

Гранулометрический состав исследуемых материалов определяли по зависимости от времени их оседания в жидкой среде и последующем взвешивании полученных фракций.



а



б

Рисунок 2.7 – Установка для определения огнеупорности (а) и колодки после испытаний на огнеупорность (б)

Пластичность исследуемых материалов определяли по разности значений влажности (числа пластичности) глинистой массы, соответствующих нижней границе текучести и границе раскатывания.

Спекаемость исследуемых материалов определяли по температуры спекания и температурного интервала спекания глинистого сырья.

За температуру спекания принимают температуру, при которой огневая усадка образца достигает максимального значения, а водопоглощение черепка не превышает 5 %.

За температурный интервал спекания принимают разность между температурой начала спекания глины и температурой, при которой получают черепок с наименьшим водопоглощением.

Обжиг образцов производили в лабораторных печах (рис. 2.6). Связующую способность глин и каолина определяли согласно ГОСТ 3594.6-93 «Глины формовочные огнеупорные. Метод определения предела прочности при сжатии в сухом состоянии».

Метод основан на определении сопротивления сжатию образца в сухом состоянии при приложении к нему нагрузки. Для чего готовят 2 кг смеси (по массе), состоящей из 95 частей стандартного (Вольского) песка и 5 частей исследуемой глины (каолина), перемешивая ее в течение 2 мин в лабораторных смесителях. Затем добавляют 165-170 см³ воды, закрывают смесители крышкой и перемешивают увлажненную смесь в течение 20 мин. Образцы изготавливают в металлической гильзе на лабораторном копре трехкратным ударом груза. Высота образцов должна быть (50±0,8) мм и контролируется тремя рисками, нанесенными на станине и штоке копра.

Образцы сушат в течение 1,5 ч в предварительно нагретом сушильном шкафу при температуре 180 °С, воздушно охлаждают до комнатной температуры, затем подвергают испытанию на приборе для определения предела прочности при сжатии в сухом состоянии.

Чувствительность глин и каолинов к сушке определяли по методу З.А. Носовой [46].

Чувствительность глин к сушке понимают как способность или склонность их давать трещины при сушке. Причиной возникновения трещин является неодинаковая величина усадки по сечению и по поверхности изделия. Усадка не может происходить равномерно для всего изделия, т.к. влажность в поверхностных и центральных зонах его в процессе сушки изменяется неодинаково.

Неравномерность усадки вызывает внутренние местные напряжения в материале, которые могут превысить его механическую прочность и вызвать деформацию сырца и образование трещин. Именно неравномерность усадки и обусловленные усадкой внутренние местные напряжения служат причиной образования трещин и брака при сушке. Чтобы уменьшить внутренние местные напряжения, в начальный период сушки влагу следует удалять медленно. При быстрой сушке могут возникнуть наружные и внутренние трещины. В те периоды сушки, когда частицы уже сблизилась и усадка изделий прекратилась, сушку можно вести интенсивно, т.к. условий для образования трещин при этом нет.

«Отощение» глин непластичными материалами приводит к уменьшению рабочей влажности и снижению воздушной усадки.

Хорошо сохнут глины, которые отличаются низким отношением усадочной воды к воде пор. Это коэффициент чувствительности глин к сушке $K_{\text{ч}}$. Этот показатель предложен З. А. Носовой. По физическому смыслу $K_{\text{ч}}$ выражает отношение объема воздушной усадки глинистого образца к объему пор в высушенном образце:

$$K_{\text{ч}} = \frac{V_{\text{ус}}}{V_{\text{пор}}} \quad (2.8)$$

где $K_{\text{ч}}$ – коэффициент чувствительности глин к сушке; $V_{\text{ус}}$ – объемная усадка образца при сушке; $V_{\text{пор}}$ – объем пор в высушенном образце.

Коэффициент чувствительности глин к сушке определяют по следующему соотношению:

$$K_{\text{ч}} = \frac{V}{V_0 \left(\frac{m_0 - m}{V_0 - V} - 1 \right)} \quad (2.9)$$

где V_0 – объем образца после формования, см^3 ; V – объем высушенного образца, см^3 ; m_0 – масса образца сразу после формования, г; m – масса высушенного образца, г.

Петрографические исследования и исследование химического состава отдельных элементов структуры проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6390LA (Jeol; Япония – рисунок 2.8, а) с вольфрамовым катодом и системой регистрации характеристического рентгеновского излучения. Условия съёмки 20 кV, SEI, BES, рабочее состояние 11 мм.

Петрографические исследования представленных огнеупорных изделий проведены в отражённом свете на микроскопах МИМ-8 (рисунок 2.8, б). Для изучения в отражённом свете были предварительно изготовлены полировки с использованием алмазных микропорошков.



а



б

Рисунок 2.8 – Электронный микроскоп JEOL JSM 6390LA (а) и оптический микроскоп МИМ-8 (б)

Шлакоустойчивость изделий определяли согласно DIN CEN/TS 15418:2006-09. «Methods of test for dense refractory products – Guidelines for testing the corrosion of refractories caused by liquids» (Огнеупоры. Методы испытания плотности. Руководства для испытания коррозии огнеупоров под воздействием жидкостей).

Возможны два подхода к выбору метода определения шлакоустойчивости: первый возможно более точное воспроизведение суммы всех производственных условий воздействия шлака на огнеупор; второй – получение дифференцированных показателей, характеризующих отдельные стороны процесса шлакоразъедания. Например, выяснение влияния химико-минералогического состава каждого огнеупора и шлака, структуры огнеупора, динамического воздействия шлака и др.

Первый путь (при условии достаточно полного воспроизведения условий) ценен тем, что дает возможность получить показатель стойкости того или иного огнеупора в реальных условиях. Однако полное воспроизведение условий работы теплового агрегата из лаборатории связано с большими трудностями. Кроме того, пользуясь общим показателем, часто нельзя выбрать направление улучшения свойств огнеупора, так как неизвестно, что является слабой его стороной – структура, прочность или химико – минералогические составы.

Поэтому в научно-исследовательских работах, цель которых – поиск материалов с наиболее высокой шлакоустойчивостью, более рационален второй путь получения дифференцированных показателей. Существует много методов определения шлакоустойчивости огнеупоров, которые можно разбить

на две группы: методы, отражающие только химико-минералогический состав огнеупора и шлака, так называемую пирохимическую активность взаимодействия огнеупора и шлака; методы, отражающие, помимо химико-минералогического состава, структуру и динамический характер воздействия шлака.

Вторая группа методов отличается тем, что в испытуемых образцах сохраняется структура, т. е. образцы целиком выпиливают из изделия или производятся по технологии производства изделий. Движение шлака при испытаниях практически отсутствует, за исключением небольших конвективных потоков расплавленной массы. В качестве образцов чаще всего применяют тигли из испытуемого огнеупора. При испытании изделий в виде кирпича в последнем высверливают цилиндрическое углубление, в которое засыпают шлак. Глубина проникновения шлака или объем растворенного огнеупора определяется обмером границ разрушения в разрезанном образце (рисунок 2.9). Эти методы называются статическими. Обжиг образцов с шлаком производится в лабораторной криптоловой печи (рисунок 2.10).

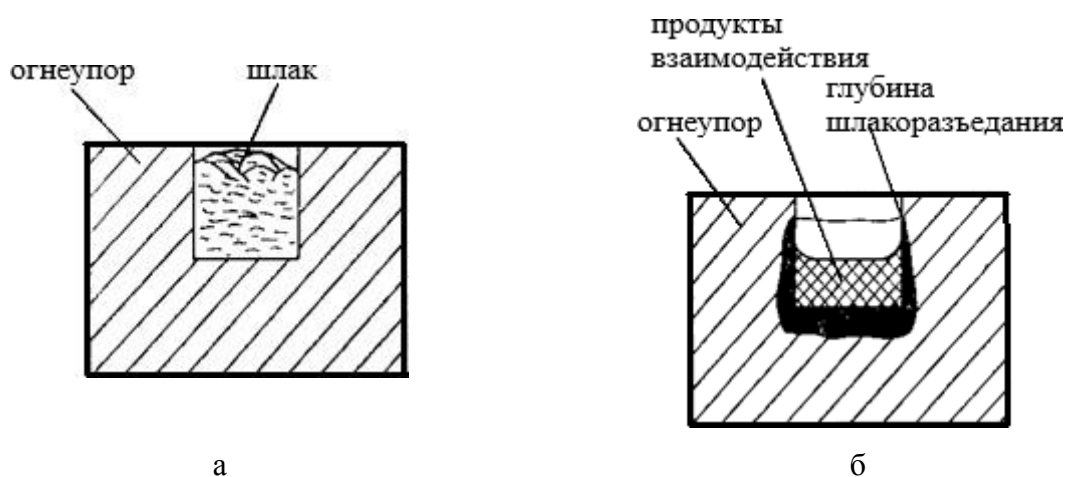


Рисунок 2.9 – Тигельный метод определения шлакоустойчивости огнеупоров

Этот метод применяют при активном взаимодействии шлака и огнеупора, когда степень разрушения огнеупора за время лабораторных испытаний велика, и объем и размеры образца меняются настолько, что сравнительно грубое измерение рельефа разрушенного огнеупора не вызывает большой относительной ошибки при замерах.



Рисунок 2.10 – Криптоловая печь и установка для определения температуры начала деформации под нагрузкой

При сравнительно малом разрушении огнеупора применяют метод, базирующийся на анализе шлака после испытания, что часто дает возможность получить более точные результаты. В этом случае количество огнеупора, растворенного в единице шлака, рассчитывают по формуле

$$\frac{M_{\text{огн}}}{M_{\text{шл}}} = \frac{C''_{\text{шл}} - C'_{\text{шл}}}{C_{\text{огн}} - C''_{\text{шл}}} \quad (2.10)$$

где $C'_{\text{шл}}$ – концентрация какого-либо определенного окисла в исходном шлаке, %; $C''_{\text{шл}}$ – концентрация того же окисла в продуктах взаимодействия, %; $C_{\text{огн}}$ – концентрация того же окисла в огнеупоре, %.

Более точные результаты получаются, если какой-либо оксид, входящий в огнеупор, в шлаке до испытания отсутствует (т. е. $C'_{\text{шл}} = 0$).

Истинную и насыпную плотности исследуемых материалов определяли по ГОСТ-2211–2020 пикнометрическим методом.

Истинная плотность ρ , выраженная в г/см^3 – отношение массы материала к его истинному объему (исключая объем пор).

Истинную плотность вычисляют по формуле:

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{m \cdot \rho_{\text{ж}}}{m + m_2 - m_1}, \quad (2.11)$$

где m – масса навески; m_1 – масса пикнометра с жидкостью; m_2 – масса пикнометра с жидкостью и навеской; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность вытесненной жидкости.

Среднее значение истинной плотности рассчитывают из двух параллельных определений, разница между результатами которых не должна превышать 0,005 г/см³.

Под насыпной плотностью подразумевают массу единицы объема порошкообразного материала в естественном состоянии с учетом его пористости. Под пористостью в данном случае понимают долю свободного пространства в слое зернистого материала. При постоянной истинной плотности насыпная плотность зависит от гранулометрического состава порошка, от характера поверхности и формы зерен, влажности и т. п.

Насыпную плотность в рыхлонасыпанном состоянии рассчитывают по формуле:

$$\rho_{\text{нас}} = \frac{m_2 - m_1}{v}, \quad (2.12)$$

где m_1 – масса тигля; m_2 – масса тигля с навеской; v – объем тигля.

Выводы по второму разделу

1. При выполнении работы использовались современные методы исследования и анализа состава и свойств материалов и изделий: химический рентгенофлуорисцентный анализ; рентгенофазовый анализ; методы определения керамических и механических свойств (водопоглощение, открытая пористость, кажущая плотность, истинная плотность, предел прочности при сжатии); метод определения чувствительности глины к сушке, метод определения шлакоустойчивости.

2. Исследования, испытания и измерения проводились в соответствии с требованиями нормативной документации, а также с использованием методик, разработанных на основании требований соответствующих ГОСТов, что обеспечило качество и надёжность исследований. Для обработки результатов исследований применялась современная вычислительная техника с лицензированным программным обеспечением.

3 ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ И ИХ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ШАМОТНЫХ ОГНЕУПОРОВ В ФУТЕРОВКЕ ВАГРАНОК

Одним из видов техногенных материалов, потенциально заменяющим дорогостоящие природные угли и коксы в металлургической и энергетической промышленности Республики Казахстан, являются отходы углеродистой огнеупорной футеровки и огарки обожжённых анодов производства первичного алюминия [4] с минимальным содержанием углерода от 85 мас. % загрязненных компонентами криолит-глинозёмного расплава. Возможным способом утилизации таких отходов является использование их в качестве восстановителя и топлива взамен дорогого и дефицитного кокса или угля в металлургической промышленности, где соединения фтора и щелочей помогут также разжижать металлургический шлак, экономя ещё и на использовании флюоритовых модификаторов шлака [10-15].

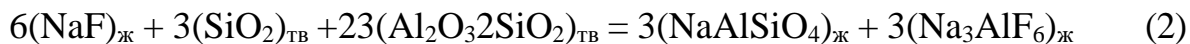
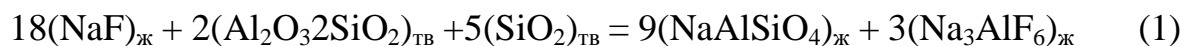
В то же время присутствие в составе плавильной шихты щелочных катионов и аниона фтора существенно осложняет условия службы футеровки тепловых агрегатов. Оценке разрушающих факторов, воздействующих на футеровку коксогововой вагранки по производству ЧШГ с использованием в качестве топлива углеродсодержащих отходов алюминиевой промышленности и разработке огнеупоров для повышений стойкости футеровки тепловых агрегатов, способных использовать фторсодержащие углеродистые отходы, посвящена настоящая работа.

3.1 Химический и фазовый состав шамотных огнеупоров после эксплуатации в условиях воздействия фторсодержащих корродиентов

Замена кокса на углеродистые отходы изменяет состав корродиентов, воздействующих на футеровку теплового агрегата. Использование отходов углеродистых электродов электролизеров дополнительно вносит в рабочую зону, кроме углерода, компоненты электролита: криолит (Na_3AlF_6), фтористый натрий (NaF), фтористый алюминий (AlF_3) и флюорит (CaF_2), содержание которых зависит от пористости углеродистых блоков.

В криолитовых расплавах по данным [47-48] присутствуют ионы: Al^{3+} ; Na^+ ; Al^+ ; AlF_6^{3-} ; AlF_4^- ; AlOF_2^- ; AlOF_3^{2-} . По величине обобщенного момента $\mu = \frac{z \cdot e}{r}$, где z – заряд иона; e – заряд электрона; r – радиус катиона, наиболее активными являются ионы AlF_4^- и AlOF_2^- [49, с. 4 – 191]. Кроме того, криолит при высоких температурах диссоциирует по уравнению $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \leftrightarrow 2\text{NaF} + \text{NaAlF}_4$, при этом и сам криолит и продукты его диссоциации являются высокотемпературными поверхностно – активными веществами, адсорбирующимися на внешних слоях твердых фаз.

Между алюмосиликатным огнеупором и основными компонентами электролита – криолитом и фтористым натрием возможно протекание нескольких реакций:



Исходя из химического состава боя электродов алюминиевого производства (таблица 1.5), содержание в них фторидных компонентов ($\text{NaF} + \text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{CaF}_2$) составляет ~ 28 мас. %, что неизбежно вызывает образование в тепловом агрегате большого количества фторсодержащего расплава, и с учетом реакций (1-3) его количество дополнительно возрастает вследствие растворения шамотного огнеупора в оксифторидном расплаве.

Внешний вид образцов огнеупоров после эксплуатации в течение одной кампании вагранки представлен на рисунках 3.1. и 3.2. Физико-химические свойства исходного огнеупора и образцов после эксплуатации – в таблице 3.1 [50,51].

Из данных рисунков 3.1, г и 3.2, г следует, что в изделиях после службы образовались зоны пропитки – рисунок 3.3, поэтому из представленных изделий были вырезаны образцы каждой из зон, которые анализировались отдельно – таблице 3.1.

Изделие после службы в шахте (рисунок 3.1) науглерожено на всю глубину, на рабочей поверхности имеется оплавленная корка. Геометрия изделия на нерабочих гранях практически сохранилась, рабочая корка изнашивалась равномерно. Ошлакованность присутствует и на боковых поверхностях изделия, что говорит о проникновении компонентов расплава и газовой фазы в швы между изделиями. Механического разрушения образца не наблюдается.



а



б



в



г



д

до службы: а; после службы: б – г – внешний вид, д – разрез

Рисунок 3.1 – Образцы шамотного огнеупора после службы в шахте вагранки



а



б



в



г

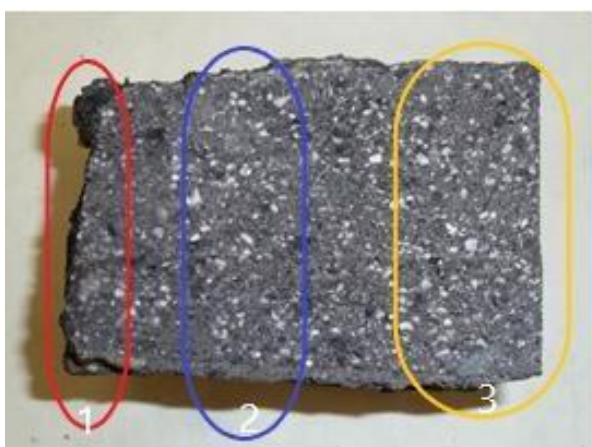


д

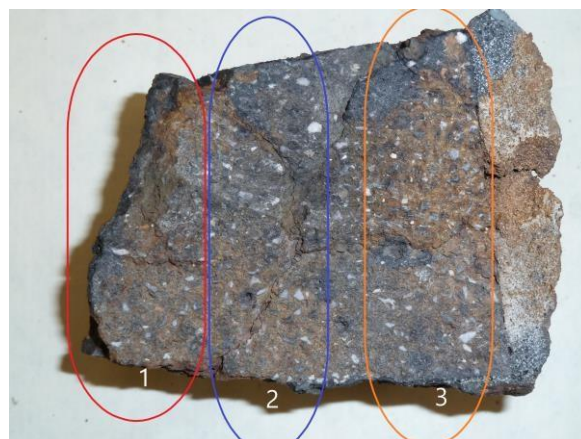
до службы: а; после службы: б – г – внешний вид, д – разрез

Рисунок 3.2 - Образцы шамотного огнеупора после службы в горне вагранки

Изделие после службы в горне (рисунок 3.2) имеет неправильную геометрию, особенно с рабочей поверхности, на которой присутствует оплавленная корочка толщиной до 5 мм. Науглероживания изделия не наблюдается. Образец рассечен внутренними трещинами, образовавшимися вследствие механического воздействия. Внутри изделия и по швам с соседними изделиями наблюдаются выплавки и уплотнённые зоны.



а



б

а – в шахте вагранки, б – в горне вагранки, 1 – рабочая зона, 2 – пропитанная (изменённая зона), 3 – наименее изменённая зона

Рисунок 3.3 – Зоны, образовавшиеся в изделиях после службы

Таблица 3.1 – Физико-химические свойства исследуемых образцов

Образец	Пористость открытая, %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
По сертификату для марки ШВГ	18,8-22,1	-	-
Изделие до службы (образцы № 1)	22,0	10,2	2,23
После службы в шахте (образцы № 3)			
корка рабочей зоны (оплавленная)	11,0	4,6	2,43
рабочая зона	13,5	6,0	2,25
переходная зона	16,0	8,1	2,23
пропитанная (наименее изменённая) зона	11,0	7,0	2,29
После службы в горне (образцы № 2)			
корка рабочей зоны (оплавленная)	14,5	6,2	2,35
рабочая зона	16,5	7,6	2,34
переходная зона	19,8	10,0	2,25
пропитанная (наименее изменённая) зона	17,0	8,6	2,26

Из данных таблицы 3.1 видно, что:

1. Исходные изделия по физико-химическим свойствам соответствуют требованиям сертификата и ГОСТ 3272-2002.

2. Изделия после службы в вагранке приобретают зональный характер, при этом изменения структуры по толщине (расстоянию от рабочего пространства) имеют сложный характер – рабочая зона уплотняется в большей степени, переходная – в несколько меньшей, а самая «холодная», наименее изменённая зона опять имеет более плотную структуру, чем переходная зона. Это говорит о разделении пропитывающих флюидов по составу по толщине футеровки (градиенту температур) и о концентрации более летучих составляющих в «холодной» части футеровки вследствие остановки переноса из-за отбора тепла водяным наружным охлаждением.

3. Изделие после службы в шахте вагранки имеет более плотное строение, чем после службы в горне. Это не обычно, и говорит о присутствии в составе плавильной шихты летучих компонентов, являющихся более сильными спекателями для алюмосиликатных огнеупоров, нежели оксиды железа и металлическое железо – основные компоненты рабочего пространства горна. Также следует отметить более равномерную структуру изделия, находящуюся за оплавленной коркой рабочей зоны, что говорит о равномерности воздействия спекающих факторов на всю структуру огнеупора по толщине футеровки.

4. Изделия после службы в горне вагранки имеют чётко выраженную оплавленную корку рабочей зоны, образовавшуюся на контакте с расплавом чугуна; рабочую зону, образовавшуюся вследствие пропитки расплава чугуна и/или шлака в огнеупор и существенно менее изменённые переходную и пропитанную (малоизменённую) зоны, структура которых мало отличается

от структуры исходного огнеупора, хотя спекающий фактор, действующий в шахте печи влияет на плотность структуры и в футеровке горна.

Химический состав исследуемых образцов.

Химический состав образцов до и после эксплуатации, а также ваграночного шлака представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Химический состав исследованных образцов

Образец	Содержание, мас. %								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	S	MnO
По сертификату для марки ШВГ	35,8-37,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Изделие до службы (образцы № 1)	37,7	54,3	3,75	0,71	0,58	0,27	1,59	0,008	0,024
Шлак ваграночной плавки	18,16	50,26	12,93	0,091	10,18	1,03	1,28	0,15	2,218
После службы в шахте (образцы № 3)									
корка рабочей зоны (оплавленная)	26,4	61,6	5,34	0,21	1,95	0,20	1,52	0,35	0,154
рабочая зона	29,61	57,12	4,22	0,66	1,04	0,29	1,85	0,19	0,126
переходная зона	35,25	51,72	3,96	0,71	0,54	0,31	2,16	0,16	0,068
пропитанная зона	38,62	50,44	3,12	1,19	0,27	0,47	2,27	0,14	0,016
После службы в горне (образцы № 2)									
корка рабочей зоны (оплавленная)	3,45	67,27	11,08	0,69	13,17	1,21	2,23	0,15	0,721
рабочая зона	37,36	52,49	4,79	0,80	0,43	0,31	1,94	0,06	0,041
переходная зона	25,11	65,92	4,72	1,20	0,49	0,40	1,44	0,29	0,036
пропитанная зона	37,22	51,81	3,34	0,86	0,31	0,36	1,95	0,02	0,03

Из представленных данных видно, что:

1. В результате плавки чугуна с шаровидным графитом в вагранке получается шлак с модулем основности 0,13, т.е. весьма кислый, что обуславливает необходимость высокой температуры перегрева для обеспечения его текучести при сливе. Оксиды железа (Fe₂O₃) в основном концентрируются в рабочей корке и глубоко за ее пределы не мигрируют. Их концентрация составляет примерно 11 мас. % (таблица 3.2, образец № 2). В других зонах содержание Fe₂O₃ находится в пределах 3-4 мас. %. Следует отметить также низкое содержание щелочных оксидов (0,091 мас. %) несмотря на их высокое содержание в углеродистой части шихты (таблица 3.2), что говорит об испарении щелочей и фтора в процессе получения чугуна.

2. Химический состав огнеупора закономерно изменяется по зонам от горячей контактной поверхности с малоизменённой «холодной». В процессе эксплуатации в огнеупоре накапливаются оксиды щелочных металлов и железа. Причём огнеупор после службы в шахте вагранки пропитывается более равномерно по глубине, чем после службы в горне.

Фазовый состав исследуемых образцов.

Фазовый состав исходного шамотного огнеупора и ваграночного шлака представлен на рисунке 3.4 и в таблице 3.3 [52, 53].

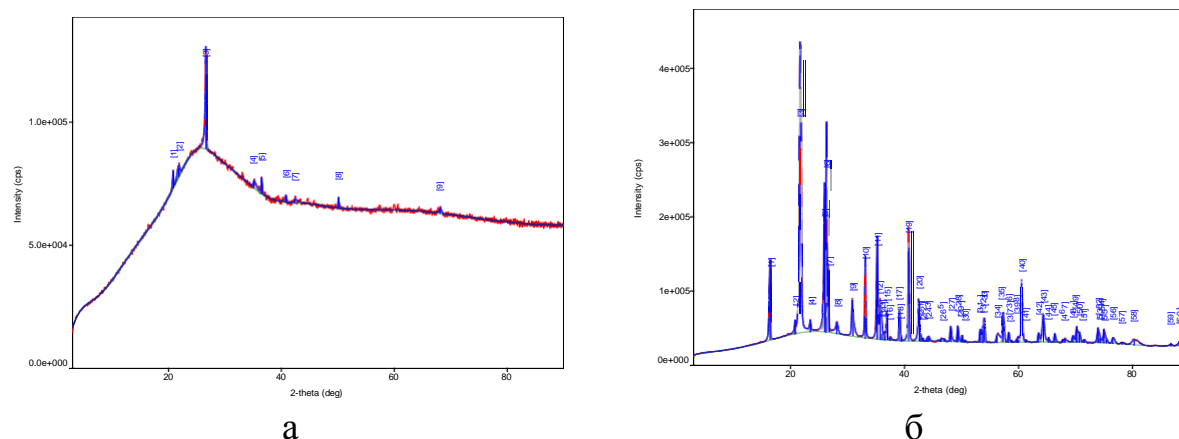


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы ваграночного шлака (а) и исходного шамотного изделия (б)

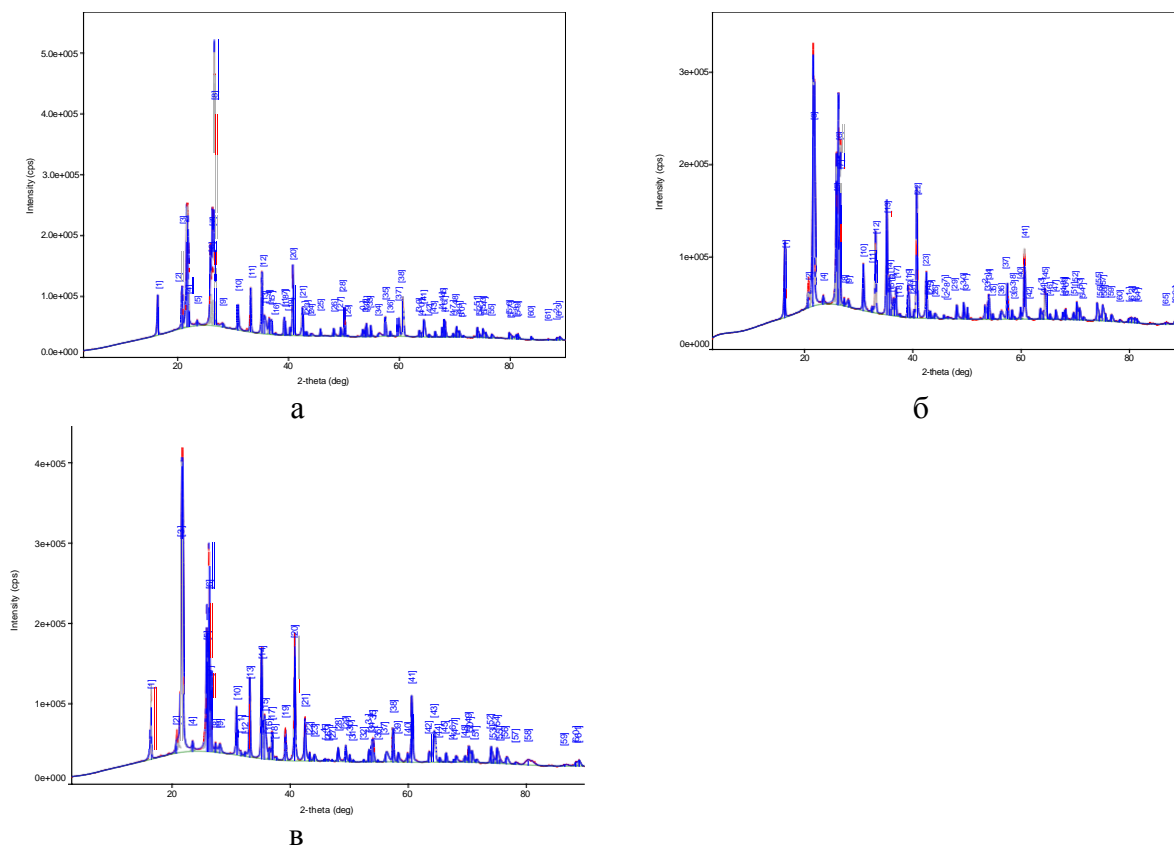
Таблица 3.3 – Фазовый состав ваграночного шлака и исходного шамотного огнеупора

Наименование фазы	Формула	Содержание, мас. %:	
		Шлак	ШБ
Стеклофаза	-	70-80	20-25
Корунд	Al_2O_3	-	2-4
Муллит + железистый гранат	$3Al_2O_3 \times 2SiO_2$ $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	-	50-55
Кристобалит	SiO_2	2-4	22-25
Фаялит	$Fe_2(SiO_4)$	5-7	1-2
Волластонит	$CaSiO_3$	2-5	-
Анортит	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	-	3-5
Магнетит + Вюстит	$Fe_3O_4 + FeO$	2-4	до 1
Ферриты кальция	$Ca(Fe_2O_4) + (Ca, Fe)O$	2-6	-

Из данных рисунка 3.4 видно, что минеральной основой исходного шамотного огнеупора являются муллит и кристобалит (кварц) при умеренном содержании стеклофазы анортитового состава. Небольшое количество корунда свидетельствует о использовании в шихте огнеупора высокоглинозёмистой добавки для повышения содержания муллита в матрице изделия.

Шлак ваграночной плавки практически полностью состоит из стекло- фазы железо-алюминат-кремнезёмистого состава (фаялит + алмадин + анортит).

Фазовый состав шамотного изделия после службы в шахте вагранки представлен на рисунке 3.5 и в таблице 3.4, а изделия после службы в горне вагранки – на рисунке 3.6 и в таблице 3.5.

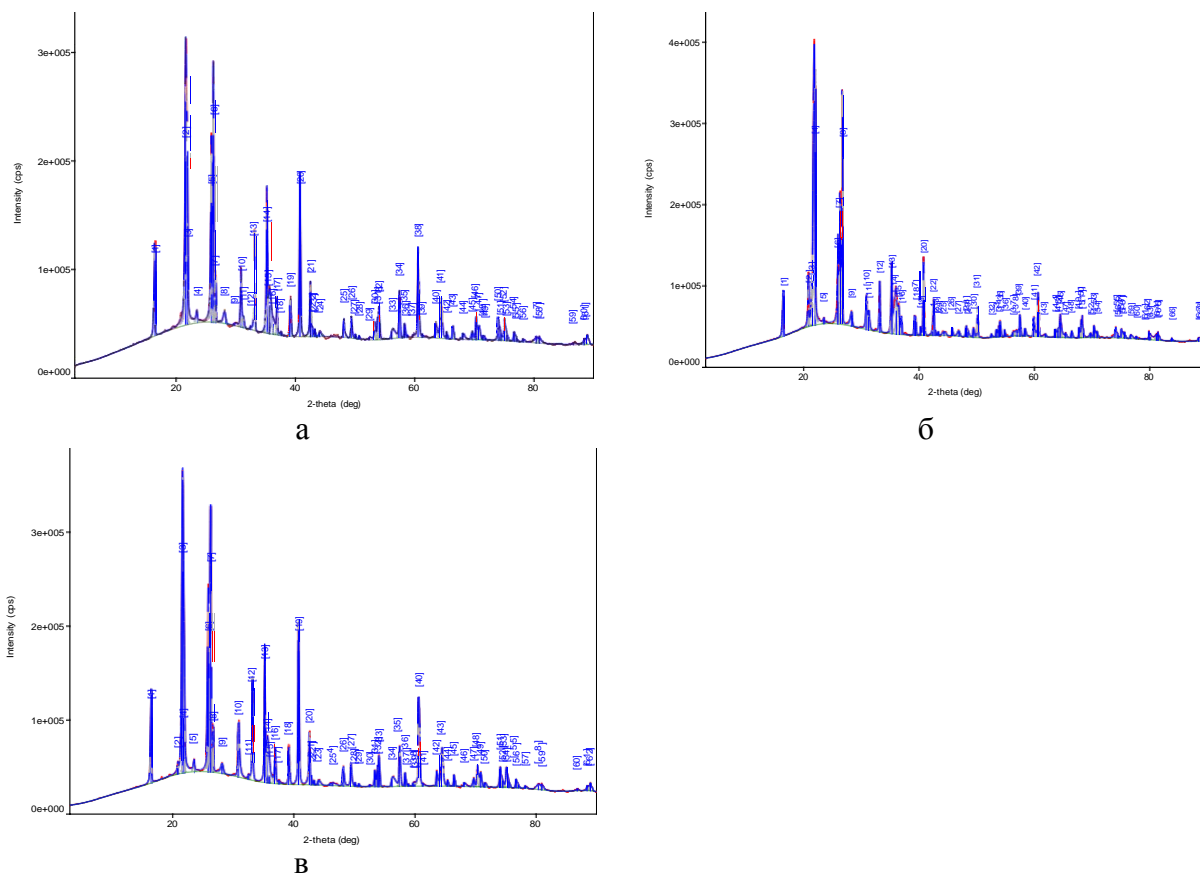


а – корочка рабочей зоны, б – рабочая зона, в – пропитанная зона

Рисунок 3.5 – Рентгенограммы зон шамотного огнеупора после службы в шахте вагранки

Таблица 3.4 – Фазовый состав огнеупора после службы в шахте вагранки

Фаза	Формула	Содержание, мас. %, в зоне		
		Корка рабочей зоны	Рабочая зона	Пропитанная зона
Стеклофаза	-	30-35	30-35	25-30
Ранклинит	$Ca_3Si_2O_7$	2,3	0,9	1,0
Геленит	$Ca_2(Al_2SiO_7)$	-	1,1	-
Муллит	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	38,0	42,0	47,0
Кристаллит	SiO_2	14,0	19,0	19,0
Фаялит	$Fe_2(SiO_4)$	1,7	0,1	0,2
Ферриты кальция	$Ca(Fe_2O_4)$	1,7		2,8
Анортит	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	4,0	3,4	-
Гематит	Fe_2O_3	1,5	-	-



а – корочка рабочей зоны, б – рабочая зона, в – пропитанная зона

Рисунок 3.6 – Рентгенограммы зон шамотного огнеупора после службы в горне вагранки

Таблица 3.5 – Фазовый состав огнеупора после службы в горне вагранки

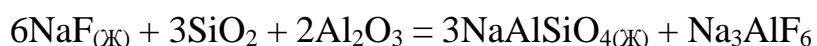
Фаза	Формула	Содержание, мас. %, в зоне		
		Корка рабочей зоны	Рабочая зона	Пропитанная зона
Стеклофаза	-	до 40	30-35	25-30
Ранклинит	$Ca_3Si_2O_7$	-	5,1	1,0
Геленит	$Ca_2(Al_2SiO_7)$	-	1,1	следы
Муллит	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	17,0	12,0	22,5
Кристобалит	SiO_2	9,0	11,0	12,0
		0,70		
Ферриты кальция	$Ca(Fe_2O_4)$	0,20	11,0	следы
Анортит	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	0,04	12,0	20,0
Вюстит	FeO	32,0	0,7	следы
Гематит	Fe_2O_3	0,6	2,0	6,0

Из представленных данных видно, что в процессе эксплуатации в огнеупоре возрастает количество стеклофазы и меняется её состав с преимущественно анортитового на анортит – фаялитовый.

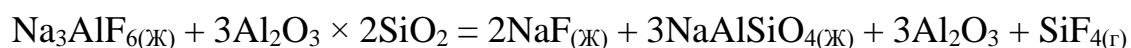
После службы в шахте вагранки изменение фазового состава огнеупора происходит по пути увеличения количества до 30-35 % и изменения состава стеклофазы с анортитового на кальций-железо-силикатную (таблица 3.4). При этом в огнеупоре повышается содержание оксидов железа (в виде ферритов кальция и силикатов железа) и снижается содержание огнеупорных фаз – муллита и кристобалита, даже с учётом вторичной кристаллизации муллита в процессе эксплуатации огнеупора. Общее содержание внедрённых фаз составляет от 9,0 % в корке рабочей зоны до 2,8 % в пропитанной, менее изменённой зоне.

После службы в горне вагранки фазовый состав огнеупора меняется более кардинально (таблица 3.5). Корка рабочей зоны огнеупора практически полностью состоит из шлакового гарнисажа – стеклофазы ферритного состава (до 40 %) и вюстита (32,0%) с остатками огнеупорных фаз – муллита 17,0%, кристобалита 9,0%. Менее изменённые зоны также отличаются повышенным содержанием ферритных фаз (стеклообразных и кристаллических) и существенным снижением содержания первичных огнеупорных фаз – муллита и кристобалита.

Этот установленный факт можно описать реакциями взаимодействия компонентов алюмосиликатного огнеупора – стеклофазы, муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ и кристобалита SiO_2 с фторсодержащими компонентами, попавшими в шлаковый расплав с углеродистыми отходами с образованием стеклофазы нефелинового состава и криолита [54-56]:

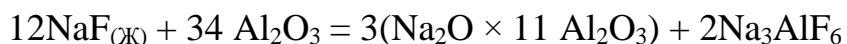


Криолит, попавший в расплав с углеродистыми отходами и вновь образующийся криолит начинают взаимодействовать с муллитом, с образованием газообразного тетрафторида кремния и стеклофазы нефелинового состава:



Причём обе реакции будут происходить с увеличением объёма, т.е. с разрыхлением структуры огнеупора.

Свободный корунд Al_2O_3 также взаимодействует с фторидами с образованием алюминатов натрия и криолита, но увеличения объёма при этом не происходит:



Прямых указаний на возможность прямой реакции фторида натрия с оксидом кремния в литературе нет, хотя, вероятно, такая реакция возможна в

присутствии паров воды с образованием силиката натрия и кремнефтористого натрия, что косвенно подтверждается опытом эксплуатации кислых диначесовых огнеупоров в электролизёрах алюминиевого производства [57].

Нефелиновая стеклофаза также может растворять оксид кремния с образованием альбитовой стеклофазы:

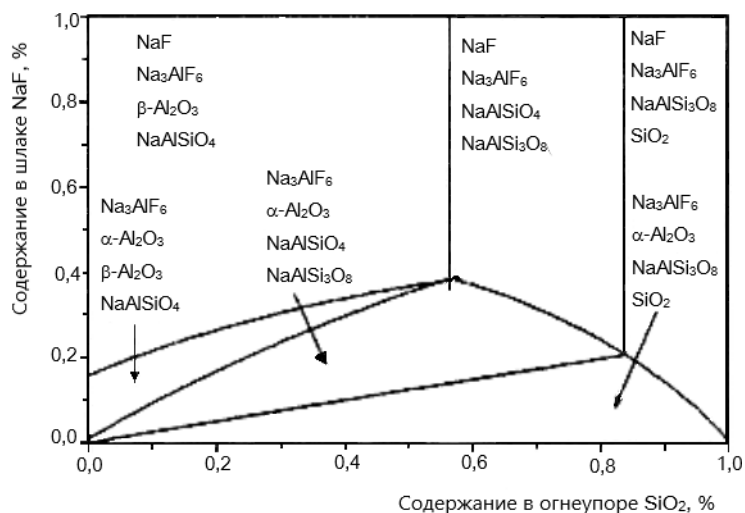


Рисунок 3.7 – Диаграмма сосуществования фаз при взаимодействии криолита с алюмосиликатными огнеупорами (при изменении соотношения оксида алюминия к оксиду кремния) по [58, с. 4 – 460]

Продуктами взаимодействия фторсодержащего шлака с алюмосиликатными огнеупорами (при постоянном поступлении в расплав новых порций фторида натрия и криолита с углеродистыми отходами) будет стеклофаза нефелинового или нефелин – альбитового состава. Пары натрия также взаимодействуют с алюмосиликатным огнеупором с образованием стеклофазы альбит-нефелинового состава.

На рисунке 3.7 [58, с. 4 – 460] приведена картина сосуществующих фаз, образующихся в процессе взаимодействия фторсодержащего шлака с алюмосиликатным огнеупором.

На рисунке 3.8 приведены диаграммы состояния систем $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ и $\text{NaF} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ [59, с. 4 – 232]. Из представленных графика и диаграмм видно, что растворимость оксидов в фторсодержащем расплаве уменьшается с увеличением щёлочности системы, при этом температура солидуса незначительно уменьшается с увеличением содержания оксида кремния в огнеупоре (по направлению от нефелинового состава к альбитовому). Таким образом, с точки зрения температур плавления продуктов взаимодействия алюмосиликатного огнеупора с фторсодержащим металлургическим шлаком, увеличение содержания оксида алюминия в алюмосиликатном огнеупоре

практически не имеет смысла до состава, отвечающего чистому муллиту.

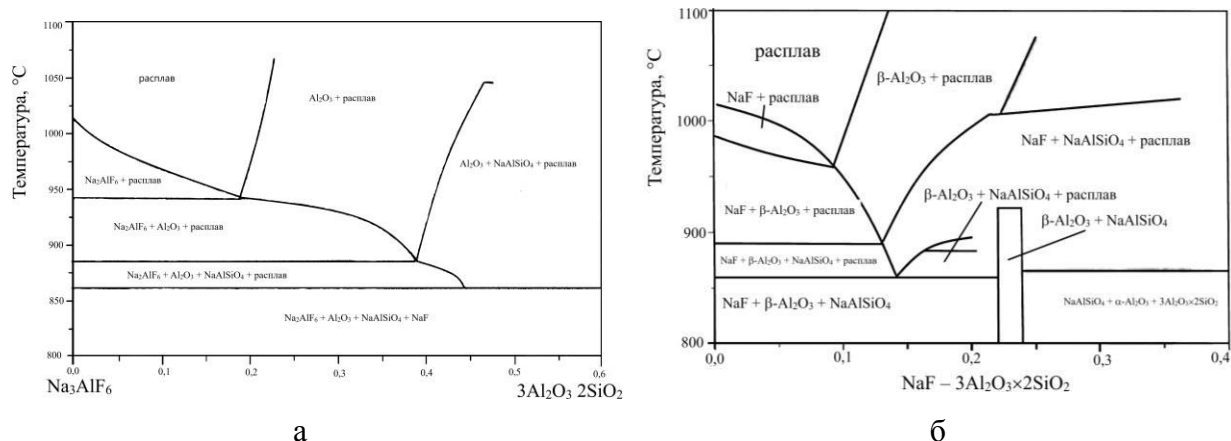


Рисунок 3.8 – Диаграммы состояния систем $\text{Na}_3\text{AlF}_6-2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ (а) и $\text{NaF}-2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ (б)

В присутствии в расплаве оксида кальция нефелиновая ($T_{\text{пл}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) и альбитовая ($T_{\text{пл}} = 1120 \text{ }^\circ\text{C}$) стеклофазы перекристаллизуются в анортит ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, $T_{\text{пл}} = 1553 \text{ }^\circ\text{C}$) – геленитовую ($\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_7)$, $T_{\text{пл}} = 1390 \text{ }^\circ\text{C}$) с выделением свободных щелочей обратно в расплав или в газовую фазу.

Следует отметить, что в процессе перерождения огнеупора содержание муллита снижается меньшим темпом, чем снижение содержания кристобалита, что говорит о растворении в пропитывающем расплаве сначала силикатов (стеклофаза и кристобалит) и большей стойкости муллита.

3.2 Эволюция структуры шамотного огнеупора при эксплуатации под воздействием фтористощелочных корродиентов

Исследованы механизмы износа алюмосиликатного огнеупора в условиях ваграночной плавки чугуна с использованием в качестве восстановителя углеродных отходов алюминиевого производства – Приложение 1 [60]. Показано, что основная часть фтор- и щелочесодержащих примесей в углеродных отходах удаляется в верхней части шахты и практически не влияет на стойкость огнеупора.

Основной процесс разрушения футеровки – химическое взаимодействие компонентов огнеупорной кладки и газовой атмосферы печи, содержащей газообразный фтор и пары щелочных металлов, которые существенно ускоряют перерождение структуры огнеупора.

Особенностью эволюции структуры шамотных огнеупоров в процессе эксплуатации под воздействием фторсодержащих корродиентов заключается в следующем:

1. Отчётливо прослеживается постоянство содержание муллита в различных зонах шамотных изделий после эксплуатации, как в шахте, так и в горне (таблицах 3.7 и 3.8) и некоторое повышение количества муллита в пропитанной зоне огнеупора после эксплуатации в шахте вагранки (таблица 2.9), несмотря на различные условия эксплуатации.

Термодинамические потенциалы реакций образования фторидов и оксидов в огнеупорной футеровке (таблица 3.6) показывают, что оксидные компоненты шихты являются более термодинамически устойчивыми по сравнению с фторидами. Последние, как правило, образуют летучие компоненты и в процессе эксплуатации в условиях металлургического производства, могут улетучиваться с продуктами окисления кокса. По этой причине, в рабочих зонах отработавших в футеровке изделий, продуктов взаимодействия фторидов с компонентами алюмосиликатного огнеупора не обнаруживается.

Кроме того, быстрое удаление фторидов в газовой фазе способствует большей скорости разрушения футеровки теплового агрегата, что заметно сокращает его кампанию (в случае чугунолитейной вагранки – до одной недели).

Таблица 3.6 - Термодинамические потенциалы реакций образования фторидов и оксидов [59]

Реакция	ΔG , кДж/моль	Интервал температур, К
$2Al_{ТВ} + 2/3O_{2Г} = Al_2O_{3ТВ}$	1582	298 – 931,7
$2Al_{Ж} + 3/2O_{2Г} = Al_2O_{3ТВ}$	-	931,7 – 2000
$2Al_{Ж} + 3/2O_{2Г} = Al_2O_{3ТВ}$	-	2000 – 2500
$Fe_{ТВ} + 1/2O_{2Г} = FeO_{Г}$	244,1	298 – 1033
$3Fe_{ТВ} + 2O_2 = Fe_2O_{4ТВ}$	1022	900 – 1033
$2Fe_{ТВ} + 3/2O_{2Г} = Fe_2O_{3ТВ}$	742,3	250 – 1033
$Mn_{ТВ} + 1/2O_{Г} = MnO_{ТВ}$	363	298 – 1000
$3Mn_{ТВ} + 2O_{2Г} = Mn_3O_{4ТВ}$	1281,2	298 – 1000
$2Mn_{ТВ} + 3O_{2Г} = Mn_2O_{3ТВ}$	894,7	298 – 1000
$Mn_{ТВ} + O_{2Г} = MnO_{2ТВ}$	466,8	298 – 1000
$2Na_{ТВ} + 1/2O_{2Г} = Na_2O_{ТВ}$	376,4	298 – 371
$Si_{ТВ} + 1/2O_{2Г} = SiO_{ТВ}$	410,3	298 – 1683
$Si_{ТВ} + O_{2Г} = SiO_{2ТВ}$	826	1683 – 2250
$Al_{ТВ} + 1/2F_{2Г} = AlF_{ТВ}$	406,1	298 – 931,7
$Al_{ТВ} + 3/2F_{2Г} = AlF_{3ТВ}$	1281,2	298 – 931,7
$Fe_{ТВ} + F_{2Г} = FeF_{2ТВ}$	661,6	298 – 1033
$Fe_{ТВ} + 3/2F_{2Г} = FeF_{3ТВ}$	916,9	298 – 1033
$Mn_{ТВ} + F_{2Г} = MnF_{2ТВ}$	753,6	298 – 1000
$Mn_{ТВ} + 3/2F_{2Г} = MnF_{3ТВ}$	933,7	298 – 1000
$Na_{ТВ} + 1/2F_{2Г} = NaF_{Г}$	540,1	298 – 371
$Si_{ТВ} + 2F_{2Г} = SiF_{4Г}$	1511	298 – 1683
$Si_{Ж} + 2F_{2Г} = SiF_{4Г}$	-	1683 – 2000

2. Отсутствие щелочных и фторидных фаз в зонах изделий, вероятно вследствие большого парциального давления соответствующих газообразных фаз в порах и структуре шамотного огнеупора, а также миграции этих газообразных фаз в рабочее пространство агрегата с последующим удалением их с печными газами.

3. Дополнительное образование муллита в некоторых зонах огнеупора в шахте вагранки обусловленное, видимо, синтезом вторичного муллита из глинозёма (корунда), непрореагировавшего в процессе обжига шамотных изделий, при минерализующем воздействии соединений фтора из газовой фазы

шахты.

В шлаке ваграночной плавки и в огнеупорах после эксплуатации не установлено фторсодержащих соединений и щелочесодержащих фаз, что говорит о преимущественном удалении фтористых и щелочных компонентов из углеродного боя алюминиевого производства с печной атмосферой из зон выше футерованного пояса.

Механизмы износа огнеупора в шахте и в горне вагранки различны.

В шахте на огнеупор воздействует, в основном, газовая фаза – пары щелочей, возможно фтористых соединений, восстановительная атмосфера, приводящая к образованию сажистого углерода по реакции: $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ по всему объёму футеровки. На рабочую поверхность воздействует также активные низшие оксиды металлов и появляющаяся металлическая фаза. Всё это приводит к интенсивному химическому износу шамотного огнеупора с образованием большого количества железосодержащей стеклофазы с низкой температурой плавления. Из огнеупорной основы в первую очередь с корродиентами взаимодействует силикаты (стеклофаза, кварц), вторичная муллитизация в процессе эксплуатации идёт весьма активно, что связано с минерализующем действием фторсодержащих паров печной атмосферы.

В горне на огнеупор воздействуют механические нагрузки, превышающие предел прочности огнеупора на сжатие и химические нагрузки со стороны расплавов металла и низкоосновного шлака. В результате, в футеровке горна огнеупор разрушается механически и уже потом – химически растворяясь с контактной поверхности в низкоосновном шлаке. Пропитки огнеупора в горне шлаком практически нет, по стеклофазе идёт пропитка оксидами железа с восстановлением последнего в объёме огнеупора под действием атмосферы.

Таким образом, для замедления процесса коррозии алюмосиликатного огнеупора в фтор- щелочесодержащих корродиентах, необходимо снижение удельной поверхности взаимодействия корродиентов с огнеупором (повышение плотности структуры огнеупора) и повышение содержания химически стойкого муллита в огнеупоре.

Выводы по третьему разделу

1. Исследованы механизмы износа алюмосиликатного огнеупора в условиях воздействия шлаков и газовой фазы, возникающей при использовании фтор- и щелочесодержащих углеродных отходов алюминиевого производства. Показано, что основная часть фтор- и щелочесодержащих примесей в углеродных отходах удаляется в верхней части шахты и практически не влияет на стойкость огнеупора.

2. Установлен основной процесс разрушения футеровки – химическое взаимодействие компонентов огнеупорной кладки и газовой атмосферы печи, содержащей газообразный фтор и пары щелочных металлов, которые существенно ускоряют перерождение структуры огнеупора и его разрушение.

3. Для замедления процесса разрушения алюмосиликатных огнеупоров

под действием фтор-щелочесодержащих корродиентов, необходимо снижение удельной поверхности взаимодействия корродиентов с огнеупором (повышение плотности и понижение пористости структуры огнеупора) и повышение содержания химически стойкого муллита в огнеупоре.

4 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЛОТНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ АГРЕГАТОВ, ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ

Изучение условий службы огнеупоров в футеровке чугунолитейных вагранок, анализа литературных источников по вопросу воздействия агрессивных корродиентов на алюмосиликатные огнеупоры [61-63] показали перспективность и экономическую целесообразность использования в этих условиях шамотных, муллитокремнеземистых, муллитовых, муллитокорундовых и др. огнеупоров, отличающихся от обычных повышенной плотностью.

Для получения алюмосиликатных огнеупорных изделий с максимальной плотностью предлагается использовать разрабатываемое на территории Республики Казахстан огнеупорное алюмосиликатное сырье – огнеупорные глины и каолины месторождений: Аркалыкского, Берлинского (глины) и Алексеевского (каолин) [64,65]. Химический состав сырья указанных месторождений приведен в таблицах 4.1-4.2.

Таблица 4.1 – Химический состав исследованных глин

Месторождение	Содержание, мас. %						Огнеупорность, °С	Истинная плотность, г/см ³
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	RO	R ₂ O	Δm _{прк.}		
Аркалыкское	48,11-72,56	35-48	1,5-6,5	1,00-1,26	1,20-2,54	12-16	1710-1770	2,52
Берлинское	51,47-63,25	24,43-30,84	1,81-2,96	0,86-1,56	0,75-2,40	7,84-12,43	1650-1730	2,48

Таблица 4.2 – Химический состав исследованного каолина

Месторождение	Содержание, мас. %						Огнеупорность, °С	Истинная плотность, г/см ³
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	RO	R ₂ O	Δm _{прк.}		
Алексеевское	44,09-45,88	37,05-44,00	0,25-0,84	0,35-0,43	-	13,85-14,39	1760-1790	2,68

4.1 Физико-химические и технологические исследования сырья

Большинство технологий алюмосиликатных огнеупорных изделий включают два основных передела:

- производство шамота (синтетического огнеупорного заполнителя);
- производство связующей системы, обеспечивающей пластичность и связность шихте, что необходимо для прессования и формования изделий, а при высоких температурах (обжиг) – спекание и упрочнение изделий.

Таким образом, для получения шамота можно использовать любое по пластичности огнеупорное сырьё или смесь нескольких материалов, а для связки необходимо использовать только высокопластичное глинистое сырьё.

Аркалыкское месторождение огнеупорных глин характеризуется невыдержанной мощностью пластов глины, резкий переход от одних сортов к другим, а также преимущественно сухарный тип глинистых пород. Глина относится к высокоосновному сырью с содержанием Al_2O_3 до 48 мас. % на прокалённое вещество и средним содержанием красящих оксидов ($Fe_2O_3 + TiO_2$) 4,6 мас. %. По минеральному составу глина представляет собой полиминеральное сырьё с преимущественным содержанием каолинита и гиббсита. В грубодисперсной части присутствуют кварц и гематит. Часть железа ассоциирована с глинистыми породами (преимущественно с гиббситом). Месторождение активно разрабатывается и используется для получения кускового огнеупорного шамота.

Берлинское месторождение огнеупорных глин характеризуется горизонтальной пластовой залежью каолинитово-гидрослюдистых глин переменной мощности от 0 до 9 м. Относится к основному сырью с содержанием Al_2O_3 до 32 мас. % и средним содержанием красящих оксидов ($Fe_2O_3 + TiO_2$) 2,9 мас. %. По минеральному составу глина относится к мономинеральному каолинит-гидрослюдистому сырью. В качестве примесей представлен кварц. Месторождение активно разрабатывается и используется для получения, как обожжённого шамота, так и пластичных связующих глин.

Алексеевское месторождение каолина характеризуется переменной мощностью линз, залегающих на различных уровнях, плавный переход окраски от белого с серовато-желтоватому, а также преимущественно сухарный тип пород. Наряду с сухарными, встречаются и рыхлые разновидности. Относится к высокоосновному сырью с содержанием Al_2O_3 до 44 мас. % и средним содержанием красящих оксидов ($Fe_2O_3 + TiO_2$) 1,1 мас. %. По минеральному составу сырьё представлено каолином примесями кварца и полевого шпата. Месторождение разрабатывается и используется для получения обогащённого каолина, кварц-каолинитовых смесей и кварц-полевошпатового концентрата.

Результаты оценки гранулометрического состава глинистого сырья седиментационным способом по ГОСТ 21216-2014, приведенные в таблице 4.3 и на рисунке 4.1, позволяют классифицировать Берлинскую глину как высокодисперсное сырьё с содержанием частиц < 0,001 мм более 99 %, а Аркалыкскую глину и Алексеевский каолин как среднедисперсное сырьё с содержанием частиц < 0,001 мм менее 60 %.

Таблица 4.3 – Гранулометрический состав исследуемого сырья

Сырьё	Содержание частиц, мас. %, размером, мм					
	1,00-0,25	0,25-0,06	0,06-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001
Аркалыкская глина	7,0	1,8	23,2	9,6	17,7	31,6
Берлинская глина	0	0	12,0	5,2	12,4	70,3
Алексеевский каолин	5,5	14,5	31,6	7,5	24,4	16,5

Согласно диаграмме Охотина глина Берлинского месторождения относится к группе пластичного сырья, глина Аркалыкского месторождения и каолин Алексеевского месторождения относятся к группе малопластичного глинистого сырья.

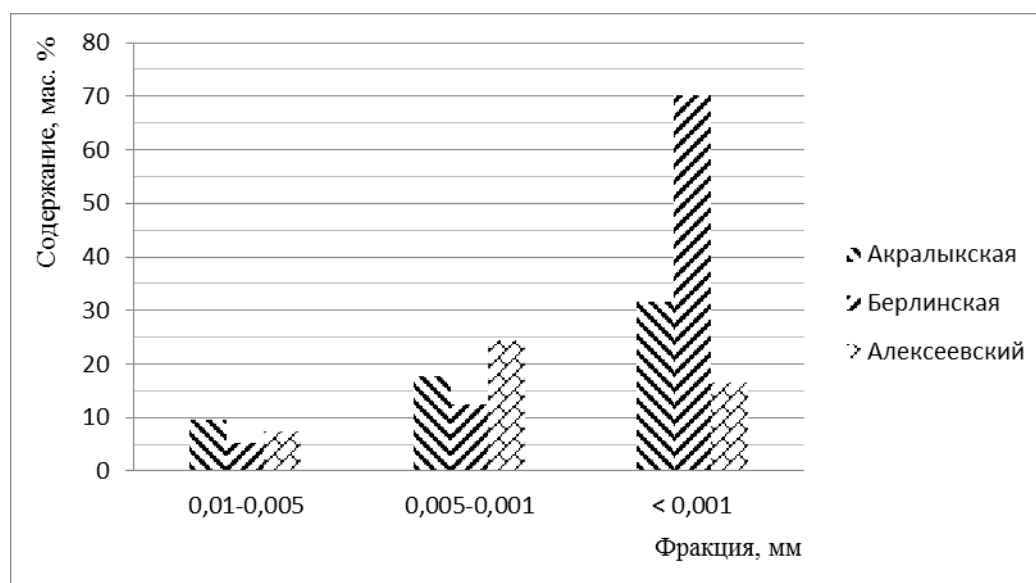
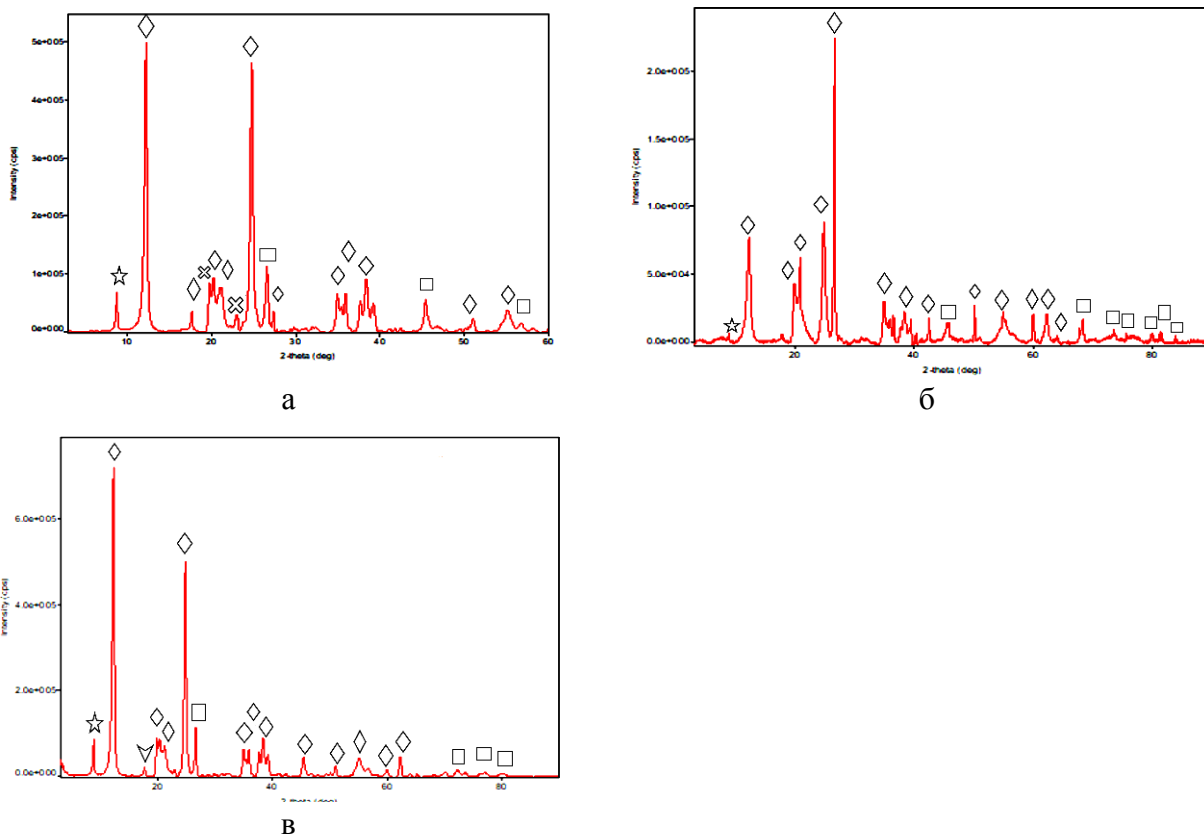


Рисунок 4.1 – Гистограмма распределения частиц по фракциям в исследуемом сырьё

Минеральный состав глинистого сырья оценивался методом рентгенофазового анализа, выполненном на дифрактометре Miniflex 600 (CuK α -излучение, $\lambda=1.541862 \text{ \AA}$, интервал съёмки – 3,00–60,00 °, шаг сканирования – 0.02 °). Съёмка образцов проводилась без нагревания в атмосфере воздуха при скорости движения счетчика 1 град/мин. Результаты расшифровки дифрактограмм приведены на рисунке 4.2.

Анализ полученных данных показывает, что фазовый состав:

– Аркалыкской глины представлен преимущественно каолинитом (межплоскостное расстояние d , нм, равно 0,716, 0,484, 0,356, 0,223), с примесью гиббсита (d , нм, равно 0,485, 0,437), а в качестве непластичных примесей присутствуют кварц (d , нм, равно 0,245, 0,224) и гематит (d , нм, равно 0,269, 0,251, 0,168). Причём, для основного каолинита характерна низкая степень упорядоченности структуры, на что указывает отсутствие на дифрактограммах рентгеновских рефлексов в интервале межплоскостных расстояний 0,35- 0,25 нм, тогда как каолиниты с совершенной кристаллической структурой дают в данном диапазоне четыре чётких рефлекса;



а – глина Аркалыкского месторождения; б – глина Берлинского месторождения; в – каолин Алексеевского месторождения -☆ – мусковит; ◇ – каолинит; × – гибсит; V – анортит; □ – кварц

Рисунок 4.2 – Рентгенограммы исследуемого алюмосиликатного сырья

– Берлинской глины представлен каолинитом (d , нм, равно 7,138; 3,562; 2,5599; 2,7498); кварцем (d , нм, равно 3,351; 3,3458; 1,819), гидрослюдой (d , нм, равно 5,009; 2,1097; 1,9801) и монтмориллонитом (d , нм, равно 4,5001; 2,5509; 1,701);

– Алексеевского каолина представлен каолинитом (d , нм, равно 7,142; 3,569; 2,551; 2,328); кварцем (d , нм, равно 3,339), гидрослюдой (d , нм, равно 9,978; 5,009; 2,1097; 1,9801) и кальциевым полевым шпатом (d , нм, равно 3,994; 3,771; 3,747; 3,645; 3,173; 2,887).

Особенности гранулометрического (высокое содержание тонкодисперсных частиц), химического и минерального составов, а также состояние структуры (неупорядоченность каолинита) будут благоприятно сказываться на спекаемости исследуемого алюмосиликатного сырья. При этом наиболее перспективной в технологии сверхплотных алюмосиликатных огнеупоров в качестве сырья для получения шамота можно признать Аркалыкскую глину, мономинеральный состав которой и неупорядоченность каолинита благоприятно будут сказываться на её как реологических, так и керамических свойствах. Высокая пластичность Берлинской глины позволяет использовать её в качестве сырья, как для получения шамота, так и для использований в качестве связующей глины.

4.2 Технологические свойства исследуемого глинистого сырья

К основным технологическим свойствам алюмосиликатного сырья для производства огнеупоров относятся пластичность, спекаемость, воздушная и огневая усадка, огнеупорность.

Пластические свойства исследуемого сырья оценивались числом пластичности по Аттербергу (ГОСТ 21216-2014), которое представляет собой разность в процентном содержании воды при верхнем и нижнем пределах пластичности, т.е. на границах перехода глиняной пасты из пластичного в текучее и полутвердое состояние.

Пластические свойства исследуемых глин приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Пластичность исследуемого сырья

Сырьё	Предел текучести, %	Граница раскатывания, %	Число пластичности	Классификация по ГОСТ 9169-2021
Аркалыкская	33,33	20,00	13,33	умеренно пластичное
Берлинская	33,41	15,35	18,06	среднепластичная
Алексеевский	25,34	12,01	13,27	умеренно пластичное

Из анализа данных таблицы 4.4. видно, Берлинская глина относится к пластичному сырью, а Аркалыкская глина и Алексеевский каолин – с умеренно пластичному.

При производстве изделий на основе глинистого сырья сушка является важнейшим технологическим фактором. Выбор режима сушки в значительной степени определяется свойствами массы, формами и размерами изделий.

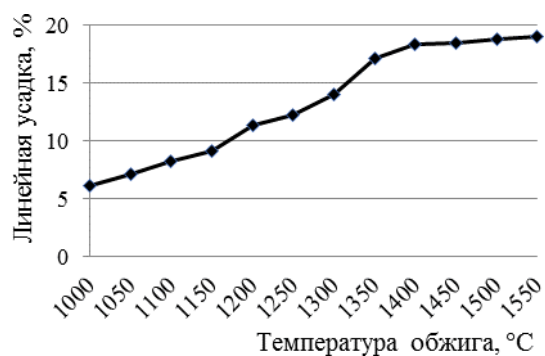
Определение спекаемости исследуемых глин проводилось по ГОСТ 21216-2014. Из средней испытываемой пробы размером частиц менее 1 мм, затворенной водой до состояния рабочего теста и тщательно промятой, изготавливались пластичным способом образцы в виде плиток 50×50 мм и кубиков 25×25 мм, высушивались до воздушно-сухого состояния, после чего обжигались в лабораторной печи с силитовыми нагревателями от 1000 до 1550 °С с интервалом 50 °С и выдержкой при конечной температуре обжига 2 часа.

Охлаждение образцов осуществлялось совместно с печью. Затем образцы подвергались испытаниям: на плитках определялась огневая усадка, водопоглощение; на кубиках – механическая прочность. Результаты определения керамических свойств исследуемого сырья представлены в виде кривых спекания на рисунках 4.3–4.5.

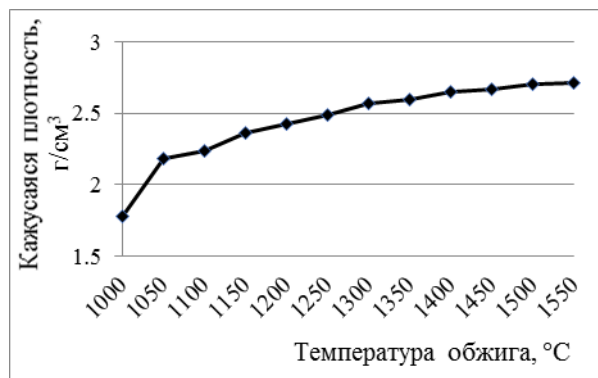
Анализ кривых спекания исследуемого сырья позволяет определиться с температурами и интервалами температур, количественно характеризующими спекаемость сырья (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Спексаемость исследованного сырья

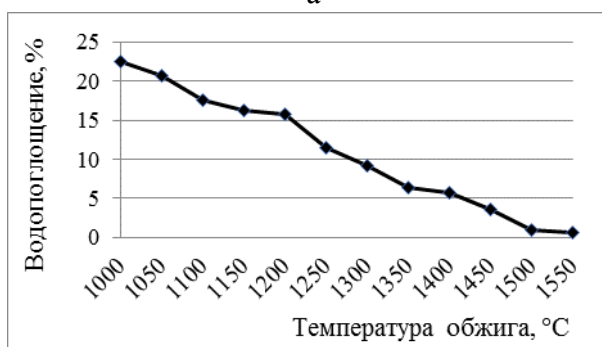
Температура, °С	Аркалыкская				Берлинская				Алексеевский			
	Δl , %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	В, %	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	Δl , %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	В, %	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	Δl , %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	В, %	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа
1000	6,2	1,78	22,4	4,5	4,2	1,73	15,2	7,5	3,6	1,34	31,7	4,0
1050	7,1	2,18	20,6	11,0	5,6	1,89	13,6	8,0	4,1	1,38	30,4	8,0
1100	8,3	2,24	17,5	19,0	8	1,98	12,7	10,0	6,1	1,46	28,2	11,0
1150	9,2	2,36	16,2	27,0	9,2	2,14	7,9	12,5	6,9	1,59	18,9	12,5
1200	11,4	2,43	15,8	47,0	10,6	2,26	1,9	16,6	11,1	1,71	10,0	14,0
1250	12,3	2,49	11,4	50,0	11,1	2,31	1,2	23,0	12,6	1,78	6,0	23,0
1300	14,0	2,57	9,2	51,0	11,6	2,32	0,5	42,5	14,0	1,83	2,9	35,0
1350	17,2	2,60	6,4	65,0	12,0	2,33	0,3	62,0	16,7	1,91	1,1	51,0
1400	18,4	2,65	5,8	97,0	11,2	2,30	0,9	48,0	18,5	2,05	0,9	93,0
1450	18,5	2,67	3,6	121,0	-	-	-	-	19,2	2,14	1,7	75,0
1500	18,8	2,70	0,9	145,0	-	-	-	-	-	-	-	-
1550	19,0	2,71	0,6	159,0	-	-	-	-	-	-	-	-



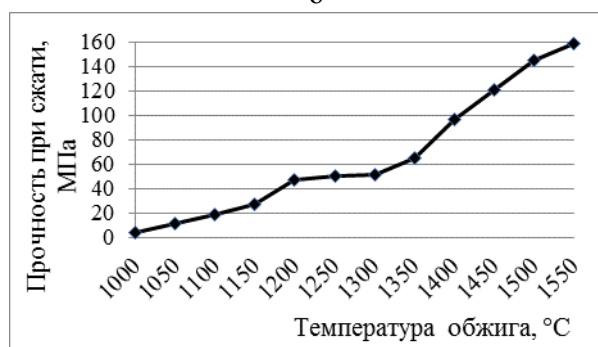
а



б



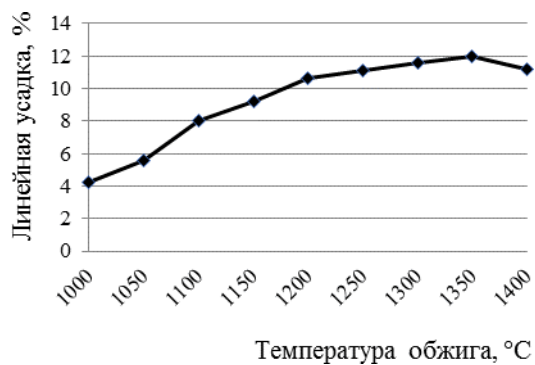
в



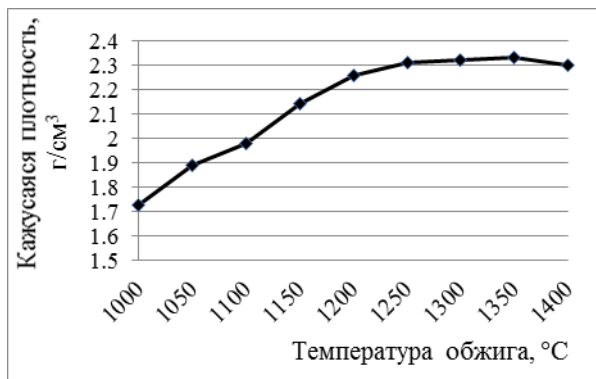
г

а – линейная усадка, %; б – кажущаяся плотность, г/см³; в – водопоглощение, %; г – предел прочности при сжатии, МПа

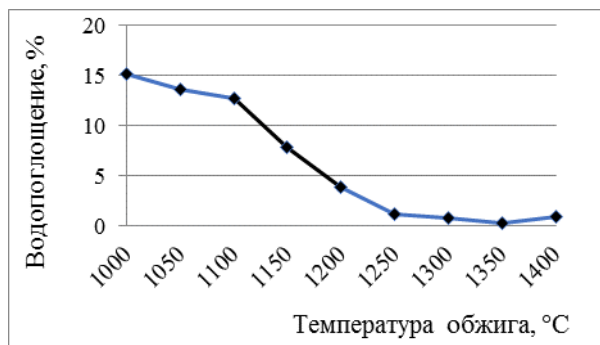
Рисунок 4.3 - Кривые спекания Аркалыкской глины



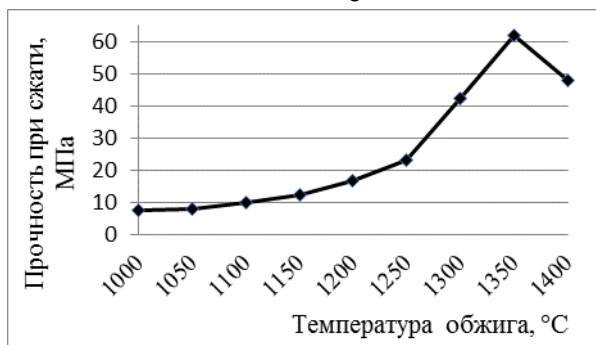
а



б



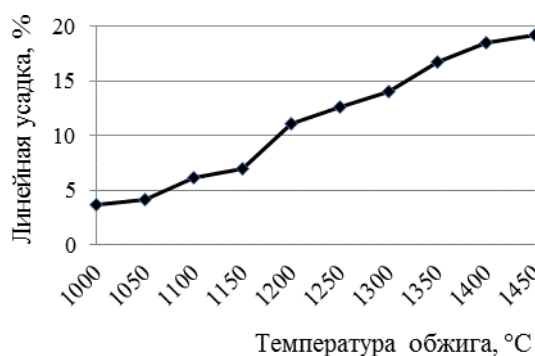
в



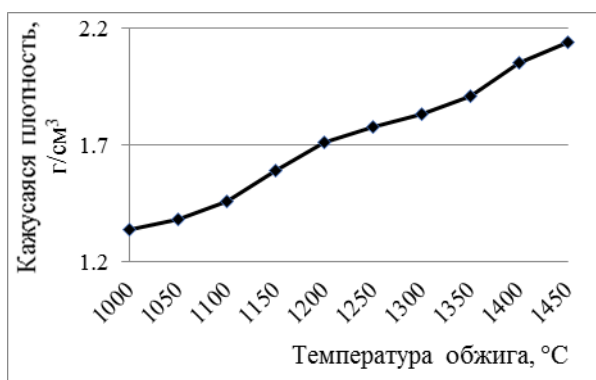
г

а – линейная усадка, %; б – кажущаяся плотность, г/см³;
 в – водопоглощение, %; г – предел прочности при сжатии, МПа

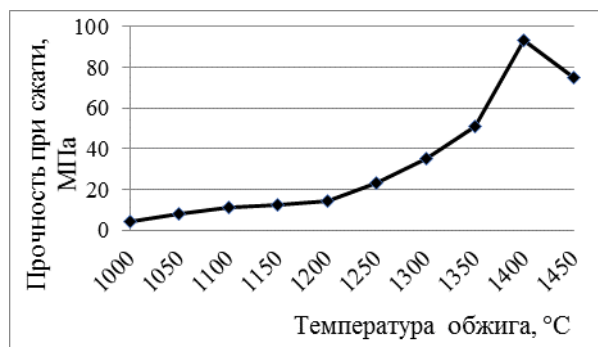
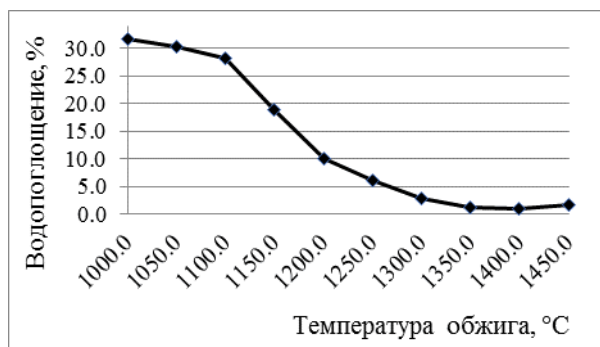
Рисунок 4.4 - Кривые спекания Берлинской глины



а



б



в

г

а – линейная усадка, %; б – кажущаяся плотность, г/см³;
 в – водопоглощение, %; г – предел прочности при сжатии, МПа

Рисунок 4.5 - Кривые спекания Алексеевского каолина

Из данных таблицы 4.5 и рисунков 4.3-4.5 видно, что оптимальной температурой спекания (водопоглощение менее 1 %, усадка практически прекратилась) для Аркалыкской глины является 1500-1550 °С; для Берлинской глины – 1320-1350 °С и для Алексеевского каолина – 1350-1400 °С.

Поведение исследованных глин (рисунки 4.3-4.5) с повышением температуры при обжиге в интервале от 1000 до 1550 °С заметно различно. Так, при обжиге Аркалыкской глины, кажущаяся плотность (рисунок 4.3, б) и предел прочности при сжатии (рисунок 4.3, г) возрастают с 1,78 до 2,71 г/см³ и с 4,5 до 159 МПа соответственно с повышением температуры от 1000 до 1550 °С. По фазовому составу Аркалыкская глина является каолиновой со значительным содержанием гидраргиллита, при дегидратации которого повышается содержание Al₂O₃ в шихте.

Последний при температуре выше 1200-1250 °С (рисунок 4.3, г) взаимодействует с SiO₂ (образующемся при разложении каолинита) и образует муллит, вызывая повышение плотности и прочности спекаемого образца. Уплотнению и упрочнению также способствует увеличение объема при синтезе муллита на ~7,6 %.

В отличие от Аркалыкской, Берлинская глина имеет некоторое ограничение по кажущейся плотности и пределу прочности при сжатии (рисунки 4.4, б и 4.4, г). Такое поведение обусловлено более высокой дисперсностью этой глины, которая содержит до более 70 % глинистых частиц размером < 0,001 мм (рисунок 4.1) и практически полностью спекается в интервале температур 1250-1350 °С. Дальнейшее повышение температуры обжига ведет к разрыхлению образцов и уменьшению их плотности и прочности.

Изменение свойств при обжиге Алексеевского каолина находятся между показателями Аркалыкской и Берлинской глин, что соответствует и количеству в нем дисперсных частиц с размером < 0,001 мм (рисунок 4.1).

Кроме того, одним из важнейших показателей качества огнеупорных глин является огнеупорность, а технологических свойств – связующая способность, чувствительность к сушке, воздушная усадка.

При определенных условиях испытаний огнеупорность зависит только от химического состава и отчасти от минерального, т. е. характеризует чистоту исследуемого сырья. Результаты расчета огнеупорности и некоторые технологические свойства исследуемого глинистого сырья приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Технологические свойства исследуемого алюмосиликатного сырья

Свойства	Аркалыкская глина	Берлинская глина	Алексеевский каолин
Число пластичности	14	24	5,0
Связность, МПа	5,0	5,6	3,5
Связующая способность (% стандартного песка)	45	65	-
Чувствительность к сушке, Кч	1,95	3,4	0,55
Воздушная усадка, %	1,4	2,5	0,3
Температура начала спекания, °С	1350	1200	1350
Огнеупорность, °С	> 1720	1630	> 1720
Истинная плотность, г/см ³	2,52	2,48	2,68

4.3 Разработка технологии получения плотных алюмосиликатных огнеупоров

Как показано в разделе 3.2. для эффективной эксплуатации алюмосиликатных огнеупоров в условиях воздействия щелоче- и фторсодержащих корродирующих агентов их важнейшими показателями являются максимально высокое содержание муллита и минимальная поверхность взаимодействия, которая характеризуется открытой пористостью и водопоглощением.

Таким образом, процесс получения алюмосиликатных огнеупоров, стойких к воздействию фторсодержащих корродиентов, сводится к разработке технологии получения огнеупоров с максимальной плотностью. При этом максимально плотными должны быть и шамот (в смысле синтетический наполнитель), и сами огнеупорные изделия.

Качество огнеупоров, в т. ч. алюмосиликатных, зависит от правильного выбора сырьевых материалов, оптимального способа их подготовки для получения максимально плотной структуры конечных изделий. В случае изготовления огнеупоров по традиционной шамотной технологии применяются смеси сырьевых материалов, состоящие из безусадочного материала (шамот, кварц) и пластичного компонента (глины или каолина), обеспечивающего необходимые реологические свойства массы и её связующую способность.

Недостатками традиционных шамотных масс для рядовых и плотных огнеупоров на основе классических алюмосиликатных составов являются не

большая плотность структуры и, как следствие, высокая пористость и низкая прочность на сжатие за счёт недостаточной степени спекания, как самого шамота, так и связующей матрицы при температурах обжига 1320-1350 °С. Введение различных химических добавок (например, соды, фосфорной кислоты и её солей) с целью интенсифицирования спекания отрицательно сказывается на термомеханических свойствах изделий [66, с. 4 – 256, 70].

Кроме того, известно, что регулирование спекаемости, а также важнейших эксплуатационных свойств шамотных изделий, таких, как металло- и шлакоустойчивость и термостойкость, возможно двумя путями [71, с. 4 – 344, 72]:

- путём оптимизации свойств получаемой структуры, главным образом плотности, за счёт получения плотного шамота, оптимизации зернового состава шамота и его количества в шихте, а также способов его подготовки и введения в состав массы;

- путём получения максимально плотной «керамической» структуры изделия за счёт получения тонкодисперсной смеси наполнителя и связующей матрицы, их плотной упаковки при прессовании и полного спекания при обжиге.

В многошамотных зернистых массах с малым содержанием матрицы (глинисто – шамотной системы) в 25-35 % особое внимание обращается на содержание фракции меньше 0,063 мм по ряду причин. Во-первых, именно эта фракция наиболее активно влияет на степень спекания материала. Во-вторых, пластичная глина находится в таких изделиях в количествах, достаточных лишь для образования вместе с тонкомолотой фракцией шамота (мельче 0,063 мм) тонких плёнок, связывающих более крупные шамотные зёрна. В связи с этим высокая термостойкость многошамотных изделий обеспечивается наличием в них межзёренных трещин и прослоек стеклофазы, обуславливающих низкий модуль упругости этих изделий и пониженную химическую стойкость.

В настоящее время все алюмосиликатные огнеупоры получают по первому варианту, поскольку он обеспечивает оптимальное соотношение между себестоимостью производства изделий и комплексом их физико-химических свойств (прочность, плотность, термостойкость, температура начала деформации под нагрузкой, металло- и шлакоустойчивость).

Но этот вариант не позволяет получать изделия с максимальной плотностью, что необходимо для успешной эксплуатации в условиях воздействия фтор- и щелочесодержащих корродиентов (низковязкий шлак и фторсодержащая газовая атмосфера) в металлургии, энергетике и других отраслях, способных утилизировать фторсодержащие отходы промышленности.

Второй вариант – производство алюмосиликатных огнеупоров по «керамической» технологии даёт возможность получать огнеупорные изделия с максимальной плотностью структуры (минимальной открытой пористостью и водопоглощением), но такая структура будет иметь меньшую термостойкость (способность противостоять резким перепадам температур) за счёт отсутствия фрагментарной структуры и меньшей пористости. Однако, для предполагаемых областей применения высокоплотных алюмосиликатных огнеупоров в технологиях утилизации фторсодержащих отходов: производство

литейного чугуна, энергетика, производство минеральной ваты, утилизация твёрдых бытовых отходов и др. длительность кампании футеровки определяется её стойкостью к химической коррозии, а не стойкостью к перепадам температур, учитывая стационарный характер процессов.

В настоящее время такой технологии производства алюмосиликатных огнеупоров не существует. Поэтому в данной работе рекомендуется технология получения высокоплотных алюмосиликатных огнеупоров по принципу получения керамических изделий.

Качество огнеупоров непосредственно зависит от правильного выбора сырьевых материалов и оптимального способа их подготовки для получения конечных изделий. В случае изготовления огнеупоров по шамотной технологии применяются смеси сырьевых материалов, состоящие из пластичного компонента (глины и/или каолина), обеспечивающего необходимую связующую способность массы, и безусадочного материала (шамот) рационального зернового состава, обеспечивающего максимальную плотность структуры.

В многошамотных массах с малым содержанием глины (до 15-20 мас.%) особое внимание обращается на содержание шамота фракции менее 0,063 мм по ряду причин. Во-первых, именно эта фракция наиболее активно влияет на степень спекания материала. Во-вторых, глина находится в таких изделиях в количествах, достаточных лишь для образования вместе с тонкой фракцией шамота (менее 0,063 мм) тонких плёнок, цементирующих более крупные шамотные зерна. В связи с этим высокая термостойкость многошамотных изделий обеспечивается наличием в них более подвижных (вследствие малого содержания глины) межшамотных прослоек, обуславливающих низкий модуль упругости этих изделий.

4.3.1 Подготовка глины на связку

Основное назначение огнеупорной глины, предназначенной на связку в огнеупорных изделиях – обеспечение реологических свойств шихты на стадии смешения и формования и обеспечение спекания структуры на стадии обжига. В связи с этим она должна быть равномерно распределена в шихте и обладать высокой связующей способностью. Улучшение пластических и связующих свойств глин возможно в результате их обогащения и тонкого диспергирования. При этом важным моментом является температура сушки, которая не должна превышать температуру начала дегидратации глинистых минералов, чтобы глина не потеряла свою пластичность.

В производственных условиях для приготовления глины на связку применяется схема либо с сушильным барабаном, либо с мельницей – сушкой, включающие грубый помол глины на глинорезках до кусков с размером 50-70 мм; сушку до остаточной влажности не менее 9-10 %; тонкий помол, как правило, в дезинтеграторе и транспорт в бункера.

В настоящей работе глины и каолин сушили в лабораторных сушильных шкафах при температуре 80-90 °С до остаточной влажности менее 10%; измельчались в лабораторных бегунах до прохождения через сито № 05 не менее 95%.

4.3.2 Подготовка шамота

Наиболее важным фактором в производстве алюмосиликатных огнеупоров является плотность (водопоглощение) и зерновой состав шамота, регулируя который можно изменять свойства (прочность, металло-шлакоустойчивость, термостойкость) изделий. Причём играет роль как плотность (водопоглощение) самого шамота, так и зерновой состав заполнителя, который должен обеспечивать максимально плотную упаковку зёрен.

Альтернативным вариантом реализации максимально плотной структуры огнеупора может служить реализация структуры из мелких, максимально плотных зёрен шамота и связующей глины / каолина, спрессованной и обожжённой до минимального водопоглощения.

Для получения плотного шамота с водопоглощением менее 1 % в работе использовали глины Берлинского и Аркалыкского месторождения (таблица 1.1), каолин Алексеевского месторождения (таблица 1.2) и технический глинозём АО «Алюминий Казахстана».

Из высушенного алюмосиликатного сырья с остаточной влажностью 9 - 10 % без дополнительного введения воды или иных связующих на лабораторном гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 300 кг/см^2 в металлическую форму прессовали брикеты в виде цилиндров высотой и диаметром 30 мм.

4.3.3 Состав брикетов для получения шамота

Полученные брикеты сушили при температуре $110 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24-48 ч до постоянной массы и обжигали в лабораторных муфельных печах при температурах, обеспечивающих их максимальное спекание. Температура обжига для брикетов из Аркалыкской глины (масса 2) составила $1500\text{-}1520 \text{ }^\circ\text{C}$, для брикетов из Берлинской глины (масса 1) – $1320\text{-}1350 \text{ }^\circ\text{C}$, для брикетов из Алексеевского каолина (масса 3) – $1350\text{-}1380 \text{ }^\circ\text{C}$; выдержка при конечной температуре обжига во всех случаях была 2 часа. Температуры выбраны на основе данных табл. 4.5 для получения шамота с водопоглощением менее 1%.

Также были изготовлены два вида специального шамота, содержащего 65 (масса 4) и 75 (масса 5) мас. % Al_2O_3 . Для этого использовали рядовой технический глинозём, подвергали его тонкому мокрому помолу в лабораторной вибрационной мельнице М-10 с металлическими мелющими телами при соотношении шары / глинозём = 6 / 1 с применением ускорителя помола – олеиновой кислоты (0,015 мас. % сверх 100 %) до среднего размера частиц 5-7 мкм. Полученная суспензия с влажностью 50-55 % смешивалась с шликером из Аркалыкской глины с влажностью 60-65%. Соотношение между глинозёмом и глиной, считая на сухое вещество, составило, мас. %:

- для шамота, содержащего 65 мас. % Al_2O_3 – 61 глины и 39 глинозёма;
- для шамота, содержащего 75 мас. % Al_2O_3 – 41 глины и 59 глинозёма.

Полученные массы высушивали в лабораторном сушильном шкафу при температуре $110 \text{ }^\circ\text{C}$ до остаточной влажности 5-7%, после чего из них формовали брикеты высотой и диаметром 30 мм аналогично предыдущим

массам. Брикеты обжигали до их полного спекания (1550 и 1650 °С соответственно) в лабораторной муфельной печи с карбидкремниевыми нагревателями с выдержкой при конечной температуре обжига 4 часа.

4.3.4 Изготовление изделий

Полученный шамот по видам масс дробили на лабораторной щековой дробилке до фракции менее 5 мм и подвергали тонкому помолу в лабораторной вибромельнице М-10 с металлическими шарами при соотношении шары / шамот = 5 / 1, до полного прохода через сито 0,063 мм. Затем в мельницу добавлялась соответственно Берлинская глина, Аркалыкская глина или Алексеевский каолин в сухом виде (влажность 9-10 %) из расчёта получения массы состава, мас. %: шамота – 85 и глины / каолина – 15. В случае высокоглинозёмистых масс (№№ 4 и 5) использовали Аркалыкскую глину при соотношении, мас. %: высокоглинозёмистый шамот / Аркалыкская глина = 85 / 15. Глина смешивалась с шамотом в виде шликера влажностью 50-55 % при совместном мокром помоле в лабораторной вибромельнице при соотношении шары / материал = 5 / 1. Полученные массы сушились при температуре 80-90 °С до остаточной влажности 5-6%, протирались через сито 0,2 мм и подвергались магнитному обогащению.

4.3.5 Определение оптимальной температуры обжига

За оптимальную температуру обжига принимали температуру, при которой водопоглощение обожженных образцов составляло не более 1 %. В промышленном производстве по величине водопоглощения судят о качестве полученного шамота. Оптимальные температуры обжига для исследованных составов представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Оптимальные температуры обжига

Состав	Компоненты	Состав шихты, мас. %	Температура обжига, °С
1	Глина Берлинская	100	1400
2	Глина Аркалыкская	100	1490
3	Каолин Алексеевский	100	1480
4	Каолин Алексеевский + технический глинозем	61 + 39	1550
5	Глина Аркалыкская + технический глинозем	41 + 59	1650

Из пресс-порошков исследуемых шихт без использования дополнительной воды или иных связующих при удельном давлении 400 кг/см² прессовали изделия в виде тиглей – цилиндров высотой и диаметром 50 мм с отверстием глубиной и диаметром 20 мм и образцы цилиндрической формы высотой и диаметром 50 мм для определения керамических свойств.

Физико-химические свойства полученных образцов представлены в таблицах 4.8- 4.10.

Таблица 4.8 – Керамические свойства готовых образцов

Показатель	Для массы №				
	1	2	3	4	5
Линейная усадка, %	11,4	11,7	15,8	12,0	12,0
Открытая пористость, %	2,4	0,9	0,3	2,3	2,1
Водопоглощение, %	1,0	0,4	0,1	0,8	0,1
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,38	2,45	2,58	2,73	2,81
Предел прочности при сжатии, МПа	35,4	36,2	43,5	65,4	75,6
Огнеупорность, °С	1690	1650	1650	> 1720	> 1720
Температура деформации под нагрузкой, °С	начала	1390	1490	1550	1570
	40 %	1560	1580	1670	1720

Таблица 4.9 – Химический состав готовых образцов, мас. %

Номер массы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
1	60,4	35,2	1,5	1,3	0,5	0,4	0,3	2,5
2	55,4	40,8	2,0	1,0	0,7	0,6	0,1	1,1
3	52,8	44,4	0,4	1,0	1,3	0,02	0,1	0,8
4	33,8	62,9	1,0	0,7	0,5	0,2	0,0	0,7
5	24,4	72,4	0,7	0,9	0,6	0,3	0,0	0,6

Таблица 4.10 – Фазовый состав исследованных огнеупоров

Номер массы	Фазовый состав, массовая доля, %		
	Муллит 3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	Кристаллит SiO ₂	Стеклофаза
1	18,0	46,0	36,0
2	31,0	35,0	34,0
3	32,0	35,0	33,0
4	68,0	15,0	17,0
5	82,0	3,0	15,0

Из данных таблицы 4.8 видно, что:

– по разработанной лабораторной технологии получены алюмосиликатные огнеупорные изделия с содержанием Al₂O₃ от 35,2 до 72,49 мас. % и содержанием муллита от 18 до 82 мас. %, водопоглощением менее 1 % и практически одинаковой плотностью керамического черепка для всех исследуемых образцов, различающихся между собой по химическому и минералогическому составу (таблицах 4.8-4.10);

– разработанная технология позволяет получать сверхплотные огнеупорные изделия шамотного и высокоглинозёмистого состава при температурах обжига, таких же, как в существующих в настоящее время технологиях;

– полученные образцы масс 1-3 (таблице 4.8) соответствуют требованиям для марки ША ГОСТ 390-2018 «Изделия огнеупорные шамотные. Технические условия», образцы массы 4 – марке МЛУ 62, а массы 5 – марке МКП-72 по ГОСТ 24704-2015 «Изделия огнеупорные корундовые и высокоглинозёмистые. Технические условия».

В промышленных условиях для получения алюмосиликатных огнеупорных изделий по предложенной технологии рекомендуется использовать типовое оборудование огнеупорного и керамического производства. Рекомендуемая технологическая схема получения плотных алюмосиликатных огнеупорных изделий представлена на рисунке 4.6.

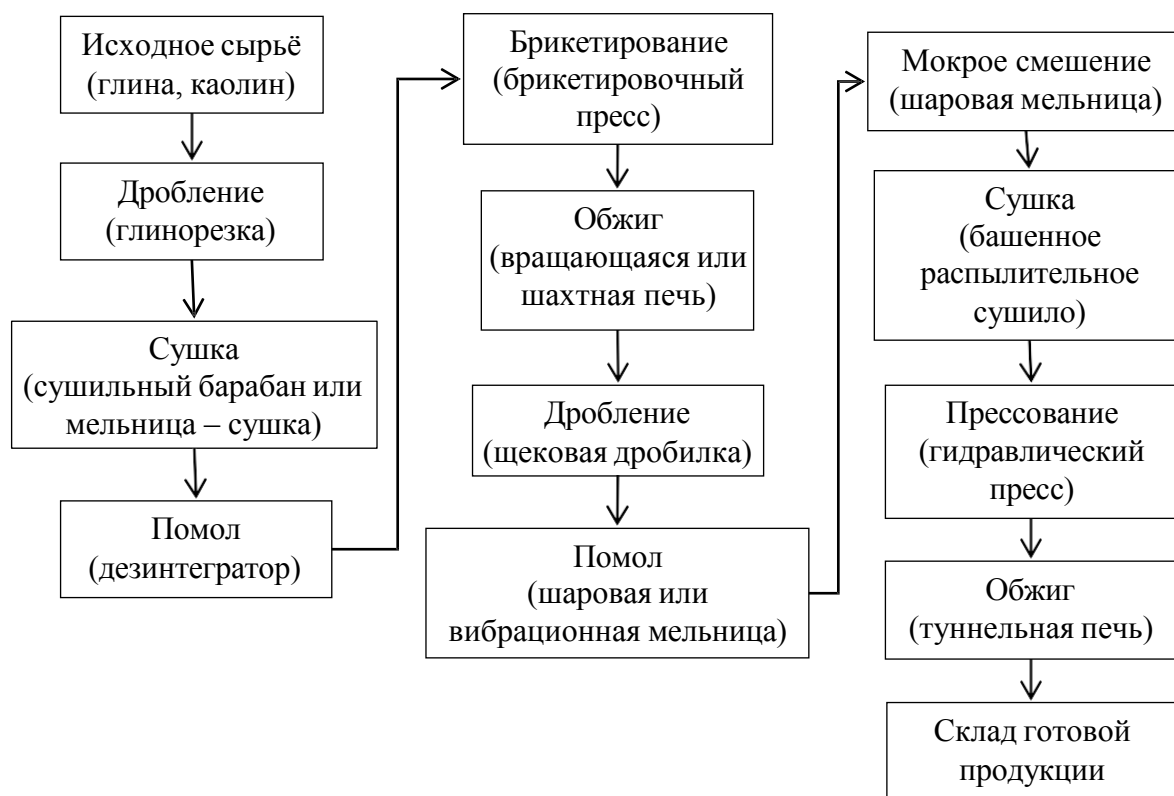


Рисунок 4.6 – Рекомендуемая технологическая схема производства плотных алюмосиликатных огнеупорных изделий

Разработанная технология производства плотных алюмосиликатных огнеупоров на основе алюмосиликатного сырья Республики Казахстан позволит изготавливать изделия с минимальной поверхностью взаимодействия с корродиентами, а также с максимально возможным выходом муллита для заданного содержания Al_2O_3 (марки изделия), что позволит обеспечивать повышенную коррозионную стойкость разработанных огнеупорных изделий.

Следует отметить, что разработанная технология производства алюмосиликатных огнеупоров сложнее и несколько дороже существующей традиционной технологии рядовых алюмосиликатных изделий, но она позволит получить более плотные и более качественные огнеупоры, снизить их расход в тепловых агрегатах, перерабатывающих фторсодержащие углеродистые отходы (чёрная металлургия, энергетика, утилизация отходов и др.) и компенсировать их повышенную стоимость.

Выводы по четвертому разделу

1. В ходе работы обоснован выбор алюмосиликатной группы огнеупоров,

как оптимальной для использования в большом количестве различных тепловых агрегатов Республики Казахстан, как с точки зрения стойкости, так и сточки зрения наличия собственной сырьевой базы и технологических возможностей производства.

2. Исследованы состав, структура и технологические свойства выбранного алюмосиликатного сырья (глины Берлинского и Аркалыкского месторождений, каолин Алексеевского месторождения). Установлены оптимальные температуры обжига сырья до получения водопоглощения менее 1 %.

3. Установлено, что по совокупности рассматриваемых свойств Аркалыкская глина и Алексеевский каолин перспективны в технологиях алюмосиликатных огнеупорных изделий в качестве сырья для получения шамота (огнеупорного заполнителя), а Берлинская глина может применяться в технологиях алюмосиликатных огнеупоров в качестве связки.

4. Разработана технология получения особоплотного алюмосиликатного шамота (огнеупорного заполнителя) с содержанием Al_2O_3 от 35 до 72 мас. %, что соответствует классам огнеупорных заполнителей ЗША, ЗМКР, ЗМЛ по ГОСТ 23037-2022.

5. На основании полученных заполнителей разработана технология получения особоплотных огнеупорных изделий, соответствующих по свойствам маркам ША по ГОСТ 390-2018, МЛУ-62 и МКП-72 по ГОСТ 24074- 2015.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАЗРАБОТАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ШЛАКАМИ И ГАЗАМИ

Механизм взаимодействия корродиентов в жидкой (шлаки) или газообразной (фазе) форме с огнеупором состоит из двух процессов: пропитки по поровой структуре и собственно химического взаимодействия.

Пропитка алюмосиликатного огнеупора, как капиллярно-пористого тела, изучено достаточно подробно [73-75], в то время, как чисто химический аспект взаимодействия фторсодержащих шлаков и алюмосиликатных огнеупоров практически не исследовался. По разработанной технологии изготовлены сверхплотные алюмосиликатные огнеупоры, с водопоглощением менее 1%, в которых пропитка шлаками и газами практически отсутствует, ввиду незначительной открытой пористости. Разрушение таких огнеупоров под действием корродиентов будет происходить только по механизму химической коррозии.

Исследование процесса взаимодействия алюмосиликатных огнеупоров с различным содержанием муллита является важным с точки зрения прогнозирования их стойкости в тепловых агрегатах, перерабатывающих углеродистые фторсодержащие отходы и выбора оптимальных огнеупоров для таких агрегатов.

В работе на шлакоустойчивость были исследованы разработанные алюмосиликатные огнеупоры повышенной плотности, состав и свойство которых приведены в таблицах 4.7 и 4.8.

Исследования проводили по тигельному методу, при котором на огнеупор действует фиксированное количество шлака, возможность движения которого ограничена. Это исключает фактор эрозионного механизма и позволяет оценить чисто коррозионный механизм взаимодействия фторсодержащего шлака и огнеупора.

При отсутствии капиллярного проникновения шлака через поры и трещины в объем огнеупора (за счет высокой плотности структуры) и при одинаковой для всех испытуемых материалов условиях взаимодействия (поверхности соприкосновения, массе шлака, температуре испытания) растворение огнеупора в шлаке будет определяться скоростью химических реакций их взаимодействия. Тогда величина шлакоразъедания в процессе эксперимента будет зависеть только от химического состава огнеупора и шлака.

5.1 Исследование фторсодержащих шлаков (отходов)

Фторсодержащие углеродистые отходы алюминиевого производства содержат различные легкоплавкие компоненты (криолит, NaF и другие соединения), образующие большое количество легкоплавкой фазы при нагревании. Эти фазы сосредоточены в пористой структуре графит-кокс-содержащих отходов.

Основной процесс разрушения огнеупоров под воздействием фторсодержащих отходов – взаимодействие компонентов огнеупорной кладки и газовой атмосферы теплового агрегата, содержащей газообразный фтор и пары щелочных металлов, которые существенно ускоряют перерождение структуры огнеупора.

Исследование процессов выделений фтора из углеродистых отходов алюминиевого производства проведены на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter совместно с масс-спектрометром QMS 403 Aeolos Quadro (NETZSCH) в алюминиевых тиглях в интервале температур 30-600 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздухом со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus (рисунок 5.1). В результате исследований установлено, что удаление летучих из отходов происходит в два этапа. На первом, при температурах 80-120 °C выделяется фтор F (молекулярная масса 19) и частично CO₂ (молекулярная масса 44), а на втором, выше 450 °C активизируется выделение углекислого газа CO₂.

Таким образом, практически во всём интервале рабочих температур в промышленных тепловых агрегатах фтор из фторсодержащих углеродистых отходов будет находиться в газовой фазе, и воздействовать на огнеупорную футеровку по всей рабочей поверхности и поверхности порового пространства открытых пор.

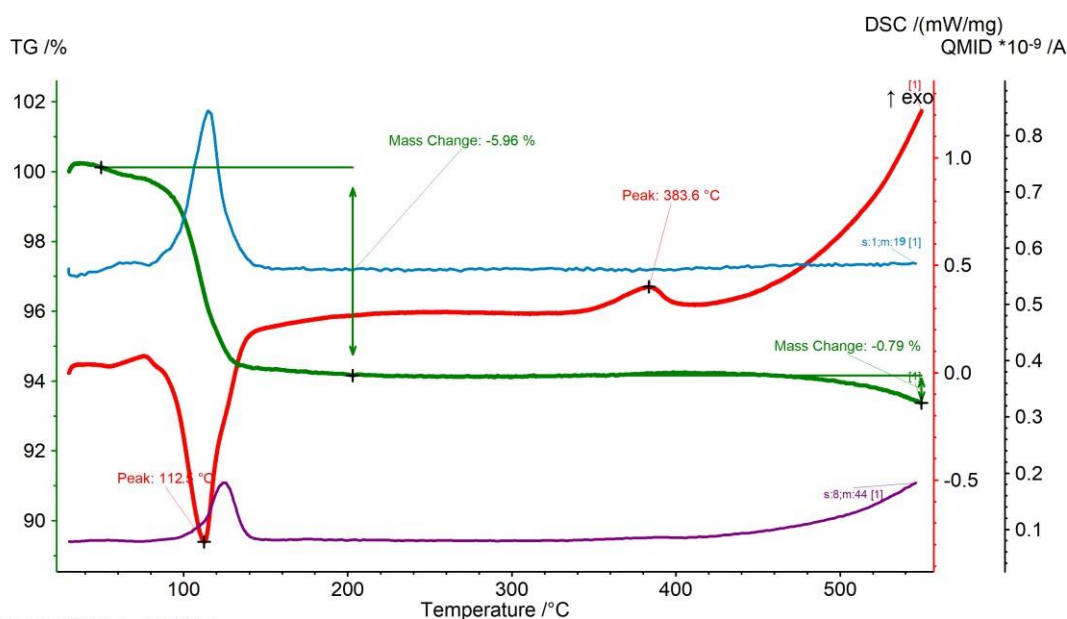


Рисунок 5.1 – Дериватограмма образца фторсодержащих углеродистых отходов с результатами масс-спектрометрии

В качестве корродиентов использовали шлаки чугунолитейной коксогововой вагранки по производству чугуна с сфероидальным графитом (таблица 5.1) и фторсодержащие углеродистые отходы алюминиевого производства (таблица 5.2) в соотношениях, соответствующих их

соотношению в условиях производства.

Таблица 5.1 – Химический состав шлака ваграночной плавки

Компоненты	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	S	MnO
Содержание, мас. %	18,16	50,26	12,93	0,091	10,18	1,03	1,28	0,15	2,218

Таблица 5.2 – Химический состав боя электродов алюминиевого производства

Компоненты	C	NaF	Al ₂ O ₃	Na ₃ AlF ₆	Na ₂ CO ₃	CaF ₂	SiO ₂
Содержание, мас. %	62,0	12,0	3,0	13,0	3,5	3,0	3,0

Дополнительно были проведены исследования по определению влияния количества вводимых в шлак углеродистых фторсодержащих отходов на его активность по отношению к алюмосиликатным огнеупорам. С этой целью было изготовлено три смеси путём введения в исходный шлак дополнительной добавки соответственно 5, 10 и 20 мас. % боя электродов с таким расчётом, чтобы по отношению к исходному промышленному шлаку в смесях увеличилось количество фтора на 0,5; 1,5 и 3,0 мас. % соответственно. При этом количество щелочей (Na₂O + K₂O) в смесях увеличивалось в аналогичной пропорции. Испытания на шлакоустойчивость проводили на 4 шлаках: исходном промышленном (таблица 5.1) и трёх синтетических смесях.

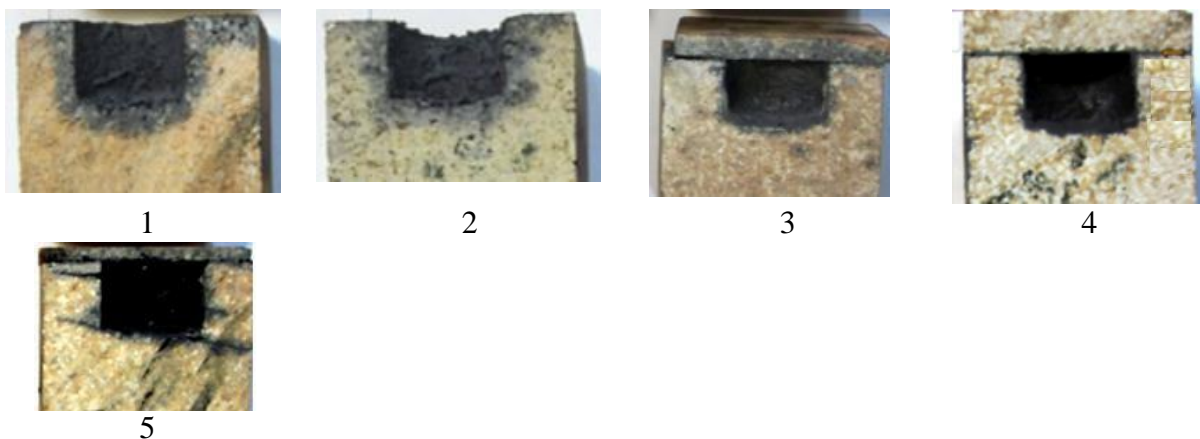
5.2 Испытания на шлакоустойчивость

Испытания на шлакоустойчивость проводили в лабораторной криптоловой печи. В печь устанавливали корундовые тигли, в каждом из которых находились серия образцов – тиглей с различным содержанием Al₂O₃, заполненные шлаком (синтетической смесью). В каждый тигль помещали 16-17 г. шлака или смеси шлак / фторсодержащий графит.

Печь нагревали до температуры металлургического процесса – 1400 °С и затем последовательно из печи извлекали один тигль; затем температуру поднимали до 1450 °С, после чего вынимали следующий тигль. Далее тигли доставали из печи после выдержки в течение 0,5; 1,0; 2,0 и 4,0 часа.

Испытания с синтетическими смесями проводили аналогично при температуре 1450 °С с выдержкой при конечной температуре 0,5 и 4,0 часа. Пример образцов после испытания на шлакоустойчивость в течение 1,0 часа представлен на рисунке 5.2.

Таким образом, исследование позволило проследить весь процесс взаимодействия разработанных алюмосиликатных огнеупоров с фторсодержащими шлаками, от момента начала (1400 °С) до момента полного завершения взаимодействия. Обе степени взаимодействия представляет определённый интерес.



1 – с содержанием Al_2O_3 35%; 2 – с содержанием Al_2O_3 40 %; 3 – с содержанием Al_2O_3 45 %; 4 – с содержанием Al_2O_3 62 %; 5 – с содержанием Al_2O_3 72 %

Рисунок 5.2 – Исследуемые огнеупоры после испытаний на шлакоустойчивость в течение 1,0 часа

О степени взаимодействия между алюмосиликатным огнеупором и фторсодержащим шлаком судили по количеству огнеупорного материала в граммах, растворившегося в 1 грамме шлака (смеси). Величина шлакоразъедания определялась по содержанию CaO в расплаве, полученном при взаимодействии между огнеупором и шлаком (по химическому составу расплава), по формуле:

$$\gamma = \frac{c - b}{a - c}, \quad (5.1)$$

где γ – количество огнеупорного материала, растворившегося в 1 г шлака, г; a – содержание CaO в огнеупоре, %; b – содержание CaO в шлаке, %; c – содержание CaO в расплаве, %.

Определение по CaO рассчитывали, исходя из того, что разница содержания этого оксида в алюмосиликатном огнеупоре и шлаке наиболее велика, а количество фтора в конечном шлаке переменено, вследствие его высокой летучести.

Следует отметить, что наличие в расплаве фтора и повышенного содержания щелочных оксидов, хоть и компенсирует друг друга с точки зрения формальной оценки основности, но повышает химическую активность шлаковых расплавов, а также способствует кристаллизации муллита по жидкофазному механизму.

Результаты расчёта величин, характеризующих растворение алюмосиликатных огнеупоров в фторсодержащем шлаке, представлено в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Количество огнеупорного материала С, г, растворившееся в 1 г фторсодержащего шлака

Масса №	Температура испытания, °С					
	1400 (C ₀)	1450 (C _T)				
		Время выдержки, ч				
	0	0	0,5	1,0	2,0	4,0
1	0,17	0,69	1,25	1,49	2,16	2,81
2	0,12	0,56	0,82	1,13	1,38	1,79
3	0,08	0,36	0,67	0,89	1,10	1,48
4	0,06	0,25	0,63	0,82	0,95	1,10
5	0,03	0,23	0,58	0,76	0,93	1,0

Из данных таблицы 5.3 следует, что:

1. Шамотные огнеупорные материалы (28-40 мас. % Al_2O_3) начинают реагировать с фторсодержащими шлаками раньше и активнее, чем высокоглинозёмистые (> 60 мас. % Al_2O_3). Так, при температуре 1400 °С огнеупор, содержащий 35 % Al_2O_3 (масса 1), растворяется в 3-5 раз интенсивнее, чем огнеупор, содержащий 62 и 72 мас. % Al_2O_3 (массы 4 и 5), в то время как огнеупор, содержащий 40 мас. % Al_2O_3 (масса 2) растворяется в 2-4 раза интенсивнее.

Это обусловлено высокой химической активностью фтора вследствие его большой электроотрицательности и малого ионного радиуса. Фтор является наиболее электроотрицательным из всех элементов, в том числе и кислорода [76, с. 4 – 438]. С другой стороны, ионы фтора имеют меньший радиус, чем ионы кислорода и остальных галогенов. Эти обстоятельства обуславливают более сильную связь ионов фтора с ионами металла, а вместе с этим и большую энергию кристаллической решетки для соединений фтора. При этом продукты диссоциации фтористых солей способствуют разрушению кристаллических решеток глинистых минералов, уменьшению размеров полисиликатных комплексов в расплаве путем разрыва связей Si-O-Si, что снижает его поверхностное натяжение и вязкость. Фтор играет роль кислорода, замещая последний [77]. В результате изменяются кремнекислородные и алюмокремнекислородные комплексы, род и размеры которых определяются величиной атомарного отношения O/Si расплава и свойствами Me^{n+} [66]. С уменьшением величины O/Si и одновременно с ростом энергии взаимодействия $Me^{n+} - O^{2-}$ увеличиваются размеры комплексов и число кислородных анионов вокруг Me^{n+} . Таким образом анион фтора, попадая в оксидные структуры, замещает кислород, что сопровождается искажением кристаллической структуры и снижением температур их плавления, а также повышает способность расплава к перекристаллизации твердых фаз за счёт увеличенного числа анионных вакансий в кристаллической решетке [72, 75, 78, 79].

Вследствие различной растворимости исследуемых образцов с различным содержанием Al_2O_3 в фтор- и щелочесодержащих шлаках к моменту, условно принятому за начало взаимодействия между указанным шлаком и огнеупором (1450 °С и нулевая выдержка по времени), шлаки, находящиеся в шамотных

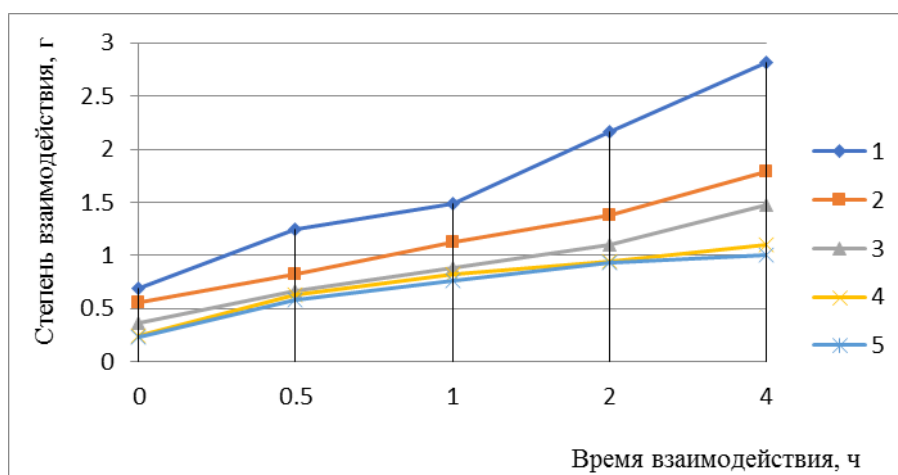
тиглях, имели иной состав, чем в случае тиглей из высокоглинозёмистых составов. Это связано с существенно меньшей растворимостью муллита в расплавах, в том числе фторсодержащих, по отношению к алюмосиликатному стеклу, являющемуся основной фазой алюмосиликатных огнеупоров [80].

2. Расплавы, получающиеся при взаимодействии алюмосиликатных огнеупоров с фторсодержащими шлаками при температуре 1450 °С, заметно обедняются по CaO, вследствие чего их основность резко уменьшается. Однако, несмотря на относительно малую основность исследуемых шлаков, они продолжают растворять шамотный огнеупор значительно интенсивнее, чем аналогичный расплав высокоглинозёмистые огнеупоры. Так для расплава с содержанием 35 мас. % Al_2O_3 (масса 1) растворение в интервале 0-0,5 часа увеличивается с 0,69 до 1,25, т. е. на 0,56 г на 1 г шлака, в то время как для огнеупора, содержащего 72 мас. % Al_2O_3 (масса 5), это увеличение составило только 0,35 г, хотя основность расплава в этом случае почти в два раза больше таковой для шамотного тигля.

В системах $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ и $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ оксид алюминия ведет себя по-разному. Увеличение содержания Al_2O_3 приводит к увеличению вязкости расплава до определенного предела, равного эквимолярному количеству Al_2O_3 и Na_2O (CaO). На кривой вязкости в этом случае наблюдается максимум. Поэтому огнеупоры с содержанием 35-38 % Al_2O_3 образуют металлургические шлаки и в большем количестве, чем огнеупоры, содержащие 15 или 45 % Al_2O_3 . Такое влияние Al_2O_3 на вязкость объясняется следующим: в основной среде Al^{3+} находится в шестерной координации, а в кислой – в четверной и, следовательно, расплав образует менее вязкий. Поэтому следует считать более устойчивыми огнеупоры с содержанием либо > 45 % Al_2O_3 , либо 15-20% [67].

3. Зависимости степени взаимодействия исследуемых алюмосиликатных огнеупоров с фторсодержащими шлаками от времени взаимодействия (рисунок 5.3), свидетельствует о том, что в интервале 0,5-1,0 часа расхождение между величинами растворения в шлаке различных алюмосиликатных огнеупоров выражено менее резко, чем при более длительном времени воздействия шлака. При увеличении времени воздействия до 4,0 часов величины, характеризующие растворение высокоглинозёмистых огнеупорных материалов, оказываются в 2-3 раза ниже соответствующих величин для шамотных составов.

4. Эффективность повышения содержания Al_2O_3 в различных интервалах составов алюмосиликатных огнеупоров является не постоянной и не линейной. Увеличение содержания Al_2O_3 в шамотном черепке в интервале 35-45 мас. % Al_2O_3 оказывает существенно большее влияние на величину шлакоразъедания (в случае фторсодержащих шлаков), чем аналогичное увеличение содержания Al_2O_3 в высокоглинозёмистом черепке в интервале 62-72 мас. % Al_2O_3 : угол наклона кривых 1-3 на рисунке 5.3 выше, чем у кривых 4 и 5 [66, с. 4 – 256].

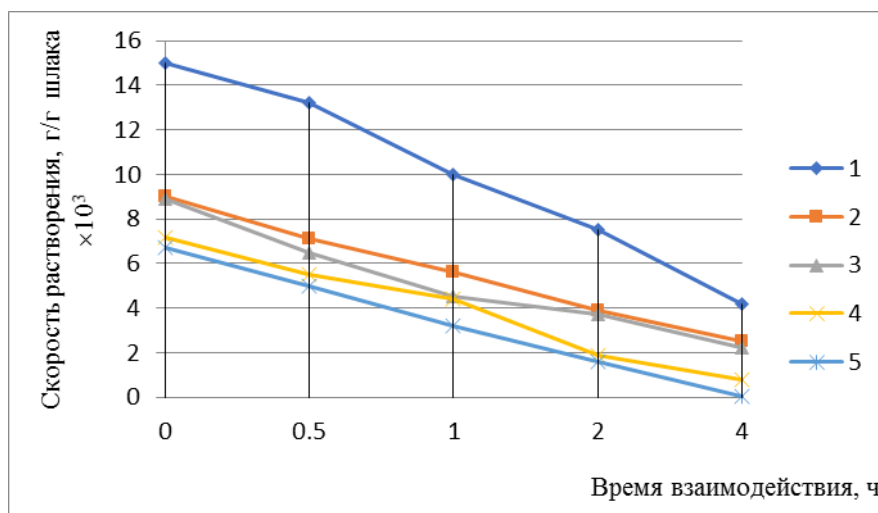


1 – содержание Al₂O₃ 35 %; 2 – содержание Al₂O₃ 40 %; 3 – содержание Al₂O₃ 45 %; 4 – содержание Al₂O₃ 62 %; 5 – содержание Al₂O₃ 72 %

Рисунок 5.3 – Влияние времени на степень взаимодействия огнеупора с шлаком

5. Кривые скорости растворения алюмосиликатных огнеупоров в фторсодержащем шлаке в зависимости от содержания в них Al₂O₃ и времени выдержки (строились на основе кривых величин растворения) подтверждают, что в течение всего процесса взаимодействия с наибольшей скоростью растворяется огнеупор, содержащий 35 мас. % Al₂O₃ (масса 1) – рисунок 5.4. При этом скорость его растворения даже после 4 часового взаимодействия с фторсодержащим шлаком остаётся достаточно большой, составляя $4,2 \times 10^{-3}$ г/мин.

Кривые, характеризующие скорость растворения алюмосиликатных огнеупорных материалов, содержащих 40 и 45 мас. % Al₂O₃ – рисунок 5.4, кривые 2 и 3, указывают на то, что в этом случае сам процесс растворения на всех стадиях (при всех исследованных временах выдержки) протекает значительно медленнее, чем в случае огнеупора, содержащего 35 мас. % Al₂O₃. Так, скорость растворения массы 2 (45 мас. % Al₂O₃) после 15 минутного взаимодействия со шлаком, составляет около 9×10^{-3} г/мин, вместо 15×10^{-3} г/мин для массы 1 (35 мас. % Al₂O₃), а через 4 часа – $2,5 \times 10^{-3}$ г/мин, вместо $4,2 \times 10^{-3}$ г/мин.



1 – содержание Al₂O₃ 35 %; 2 – содержание Al₂O₃ 40 %; 3 – содержание Al₂O₃ 45 %; 4 – содержание Al₂O₃ 62 %; 5 – содержание Al₂O₃ 72 %

Рисунок 5.4 – Зависимость скорости растворения огнеупора в шлаке от времени взаимодействия

Кривые, 4 и 5 (рисунок 5.4) характеризующие скорость растворения высокоглинозёмистых огнеупорных материалов, свидетельствуют о том, что растворение этих огнеупоров в фторсодержащем шлаке идёт медленнее шамотных, причём разница в скорости растворения увеличивается во времени. Через 4 часа взаимодействия величина скорости растворения становится ничтожной, асимптотически приближаясь к нулю (рисунок 5.4, кривая 5).

5.3 Кинетика растворения

Полученные экспериментальные данные значений растворения в фторсодержащем шлаке различных алюмосиликатных огнеупорных материалов позволяют произвести теоретический расчёт величин, характеризующих с известным приближением предельное насыщение шлака данным огнеупором.

Коррозия алюмосиликатных огнеупорных материалов в оксидных расплавах представляет собой реакцию поверхностного растворения в гетерогенной системе, состоящей из двух фаз: жидкой – шлак и твёрдой – огнеупор (хотя алюмосиликатный огнеупор сам по себе то же представляет собой гетерогенную систему, состоящую из кристаллической, жидкой и газообразной фаз, но ввиду высокой вязкости стеклофазы, входящей в состав алюмосиликатных огнеупоров, его можно считать однофазным реагентом химической реакции растворения).

Тогда, кинетика процесса растворения алюмосиликатных огнеупоров в фторсодержащем шлаке может характеризоваться формулой:

$$\frac{dc_x}{d\tau} = \frac{D}{\delta} s(C_\infty - C_x), \quad (5.2)$$

где $\frac{dc_x}{d\tau}$ – изменение концентрации растворённого в шлаке огнеупора во времени, указывающая скорость растворения огнеупорного материала, т. е. скорость шлакоразъедания на момент времени « x », считая от начала процесса; D – коэффициент диффузии растворённого вещества, т. е. огнеупорного материала в расплаве фторсодержащего шлака; s – поверхность, по которой идёт растворение, m^2 ; δ – толщина диффузионного слоя, мм; C_∞ – предельная концентрация насыщения фторсодержащего шлака огнеупорным материалом; C_x – концентрация огнеупорного материала в шлаке при данной температуре в момент времени « x ».

Допустив, что в процессе экспериментов отношение D/δ и поверхность взаимодействия s не меняются, вследствие малого количества шлака по отношению к количеству огнеупора, и, соответственно выражая $\frac{D}{\delta}s$ через K , а C_τ – через γ , получим:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = K(C_\infty - \gamma), \quad (5.3)$$

и

$$\frac{d\gamma}{C_\infty - \gamma} = Kd\tau. \quad (5.4)$$

Проинтегрировав это выражение по времени в пределах от «0» до « τ », получим:

$$\int_0^\tau \frac{d\gamma}{C_\infty - \gamma} = K\tau. \quad (5.5)$$

и

$$-\ln(C_\infty - \gamma_\tau) + \ln(C_\infty - \gamma_0) = K\tau. \quad (5.6)$$

откуда

$$C_\infty - \gamma_\tau = (C_\infty - \gamma_0)e^{-K\tau}. \quad (5.7)$$

и

$$\gamma_\tau = C_\infty - (C_\infty - \gamma_0)e^{-K\tau}. \quad (5.8)$$

Подставляя в уравнение (5.8) найденные экспериментально значения концентрации растворённого огнеупора в шлаке в соответствующий момент времени « γ_τ » и « γ_0 » и заменяя значение « τ » соответствующей величиной (0,5; 1,0; 2,0; 4,0 часа) получим систему уравнений, которая легко решается

относительно C_∞ и K . Для составления таких уравнений использованы экспериментальные данные, полученные при взаимодействии между шлаком и соответствующим огнеупором в течение 2-х и 4-х часов.

Например, для состава № 1 (30 мас. % Al_2O_3), система уравнений для времён выдержки 2 и 4 часа будет выглядеть:

$$\begin{cases} 2,16 = C_\infty - (C_\infty - 0,69)e^{-2k} \\ 2,81 = C_\infty - (C_\infty - 0,69)e^{-4k} \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} 2,16 = (1 - e^{-2k})C_\infty - 0,69e^{-2k} \\ 2,81 = (1 - e^{-4k})C_\infty - 0,69e^{-4k} \end{cases}$$

выражаем из первого уравнения

$$C_\infty = \frac{2,16 - 2,16e^{-2k} + 0,69e^{-2k}}{1 - e^{-2k}}$$

и подставляем

$$2,81 = (1 - e^{-4k}) \left[\frac{2,16 - 2,16e^{-2k} + 0,69e^{-2k}}{1 - e^{-2k}} \right] - 0,69e^{-4k}$$

после раскрытия скобок и преобразований получаем стандартный вид квадратного уравнения:

$$1,47e^{-4k} - 3,5e^{-2k} + 0,65 = 0$$

Найдем дискриминант квадратного уравнения:

$$D = b^2 - 4ac = (-3,5)^2 - 4 \times 1,47 \times 0,65 = 12,25 - 3,822 = 8,428$$

Так как дискриминант больше нуля то, квадратное уравнение имеет два действительных корня:

$$\begin{aligned} e^{-2k}_1 &= 3,5 - \sqrt{8,4282} \times (1,47) = 2521 - 121\sqrt{430} \approx 0,2030 \\ e^{-2k}_2 &= 3,5 + \sqrt{8,4282} \times (1,47) = 2521 + 121\sqrt{430} \approx 2,1779 \end{aligned}$$

Второй корень не имеет физического смысла, а из первого

$$k = 0,6125$$

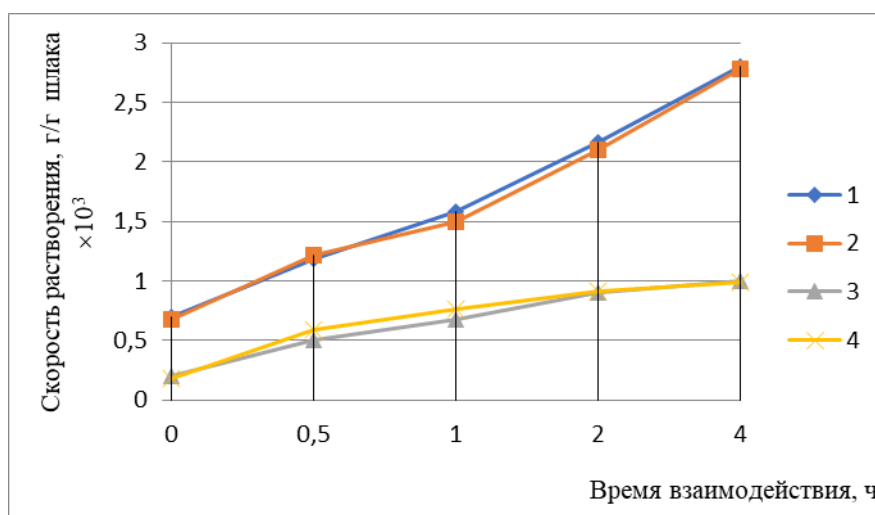
и тогда

$$C_\infty = \frac{2,16 - 2,16e^{-0,6125 \times 2} + 0,69e^{-0,6125 \times 2}}{1 - e^{-0,6125 \times 2}} = 3,35$$

Таким образом, для огнеупора состава 1 (30 мас. % Al_2O_3), предельная растворимость в фторсодержащем шлаке составляет 3,35 грамма огнеупора в 1 грамме шлака.

Определённые таким образом значения величин концентрации насыщения C_∞ (грамм огнеупора, растворяющегося в 1 грамме шлака) могут служить численным критерием активности данного шлака по отношению к алюмосиликатным огнеупорным материалам при чисто химическом взаимодействии. Таким образом, концентрация насыщения шлака огнеупорами, содержащими 35; 40 и 45 мас. % Al_2O_3 , составляет, соответственно, г/г: 3,35; 2,29 и 1,88. Для высокоглинозёмистых огнеупоров, содержащих 62 и 72 мас. % Al_2O_3 , эти величины составляют, г/г: 1,14 и 1,01. Так как интегрирование производили при допущении, что коэффициент диффузии, толщина диффузионного слоя и поверхность взаимодействия не меняются в процессе взаимодействия, то возможно оценить правильность созданной модели, рассчитав для каждого из исследуемых алюмосиликатных огнеупорных материалов значение величин « γ_t », соответствующих, например, 0,5 и 1,0 часовой выдержке и сравнить их с соответствующими экспериментально определёнными данными, которые не были использованы при построении расчётной кривой (модели).

Произведённые расчёты показали (рисунок 5.5), что для огнеупоров, содержащих, мас. % Al_2O_3 : 35; 40; 45; 62 и 72 расхождения между опытными данными и расчётами по предложенной модели для выдержки 0,5 часа составили соответственно, растворившегося огнеупора в шлаке, г/г: 5,6; 1,2; 11,9; 12,7 и 8,6, а при выдержки 1,0 час – 6,3; 7,9; 11,2; 7,3 и 5,2.



1 – содержание Al_2O_3 35 % экспериментальные данные; 2 – содержание Al_2O_3 35 % расчётные данные; 3 – содержание Al_2O_3 72 % экспериментальные данные; 4 – содержание Al_2O_3 72 % расчётные данные

Рисунок 5.5 – Зависимость скорости растворения огнеупора в шлаке от времени взаимодействия

Таблица 5.4 - Зависимость скорости растворения огнеупора в шлаке от времени взаимодействия

Состав огнеупора		Скорость растворения, г/г шлака $\times 10^3$, через, ч				
		0	0,5	1,0	2,0	4,0
содержание Al_2O_3 35 %	экспериментальная	0,7	1,18	1,58	2,16	2,8
	расчетная	0,68	1,22	1,5	2,1	2,78
содержание Al_2O_3 72 %	экспериментальная	0,2	0,5	0,68	0,9	1,0
	расчетная	0,18	0,59	0,76	0,91	0,99

Для расчёта коэффициента корреляции составим вспомогательную таблицу, в которой x_{1i} – экспериментальные данные для огнеупора 1 (содержание Al_2O_3 35 %), y_{1i} – расчетные данные для огнеупора 1 (содержание Al_2O_3 35 %); x_{2i} – экспериментальные данные для огнеупора 5 (содержание Al_2O_3 72 %), y_{2i} – расчетные данные для огнеупора 5 (содержание Al_2O_3 72%).

Таблица 5.5. – К расчёту коэффициента корреляции для оценки сходимости экспериментальных данных

Для огнеупора 1 (содержание Al_2O_3 35 %)					Для огнеупора 5 (содержание Al_2O_3 72 %)				
x_{1i}	y_{1i}	$x_{1i} \times y_{1i}$	x_{1i}^2	y_{1i}^2	x_{2i}	y_{2i}	$x_{2i} \times y_{2i}$	x_{2i}^2	y_{2i}^2
0,7	0,68	0,476	0,49	0,462	0,2	0,18	0,036	0,04	0,0058
1,18	1,22	1,44	1,392	1,488	0,5	0,59	0,295	0,25	0,348
1,58	1,5	2,37	2,496	2,25	0,68	0,76	0,517	0,462	0,578
2,16	2,1	4,536	4,666	4,41	0,9	0,91	0,819	0,81	0,828
2,8	2,78	7,784	7,84	7,728	1,0	0,99	0,99	1,0	0,98
8,42	8,28	16,606	16,884	16,338	3,28	3,43	2,657	2,262	2,739

Сформулируем нулевую и альтернативную гипотезы. H_0 : коэффициент корреляции статистически не значим (случайно отличается от нуля). H_1 : коэффициент корреляции статистически значим (не случайно отличается от нуля). Находим значение коэффициента корреляции R для огнеупора 1 по формуле:

$$R_{1xy} = \frac{\overline{x \times y} - \bar{x} \times \bar{y}}{\sqrt{x^2 - (\bar{x})^2} \times \sqrt{y^2 - (\bar{y})^2}}$$

$$= \frac{\frac{16,606}{5} - \frac{8,42}{5} \times \frac{8,28}{5}}{\sqrt{\frac{16,884}{5} - \left(\frac{8,42}{5}\right)^2} \times \sqrt{\frac{16,338}{5} - \left(\frac{8,28}{5}\right)^2}} = 0,999$$

Оценим достоверность коэффициента корреляции для огнеупора 1:

$$t_{R2} = |R_{2xy}| \sqrt{\frac{n-2}{1-R_{2xy}^2}} = 0,999 \sqrt{\frac{5-2}{1-0,999^2}} = 38,70$$

Для уровня значимости $\alpha = 0,05$ критическое значение критерия Стьюдента равно $t_{\text{крит}} = t(\alpha;n) = t(0,05;5) = 2,57$. Таким образом $t_R > t_{\text{крит}}$, поскольку $38,74 > 2,57$, и на уровне значимости 0,05 коэффициент корреляции для первого огнеупора является значимым, экспериментальные и расчётные данные предложенной модели для огнеупора 1 (содержание Al_2O_3 35 %) сходятся.

И для огнеупора 5:

$$R_{2xy} = \frac{\overline{x \times y} - \bar{x} \times \bar{y}}{\sqrt{\overline{x^2} - (\bar{x})^2} \times \sqrt{\overline{y^2} - (\bar{y})^2}}$$

$$= \frac{\frac{2,657}{5} - \frac{2,262}{5} \times \frac{2,739}{5}}{\sqrt{\frac{2,262}{5} - \left(\frac{3,28}{5}\right)^2} \times \sqrt{\frac{2,739}{5} - \left(\frac{3,43}{5}\right)^2}} = 0,872$$

Оценим достоверность коэффициента корреляции для огнеупора 5:

$$t_{R2} = |R_{2xy}| \sqrt{\frac{n-2}{1-R_{2xy}^2}} = 0,872 \sqrt{\frac{5-2}{1-0,872^2}} = 3,085$$

Для уровня значимости $\alpha = 0,05$ критическое значение критерия Стьюдента равно $t_{\text{крит}} = t(\alpha;n) = t(0,05;5) = 2,57$. Таким образом $t_R > t_{\text{крит}}$, поскольку $3,085 > 2,57$, и на уровне значимости 0,05 коэффициент корреляции для первого огнеупора является значимым, экспериментальные и расчётные данные предложенной модели для огнеупора 5 (содержание Al_2O_3 72 %) сходятся.

Учитывая, относительно небольшие экспериментальные данные и погрешность измерения при тигельном методе определения шлакоустойчивости, можно считать, что сходимость расчётных и экспериментальных данных удовлетворительная, что говорит о правильности предложенной модели.

Полученные результаты также свидетельствуют о том, что в процессе растворения алюмосиликатных огнеупоров во фторсодержащем шлаке, при небольшом количестве шлака, фактическое отношение коэффициента диффузии к толщине диффузионного слоя на протяжении всего процесса растворения меняется не существенно.

Приведённое сравнение данных моделирования с результатами практических исследований позволяет также убедиться в достаточной

достоверности экспериментально полученных величин S_{∞} и даваемой этими величинами сравнительной оценке шлакоустойчивости как изучаемых, так и любых алюмосиликатных огнеупоров.

Петрографические исследования продуктов взаимодействия исследуемых огнеупоров с фторсодержащими шлаками представлено на рисунке 5.6 и в таблице 5.6.

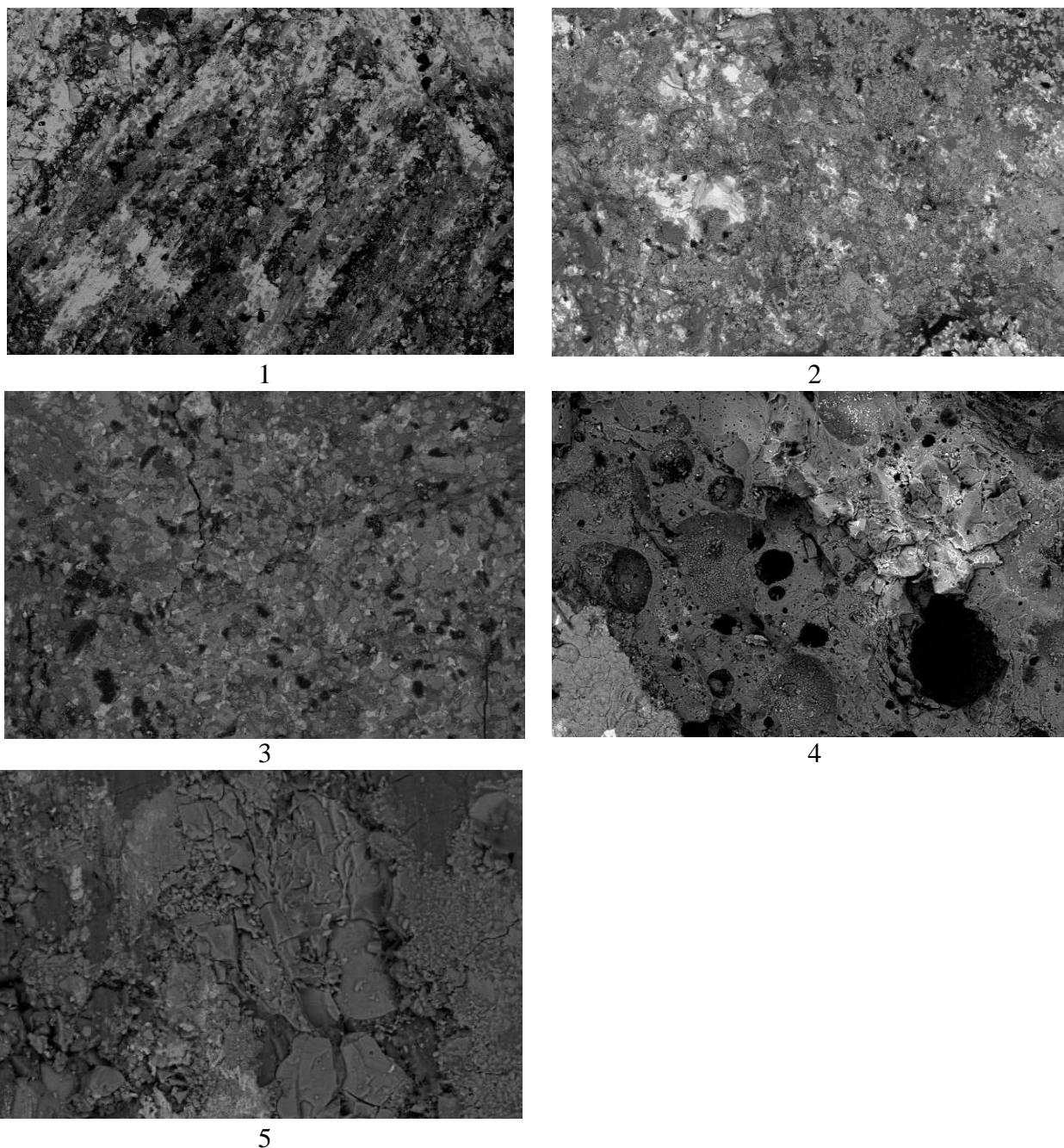


Рисунок 5.6 – Микрофотографии продуктов взаимодействия исследованных огнеупоров с фторсодержащими шлаками: номер рисунка соответствует номеру массы. Увеличение $\times 400$, свет отражённый

Таблица 5.6 – Минеральный состав продуктов взаимодействия шлака и огнеупора (мас. %):

Фаза	Формула	Для огнеупора состава				
		1	2	3	4	5
Муллит	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$	5-10	5-10	5-10	25-30	35-40
Герценит-магнетит	$\text{Fe}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$	10-15	10-15	10-15	15-20	15-20
Твёрдый раствор [Al_2O_3 - Fe_2O_3]	$(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$	5-10	5-10	10-15	15-20	15-20
Анортит	$\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$	5-10	5-10	5-10	3-5	3-5
Фаялит	$2\text{FeO} \times \text{SiO}_2$	15-20	10-15	10-15	7-10	3-5
Стеклофаза + кристобалит	$\text{RO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$	35-40	35-40	30-35	10-15	5-10

С применением микроскопа установлена следующая максимальная глубина шлаковой пропитки образцов, % площади: 1 ~5,0; 2 и 3 ~ 4,0; 4 ~ 2,0; 5 ~1,0.

Так как ваграночный шлак с фтористыми и щелочными добавками имеет низкую вязкость, что обеспечивает полное смачивание всех огнеупорных фаз исследованных изделий, то глубина пропитки определяется в основном количеством и диаметром открытых пор, и химическим взаимодействием огнеупора со шлаком.

Анализ микроструктуры пропитанных зон исследованных огнеупоров свидетельствует о протекании реакции между всеми образцами и фтор-щелочесодержащим шлаковым расплавом по схеме пропитки и частичного растворения, с образованием железистых муллита и корунда, геленита, фаялита и большого количества стеклофазы.

Минимальную пропитку и растворение в шлаке показывают образцы с содержанием 62 и 72 мас. % Al_2O_3 , что обусловлено образованием высоковязкого (кислый) контактного слоя ($T_{\text{плавл}} - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$), который закрывает поры и минимальным количеством SiO_2 , который служит основой образования контактной стеклофазы.

Алюмосиликатные изделия в условиях службы (в восстановительной фтор- и щелочесодержащей среде) более активно взаимодействует с шлаком и продуктами окисления металла FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Износ происходит за счёт оплавления, в связи с образованием легкоплавкого реакционного слоя на контакте изделий с расплавом теплового агрегата (эвтектика в системе $\text{CaO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Результаты петрографического анализа продуктов взаимодействия исследуемых огнеупоров и фторсодержащего шлака показывает, что:

- новообразованными фазами, кристаллизующимися в результате быстрого охлаждения (образцы доставали из криптоловой печи с температурой выдержки), являются герценит, фаялит и анортит;
- количество стеклофазы в исследованных продуктах взаимодействия зависит от соотношения в огнеупоре Al_2O_3 и SiO_2 , а её состав соответствует анортиту;
- повышение содержания Al_2O_3 в изучаемых огнеупорах сопровождается

снижением их растворимости в фторсодержащем шлаке, однако эта зависимость проявляется неравномерно;

- у фторсодержащего шлака растворяющая способность по отношению к группе алюмосиликатных огнеупоров сильно снижается по мере увеличения в них содержания Al_2O_3 до 45 мас. %, в то время как дальнейшее повышение содержания Al_2O_3 до 62 и 72 мас. % в огнеупоре в существенной меньшей мере снижает его растворимость. Это может быть следствием повышенного содержания первичного муллита в этих огнеупорах, а также минерализующего действия фторсодержащих расплавов и газовой фазы на процесс вторичного муллитообразования из образующихся расплавов.

5.4 Техничко-экономические показатели

Анализ эффективности разработанных алюмосиликатных огнеупоров

По результатам промышленных испытаний на основе комплексных исследований механизмов и кинетики разрушения алюмосиликатных огнеупоров фторсодержащими корродиентами металлургического производства была оценена эффективность разработанных огнеупоров.

Испытания проводились в промышленных условиях с целью сравнения эксплуатационных и экономических показателей существующих рядовых огнеупоров и разработанных опытных составов.

Таблица 5.7 – Экономическая эффективность разработанных огнеупоров

Параметры	Значения для	
	Рядовых существующих	Опытных
Стоимость, тг/т	141 000	212 000
Комплекс футеровки, тн	11	11
Стойкость 1 комплекта, сутки	5	15
Расходы на огнеупоры, тг/месяц	6 204 000	4 664 000
Расходы на работы по перефутеровки печи, тг/месяц	640 615	320 307
Суммарные затраты на футеровку, тг/месяц	6 844 615	4 984 307
Экономия, средств, тг/месяц	1 860 308	
%	27,18	

1. Стоимость материалов

Стоимость 1 тонны огнеупоров опытного производства составляет 212 000 тг, что выше стоимости стандартных рядовых огнеупоров (141 000 тг/т). Однако

при оценке экономической эффективности необходимо учитывать не только цену за тонну, но и срок службы футеровки, а также суммарные эксплуатационные затраты.

2. Комплекс футеровки и стойкость

Для обеих типов огнеупоров использовался одинаковый объем футеровки — 11 тонн на комплект. Однако стойкость опытного материала в условиях промышленной эксплуатации составила 15 суток, в то время как стандартный рядовой огнеупор выдерживал всего 5 суток. Таким образом, один комплект опытного огнеупора служит в 3 раза дольше, что значительно снижает частоту перефутеровок.

3. Экономическая оценка

Как видно из расчётов, использование опытных огнеупоров позволяет сократить суммарные затраты на футеровку на 1 860 308 тг/мес, что составляет 27,18% экономии по сравнению с применением стандартных материалов. Основной эффект достигается благодаря увеличению срока службы футеровки и снижению затрат на перефутеровку.

4. Дополнительные преимущества

Помимо экономического эффекта, опытные огнеупоры обладают следующими преимуществами:

- снижение простоев оборудования за счет реже проводимых перефутеровок;
- уменьшение трудозатрат и связанных с ними расходов на персонал;
- повышение надежности работы печей, так как футеровка сохраняет эксплуатационные свойства дольше;
- снижение риска аварий и повреждений оборудования, вызванных частой заменой футеровки.

5. Вывод по экономической части

Комплексный анализ эксплуатационных и экономических показателей показал, что опытные алюмосиликатные огнеупоры существенно эффективнее стандартных рядовых. Несмотря на более высокую цену за тонну, они обеспечивают сокращение расходов на футеровку на 27,18%, увеличивают срок службы футеровки в 3 раза и снижают затраты на работы по замене огнеупоров. Эти результаты подтверждают целесообразность внедрения разработанных материалов в промышленное производство.

Выводы по пятому разделу

1. Исследовано влияние содержания Al_2O_3 в алюмосиликатном огнеупоре на его химическую стойкость к фторсодержащему металлургическому шлаку. Показано, что при получении плотной структуры огнеупора (водопоглощение менее 1 %), повышение содержания Al_2O_3 более 45 мас. % не оказывает существенного влияния на повышение шлакоустойчивости алюмосиликатного огнеупора.

2. Показано, что разрушение плотного алюмосиликатного огнеупора происходит за счёт оплавления, в связи с образованием легкоплавкого реакционного слоя на контакте изделий с фторсодержащим шлаковым расплавом.

3. Показано, что вне зависимости от содержания муллита в огнеупоре продукты взаимодействия фторсодержащего шлака и огнеупора представлены герценином, фаялитом и стеклофазой анортитового состава. От содержания Al_2O_3 в огнеупоре будет зависеть соотношение между герценином и фаялитом в продуктах взаимодействия, а также общее количество стеклофазы.

4. Установлено, что для фторсодержащего шлака растворяющая способность по отношению к группе алюмосиликатных огнеупоров сильно снижается по мере увеличения в них содержания Al_2O_3 до 45 мас. %; при дальнейшем повышении содержания Al_2O_3 до 62 и 72 мас. % скорость снижения растворимости огнеупора уменьшается.

5. Опытные - промышленные испытания разработанных огнеупоров (состав 1, марка ША с содержанием Al_2O_3 не менее 35 мас. %) показали, что их использование вместо выпускаемых в настоящее время рядовых шамотных огнеупоров позволяет увеличить срок службы футеровки с 5 до 15 суток и экономить до 27 % средств на каждой кампании печи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие **выводы** по результатам диссертационной работы.

1. Проведена оценка технико-экономической эффективности использования фтор- и щелочесодержащих углеродистых отходов алюминиевой промышленности в качестве топлива или восстановителя в тепловых агрегатах металлургии, химической промышленности и энергетики.

2. В работе исследованы процессы разрушения алюмосиликатных огнеупоров под воздействием металлургических расплавов, образовавшихся при участии углеродистых фтор- и щелочесодержащих отходов. Установлено, что основным механизмом разрушения алюмосиликатных огнеупоров является их химическое взаимодействие с газообразными продуктами испарения фтор- и щелочесодержащих материалов с ускоренным перерождением структуры.

Основными факторами, ускоряющими процесс коррозии алюмосиликатных огнеупоров в условиях воздействия фтор- и щелочесодержащих корродиентов являются пористость (открытая и общая), повышенное содержание муллита и минимальное содержание стеклофазы.

Доказано, что для замедления процесса коррозии алюмосиликатного огнеупора в фтор- щелочесодержащих корродиентах необходимо снижение удельной поверхности взаимодействия корродиентов с огнеупором и повышение содержания химически стойкого муллита в огнеупоре.

3. Исследованы физико – химические свойства огнеупорного алюмосиликатного сырья Республики Казахстан. Установлено, что по совокупности рассматриваемых свойств Аркалыкская и Берлинская глины, а также Алексеевский каолин представляют практический интерес для технологий производства алюмосиликатных огнеупоров. При этом Аркалыкская глина и Алексеевский каолин перспективны в технологиях алюмосиликатных огнеупорных изделий в качестве сырья для получения шамота, а Берлинская глина может применяться в технологиях алюмосиликатных огнеупоров в качестве связки.

4. Разработана технология получения плотных алюмосиликатных огнеупорных изделий с содержанием Al_2O_3 от 35,2 до 72,49 мас. %, содержанием муллита от 18 до 82 мас. %, водопоглощением менее 1 % и пределом прочности при сжатии от 35 до 75 МПа. Разработанные огнеупорные изделия позволяют утилизировать углеродистые фтор- и щелочесодержащие техногенные отходы без потери стойкости футеровки тепловых агрегатов.

5. Исследовано взаимодействие разработанных особоплотных алюмосиликатных огнеупоров с фтор- и щелочесодержащими корродиентами металлургического производства.

Показано, что при получении плотной структуры огнеупора (водопоглощение менее 1 %), износ огнеупора происходит чисто химической коррозией и повышение содержания Al_2O_3 более 45 мас. % не оказывает существенного влияния на повышение шлакоустойчивости алюмосиликатного огнеупора.

Установлено, что для фторсодержащего шлака растворяющая способность по отношению к группе алюмосиликатных огнеупоров сильно снижается по мере увеличения в них содержания Al_2O_3 до 45 мас. %; при дальнейшем повышении содержания Al_2O_3 до 62 и 72 мас. % скорость снижения растворимости огнеупора уменьшается.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Обрабатывающая отрасль Республики Казахстан 2020. Электронный ресурс. Режим доступа: https://kase.kz/files/presentations/ru-/kase-manufacturing_industry_june_2020.pd.
- 2 Metallургический бюллетень. Электронный ресурс. Режим доступа: https://www.metaltorg.ru/metal_catalog/metallurgicheskoye_syrye_i-polufabrikaty/koks/coke/. Дата посещения 01.09.2021.
- 3 Metallургический бюллетень. Электронный ресурс. Режим доступа: https://www.metaltorg.ru/metal_catalog/metallurgicheskoye_syrye_i-polufabrikaty/koksuyushchiisya_ugol/koksuyushchiisya_ugol/. Дата посещения 21.04.2022.
- 4 Ибраева О.Т., Ибраев И.К. Повышение экологической чистоты и снижение ресурсоемкости металлургического производства // Science Time, 2014. – №10. – С. 146-159.
- 5 Ибраев И.К., Артыбеков О., Артыбекова А.А. Об изучении влияния различных углеродосодержащих видов топлива на агломерационный процесс // Республиканский научный журнал Технология производства металлов и вторичных материалов. – Темиртау, 2011. – № 1 (19) февраль – С. 45-52.
- 6 Ибраев И.К., Ибраева О.Т., Исагулов А.З. Основные направления использования отходов флотации каменного угля в металлургическом производстве // Труды Инновационного Евразийского Университета. 2006. – № 2, 3 (24, 25). – С. 48-54.
- 7 Ибраев И.К., Ибраева О.Т. Исследование и разработка технологии утилизации углеродсодержащих шламов в металлургическом производстве // Международный научный журнал SCIENCE TIME. – 2014. – Выпуск № 5. – С. 72-90.
- 8 Ибраев И.К., Ибраева О.Т. Использование отходов обогащения углей в металлургическом производстве // Труды Конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Техноген – 2014), – Екатеринбург: 2-6 июня 2014 г. – С. 359-362.
- 9 Бажин В.Ю., Власов А.А., Патрин Р.К. Утилизация техногенных отходов электролизного производства алюминия // «Безопасность жизнедеятельности». – 2010. – № 9. – С.18-21.
- 10 Патрин Р.К., Сизяков В.М., Бажин В.Ю. Перспективы пирометаллургической переработки техногенных отходов алюминиевого производства // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2013. – № 6. – С.61-63.
- 11 Иванков С.И., Троицкий А.В. Запатентованные технологические решения переработки и утилизации многотоннажных отходов алюминиевого производства // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. – 2020. – № 3. – С. 38-102.
- 12 Головных Н.В. Упрочнение технологических материалов и рециклинг отходов футеровки электролизёров алюминиевого производства // «Экология промышленного производства». – 2010. – № 4. – С. 47- 52.

13 Ермиенко А.В. Проблемы отходов производства и потребления на Казахском электролизном заводе (г. Павлодар) // «Аграрный вестник Урала». – 2009. – №3 (57). – С. 95-97.

14 Баранов А.Н., Немчинова Н.В., Аникин В.В. и др. Рециклинг и утилизация фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства // «Вестник ИрГТУ». – 2012. – № 2 (61). – С. 63–70.

15 Терентьев В.Г., Школьников Р.М., Гринберг И.С. и др. Производство алюминия // – СПб.: Изд-во МАНЭБ. 2001. – 348 с.

16 Кащеев И.Д., Земляной К. Г. Производство огнеупоров // Производство огнеупоров. – Санкт-Петербург: Лань. – 2021. – 344 с.

17 Огнеупорные материалы: Структура, свойства, испытания: справочник/ Й. Алленштейн и др.; под ред. Г. Ручка, Х. Вутенау // – М.: Интермет Инжиниринг. – 2010. – 392 с.

18 Комитет геологии и недропользования Республики Казахстан <https://info.geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazakhstana/tverdye-poleznye-iskopaemye/item/%D0%B0%D1%80%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%8B%D0%BA%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5-6> Дата обращения 15.01.2022 г.

19 Комитет геологии и недропользования Республики Казахстан <https://info.geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazakhstana/tverdye-poleznye-iskopaemye/item/%D1%83%D1%88%D1%82%D0%BE%D0%B1%D0%B8%D0%BD%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5-3>. Дата обращения 15.01.2022 г.

20 Кирпаль Г.Р. Месторождение бокситов Казахстана // – Москва: «Недра», 1976. – 207 с.

21 Станевич В.Т., Смаилова Б.О., Данилов В.И., Торпищев Ш.К., Сайбулатов С.С. Исследование глин Майского месторождения с целью использования их в производстве огнеупорных керамических материалов // Наука и техника Казахстана. 2002. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-glin-mayskogo-mestorozhdeniya-s-tselyu-ispolzovaniya-ih-v-proizvodstve-ogneupornyh-keramicheskikh-materialov> (дата обращения: 17.01.2022).

22 Кудерин М.К., Шайхина Д.Б. Оценка глины Сухановского месторождения в качестве сырья для производства шамота // Наука и техника Казахстана. – 2004. - № 1. – С. 118-123.

23 Сагындыков А.А., Ержанов С.Е., Лапин В.А., Муратова У.Д. Отчет о научно-исследовательской работе по теме: «Разработка композитов из местного сырья для производства санитарно-технической керамики, керамогранита и облицовочных плиток» // – Алматы: 2012. – 56 с. № гос. Регистрации 0112РК00967

24 Комитет геологии и недропользования Республики Казахстан <https://info.geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazakhstana/tverdye-poleznye-iskopaemye/item/%D0%B0%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B5%D>

[0%B5%D0%B2%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5-11](#) Дата обращения
15.01.2022 г.

25 Венков Д.А. Глинистые образования бокситоносной толщи западного борта Тургайского прогиба. В кн. «Исследование и использование глин и глинистых минералов». Алма-Ата: Изд-во Наука. – 1970. – С. 23-58.

26 Васянов Г.П., Горбачев Б.Ф. Урало-Муджогарская каолиносная провинция / Г. П. Васянов, // Месторождения СССР. – М.: Недра. – 1974. – С. 65-93.

27 Комитет геологии и недропользования Республики Казахстан
<https://info.geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazahstana/tverdye-poleznye-iskopaemye/item/%D0%B0%D1%8F%D1%82%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5-7>. Дата обращения 15.01.2022 г.

28 Комитет геологии и недропользования РК. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://info.geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazahstana/opi/category/%D0%B3%D0%BB%D0%B8%D0%BD%D1%8B>.

29 Бакенов М.М. Нетрадиционные и новые виды полезных ископаемых Казахстана // – Алматы.: КазНТУ им. К.И. Сатпаева. – 2008. – С. 140.

30 Григорьев В.М., Жатченко Я.В. Чугун остается перспективным сплавом для тормозных колодок // Транспорт Азиатско-Тихоокеанского региона. – 2016. – № 1(6). – С. 12-15.

31 Kolokoltsev V.M., Petrochenko E.V.. Structure Feature And Properties Of High-Alloy White Irons // Vestnik Of Nosov Magnitogorsk State Technical University. – 2013. – №5 (45). – P. 5-8.

32 Sain P.K., Sharma C.P., Bhargava A.K. Microstructure Aspects of a Newly Developed, Low Cost, Corrosion-Resistant White Cast Iron // Journal Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 44F. – P. 1665-1671.

33 Yoganandh J., Natarjan S., Kumaresh S.P. Babu Wear Behavior of Nickel-Based High Alloy White Cast Iron Under Mining Conditions Using Orthogonal Array // Erosive. Journal of Materials Engineering and Performance. 2013. – Vol. 22. – № 9. –P. 2534-2540.

34 Abbasi-Khazaei B.A, Ghaderi S. Novel Processin Semi-Solid Metal Casting // JU. Mater. Technol. – 2012. – Vol. 28. – № 10. – P. 946- 950.

35 Кобозев М.А., Марьин Н.А., Павлюк Р.В., Лебедев П.А., Захарин А.В., Лебедев А.Т. Показатели относительной износостойкости основных пар трения серийных и модернизированных вакуумных насосов пластинчатого типа // Научное обозрение. – 2016. – № 22. – С. 95-99.

36 Костылева Л.В., Гапич Д.С., Моторин В.А., Новиков А.Е., Курбанов Д.Б. Повышение износостойкости почвообрабатывающих рабочих органов за счёт структурирования высокоуглеродистых сплавов // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: Наука и высшее профессиональное образование. – 2018. – № 3 (51). – С. 283-291.

37 Афанасьев В.К., Попова М.В., Черныш А.П., Долгова С.В., Малютин К.Г., Сагалакова М.М. Некоторые итоги и перспективы развития

- нелегированного высокопрочного чугуна // *Металлургия машиностроения*. – 2020. – № 4. – С. 11-16.
- 38 Афанасьев В.К., Гладышев С.А., Годик Л.А. и др. Доменный чугун - металл будущего // Под науч. ред. В.К. Афанасьева. – Кемерово: Кузбассвузиздат. – 2005. – С. 343.
- 39 Трухов А.П., Сорокин Ю. А., Ершов М. Ю. и др. Технология литейного производства: Литье в песчаные формы // Учебник для вузов под ред. А. П. Трухова. — М.: ИЦ «Академия», – 2005. – С. 528.
- 40 Матюхин В.И., Матюхина А.В. Расчет и проектирование ваграночного комплекса плавки чугуна. – Екатеринбург: ФГАОУ ВО УрФУ, – 2015. – С. 364.
- 41 Черный А.А. Газовые вагранки и энергосберегающие процессы плавки в них чугуна: Учебное пособие: – Пенза: Пензенский государственный университет. – 2009. – С. 40.
- 42 Сухарчук Ю.С., Юдин А.Л. Плавка чугуна в вагранках. Москва: Машиностроение, – 1989. – С. 143 с.
- 43 Матюхин В.И., Матюхина А.В. Расчёт и проектирование ваграночного комплекса плавки чугуна: учебное пособие // – Екатеринбург: УФГАУ ВПО «Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина». – 2015. – С. 364.
- 44 *Металлургический бюллетень. Электронный ресурс. Режим доступа: https://www.metaltorg.ru/metal_catalog/metallurgicheskoye_syrye_i_polufabrikaty/koks/coke/*. Дата посещения 01.09.2021.
- 45 Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. The Reference Intensity Ratio for Computer Simulated Powder Patterns [текст], // *J.Appl. Cryst.* – 1976. – Vol. 169. – № 9. – P. 169–174.
- 46 Носова З.А. Чувствительность глин к сушке [Текст] // Под ред. проф. И. Н. Антипова-Каратаева; Министерство пром-сти стройматериалов РСФСР.
- 47 Делимарский Ю.К, Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей // - М.: *Металлургия*. – 1960. – С. 325.
- 48 Антипин Л.И., Важенин С.Ф. Электрохимия расплавленных солей // - М.: *Металлургия*. – 1964. – С. 356.
- 49 Лепинских Б.М., Манаков А.И. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов // – М.: *Наука*, – 1977. – С. 191.
- 50 Исагулов А.З., Кащеев И.Д., Сидорина Е.А., Земляной К.Г. Поведение шамотной футеровки коксогазовой вагранки при плавке чугуна с использованием лома анодов электролизного производства. Часть 1 // *Новые огнеупоры*. – 2021. – № 9. – С. 3-8.
- 51 Isagulov A.Z., Kashcheev I.D., Sidorina E.A., Zemlyanoy K.G. Behavior of the fairclay lining of a coke gas cupola furnace when velting cast iron using anode scrappage in electrolysis production. Part I // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2021. - Vol. 62. – № 5. – PP. 492-496. DOI 10.1007/s11148-022-00632-w
- 52 Исагулов А.З., Кащеев И.Д., Сидорина Е.А., Земляной К.Г. Механизм разрушения футеровки коксогазовой вагранки под действием щелочей и фтора. Часть 2 // *Новые огнеупоры*. – 2021. - № 11. – С. 3-6.
- 53 Isagulov A.Z., Kashcheev I.D., Sidorina E.A., Zemlyanoy K.G. Behavior of

the fairclay lining of a coke gas cupola furnace when melting cast iron using anode scrapping in electrolysis production. Part I // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2021. – Vol. 62. – № 6. – PP. 614-617.

54 Harris Don., Opera G. Cryolyte Penetration Studies on Barrier Refractories for Aluminium Electrolytic Cells // *Light Metals*. – 2000. – P. 419- 427.

55 Rutlin J., Grande T. Fluoride Attack on Aluminosilicate Refractories in Aluminium reduction Cells // *Light Metals*. – 199. – P. 295-301.

56 Siljan O.J., Grande T., Schoning Ch. Refractories for Aluminium Electrolysis Cells. Part 4: Comparison of Laboratory Investigations and Autopsies of Pot Linings // *Aluminium* 77. – 2001. – P. 809-814.

57 Siljan, O.J., Stagnes S., Sekkingstad A., Aaram S. Olivin-based Refractories in Potlinings of Aluminium Electrolysis Cells // *Light Metals*. – 2004. – P. 405-411.

58 Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Под общей редакцией А. П. Зефирова // – М.: Атомиздат. – 1965. – С. 460.

59 Полубояринов Д.Н., Балкевич В.Л., Попильский Р.Я. Высокоглинозёмистые керамические и огнеупорные материалы // - М.: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам. – 1960. – С. 232.

60 Sidorina E.A., Isagulov A.Z., Kashcheev I.D., Zemlyanoy K.G. Study of aluminosilicate refractories after operation in the presence of fluorine-containing wastes // *CIS Iron and Steel Review*. – 2022. – Vol. 23. – PP. 98 – 104. DOI 10.17580/cisisr.2022.01.18.

61 Richtlinie «Schwerer Korrosionsschutz in verfahrenstechnischen Anlagen». Fachverband der Sauredchutzindustrie (FSI) // – Ausgabe: Deutsche Bauchemie e.V. – 2004. – P. 40.

62 Grosheva V.M., Mironov I.M. Solubility of synthetic mullite in hydrofluoric acid. *Refractories*. – 1974. – V. 15. – P. 248-250.

63 Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров // – М.: Интермет Инжиниринг. – 2007. С. 752.

64 Сидорина Е.А., Исагулов А.З., Кащеев И.Д., Земляной К.Г. Разработка технологии сверхплотных шлакоустойчивых алюмосиликатных огнеупоров // *Новые огнеупоры*. – 2022. – № 5. – С. 75 – 78.

65 Sidorina E. A. Production and development of superdense slag-resistant aluminosilicate refractories/ E. A. Sidorina, A. Z. Isagulov, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoy// *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2022. - Vol. 63. – № 3. – PP. 280 – 282. DOI 10.1007/s11148-022-00724-7.

66 Перепелицын В.А. Основы технической минералогии и петрографии. – М.: Недра, 1987. – С. 256.

67 Попов А.Д. Шамотные изделия из глин трошковского месторождения. // *Тр. Восточ. Ин-та огнеупоров, Изд-во Металлургия*, 1966. - вып.6. – С. 22 – 36.

68 Попов А. Д., Щетникова И. и др. Регулирование процесса спекания и изготовления шамотных изделий из трошковских глин. // *Тр. Восточ. института огнеупоров, Изд-во Металлургия*, 1969. – Вып. 9. – С. 31 – 42.

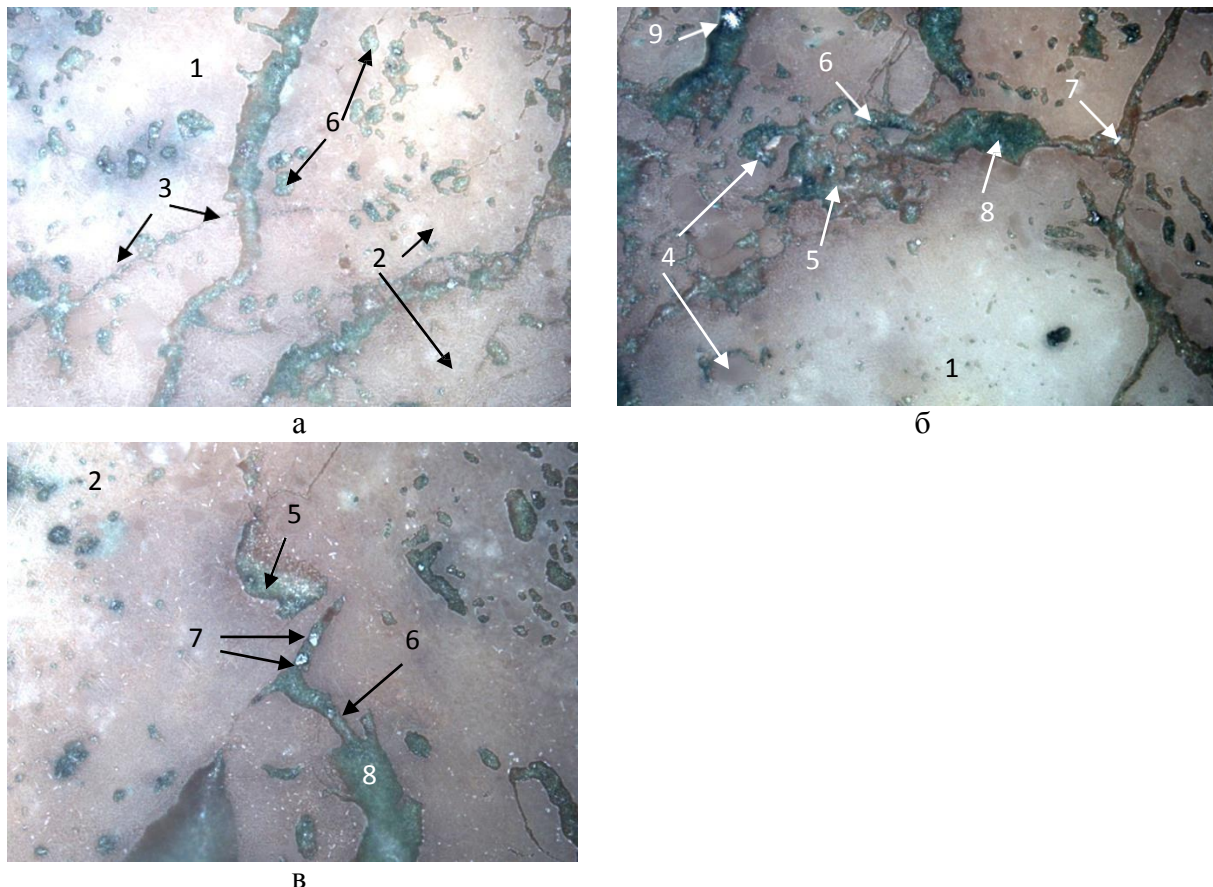
69 Стрелов К.К., Кащеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов // – М.: Металлургия, 1996. С. 606.

- 70 Вакалова Т.В., Лузин А.В., Пачин В.Н., Верещагин В.И. Повышение качества шамотных изделий из трошковских глин с применением интенсивных способов диспергирования. // Комплексное использование минерального сырья. - 1986 – № 11. – С. 81 – 83.
- 71 Кащеев И.Д., Земляной К.Г. Производство огнеупоров // - Санкт-Петербург: Лань, 2021. – С. 344.
- 72 Lee W.E., Zhang S. Melt corrosion of oxide and oxide carbon refractories // International Materials Reviews. – 1999. – Vol. 44. – № 3. – P. 77 - 104.
- 73 Зуев А.Л., Костарев К.Г. Особенности концентрационно-капиллярной конвекции // Успехи физических наук. 2008. Т.178. №10. – С. 1065-1085.
- 74 Bragança S.R. Corrosion of refractories used in steel metallurgy. Part I: Microstructural properties // Ceramica, – 2012. – V. 58. – № 346. – P. 280-285.
- 75 Brosnan D.A., Schacht, C.A. «Corrosion of refractories», in Refractories Handbook ed. Marcel Dekker Inc., New York, EUA. – 2004. – P. 39.
- 76 Паулинг Л.К. Природа химической связи. ГНТИ химической литературы, – М. – Л., – 1947. – С. 438.
- 77 Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Ступко Т.В., Раева О.В., Шестаков И.Я. Использование фторсодержащих минерализаторов в силикатных системах // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 1.
- 78 Минакова Т.С., Екимова И.А. Фториды и оксиды щелочеземельных металлов и магния. Поверхностные свойства // – Томск: Издательский дом Томского государственного университета. – 2014. – С. 148.
- 79 Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Верещагин В.И. Пути управления процессом формирования структуры и свойств алюмосиликатных огнеупоров // Новые огнеупоры. – 2005, – № 4. – С. 18 – 20.
- 80 Хаджи В.Е. Цинобер Л.И., Штеренлихт Л.М. [и др.]. // Синтез минералов. – М.: Недра, 1987. – Т. 2. – С. 140 – 142.
- 81 Sidorina Ye.A., Isagulov A.Z., Rabatuly M., Nogaeva K.A. Study of refractory raw materials of the Republic of Kazakhstan // Complex Use of Mineral Resources. DOI: 10.31643/2023/6445.14, – 2023, – 325(2), – P. 22-28.
- 82 Safabinesh H., Arab Fatideh A., Navidirad M. The effect of Cryolite and sodium Fluoride on the corrosion and wetting by molten Al-Si alloy of andalusite based refractories - January 2014. // Iranian Journal of Materials Science and Engineering 11(3). – P. 75-83.
- 83 Ben Salem M.H., Souey G., Marceau D., Godefroy A., Charest S. Review of the Properties and Degradation Mechanisms of Refractories in Aluminum Reduction Cells, Metals 2025, 15, 278 DOI:10.3390/met15030278.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 - ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ШАМОТНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Изделия до эксплуатации

Макроструктура образца состоит из связующей массы, зёрен шамота, небольшого количества зёрен корунда и кремнезёма, выплавок оксидов железа бурого цвета – рисунок П.1. Зёрна шамота плотно сцементированы связующей массой, излом ровный, проходящий по связующей массе и зёрнам шамота, трещины отсутствуют.



1 – зёрна шамота; 2 – зоны муллитообразования; 3 – микротрещины в зёрнах шамота; 4 – зёрна кварца (из глины); 5 – кристобалит, образовавшийся при кристаллизации муллита; 6 – геленит, кристаллизующийся из стеклофазы; 7 – зёрна корунда; 8 – структурные поры; 9 – стеклофаза

Рисунок П. 1 - Микроструктура шамотного огнеупора до эксплуатации в чугунолитейной вагранке

Исследование микроструктуры образца подтверждают, что обожжённое шамотное изделие в основном состоит из криптокристаллической связующей массы, силикатного стекла и зёрен шамота.

Введённые, в качестве отошающей добавки, зёрна шамота (рисунок П.1, 1) отличаются степенью муллитизации. Они пронизаны тончайшими субмикроскопическими иголочками муллита (рисунок П.1, 2). Вокруг зерен шамота имеются прерывистые микротрещины (рисунок П.1, 3), возникающие вследствие усадки связующей глины при муллитообразовании. Представленный образец получен по многошамотной технологии, что и объясняет невысокое количество усадочных микротрещин и его плотную структуру. В микротрещинах образца присутствует силикатное стекло (рисунок П.1, 9), мелкие зёрна геленита ($2\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 2\text{SiO}_2$) (рисунок П.1, 6). Зёрна шамота окружены тончайшими бесцветными каёмками метастабильного кристаболита (рисунок П.1, 5), образовавшегося из силикатного стекла, выделяющегося в процессе муллитообразования. В структуре образца присутствуют свободные зёрна кварца (рисунок П.1, 4) и белые коротко-призматические зёрна корунда (рисунок П.1, 7). Кварц в структуру попадает, вероятно, из глины – связки, а корунд введён в связующую часть шихты для большей муллитизации матрицы огнеупора. Содержащиеся в исходном сырье оксиды железа образуют бурые и коричневато-бурые пятна. Структуру пронизывают поры (рисунок П.1, 8) удлинённой и округлой формы закрытого и открытого характера.

Фазовый состав огнеупора по данным петрографического анализа представлен в таблице П.1.

Таблица П. 1 – Фазовый состав исходного огнеупора

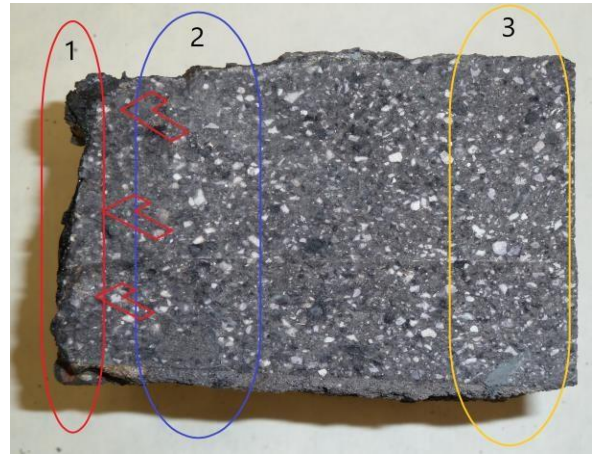
Наименование	Минералогический состав, объём. %;			
	Муллит	Корунд	Стеклофаза	Поры
Петрографический анализ*	52,0-64,8	0, 3-6,12	3,12-5,52	43,6-59,8

Изделия после эксплуатации в шахте вагранки. Представленный на исследование образец отобран из футеровки шахты над фурменным поясом и представляет собой образец шамотного огнеупора, имеющий рабочую зону и малоизмененную зону – рисунок П.2. Переходная зона практически отсутствует. Восстановительная атмосфера, высокая температура и оксид углерода, проникающий в поры, меняют цвет всего образца на более темный (рисунок П.2, б).

Представленный на исследование образец отобран из футеровки шахты и представляет собой шамотный огнеупор, имеющий рабочую, переходную и малоизмененную зоны (рисунок П.2, б). Восстановительная атмосфера, высокая температура, шлаки, сажистый углерод, проникающий в поры, окрашивают образец в тёмный цвет. Макроструктура образца плотная, механических разрушений нет, между рабочей и переходной зонами имеется термическая трещина. Рабочая поверхность образца (рисунок П.2, а) покрыта слоем гарнисажа (2- 5 мм), изношена равномерно.



а

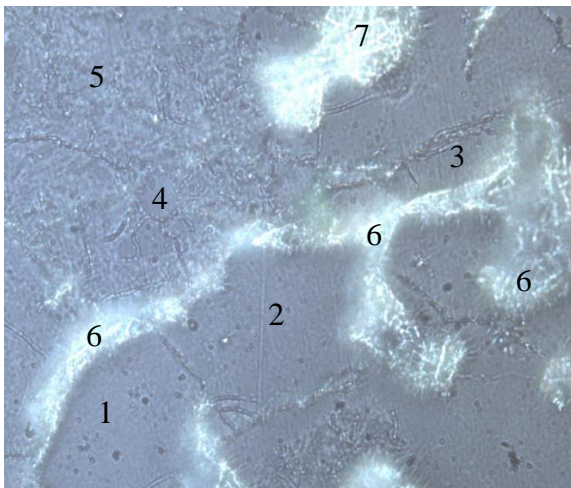


б

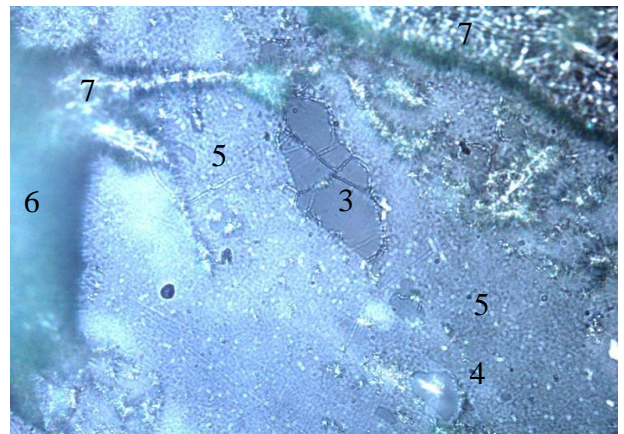
а – рабочая поверхность, б – разрез; 1 – оплавленная корочка рабочей зоны; 2 – переходная зона; 3 – наименее изменённая зона

Рисунок П. 2 – Образец шамотного огнеупора после службы в шахте вагранки

В рабочей зоне (рисунок П.3) образца (15-20 мм) имеет место разрыхление структуры, проникновение в неё шлаковых материалов (рисунок П.3, 5). Рабочая зона состоит, в основном из шлака и огнеупорного материала, состоящего из криптокристаллической связующей массы, зёрен шамота (рисунок П.3, 1), изредка зёрен кварцита (рисунок П.3, 3) и корунда (рисунок П.3, 4).



а



б

1 – исходное зерно шамота; 2 – первичный муллит в шамоте; 3 – кварцит; 4 – первичные зёрна корунда; 5 – зона, пропитанная шлаком; 6 – железистая стеклофаза в порах изделия; 7 – отдельные зёрна фаялита $2\text{FeO}\times\text{SiO}_2$, герцини $\text{FeO}\times\text{Al}_2\text{O}_3$ или железистой шпинели $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3$

Рисунок П. 3 – Микроструктура образца рабочей зоны огнеупора после службы в шахте вагранки. Свет отражённый, $\times 100$

В зёрнах шамота и в микротрещинах имеются в большом количестве тончайшие микроскопические иголки первичного муллита (рисунок П.3, 2). Трещины заполнены шлаком и железистым стекловидным веществом (рисунок П.3, 6). В небольшом количестве встречаются мелкие зернышки галенита ($2\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 2\text{SiO}_2$). Имеются мелкие зерна фаялита ($2\text{FeO}\times\text{SiO}_2$), железистой магнезиальной шпинели ($(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3$) и герцинита ($\text{FeO}\times\text{Al}_2\text{O}_3$) (рисунок П.3, 7).

В структуре имеются достаточно большие поры удлиненной и округлой формы закрытого и открытого характера.

При большем увеличении (электронный микроскоп, рисунок П.4-П.6, таблица П.2) видно, что образец сложен из отдельных зёрен шамота и кварцита (рисунок П.4, а), разделённых микротрещинами, частично заполненными стеклофазой с высоким коэффициентом отражения (рисунок П.4, б, в). Часть зёрен пропитана флюидами печи (рисунок П.4, г) и превратилась в стеклообразную криптокристаллическую массу.

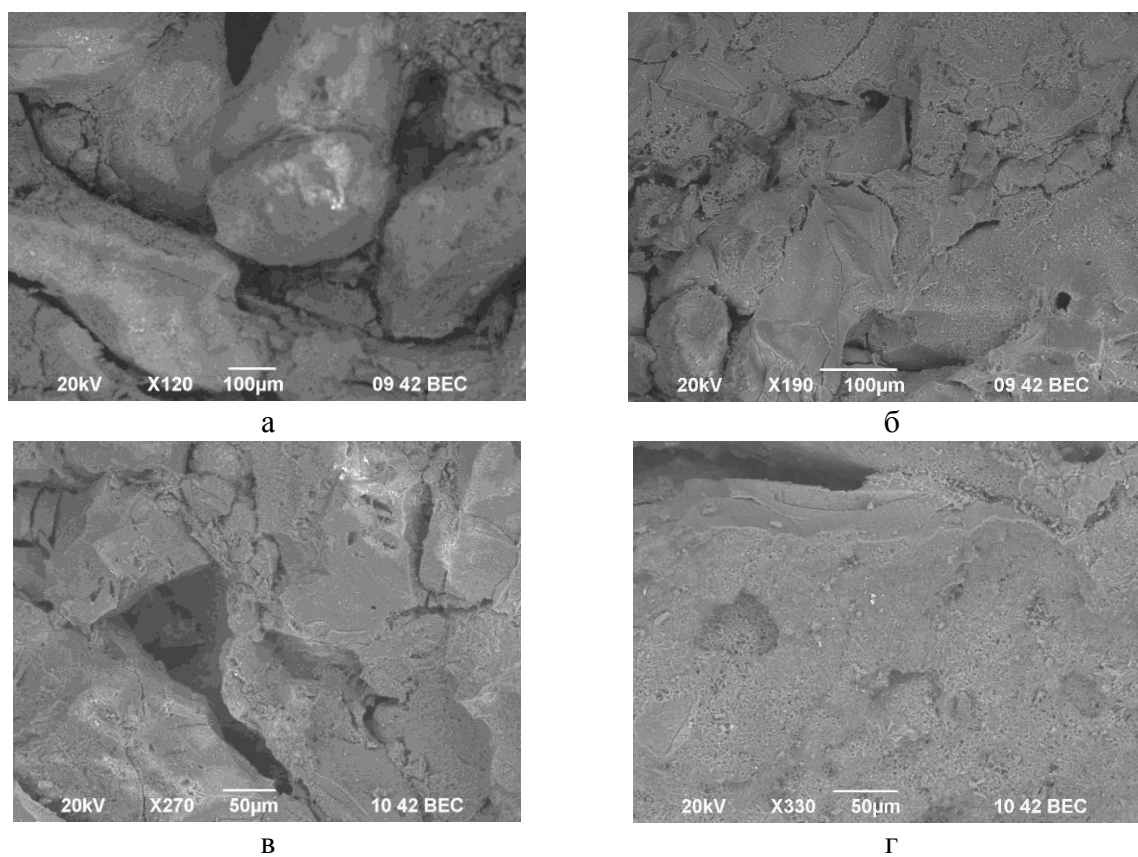


Рисунок П. 4 – Микроструктура образца рабочей зоны огнеупора после службы в шахте вагранки при различном увеличении

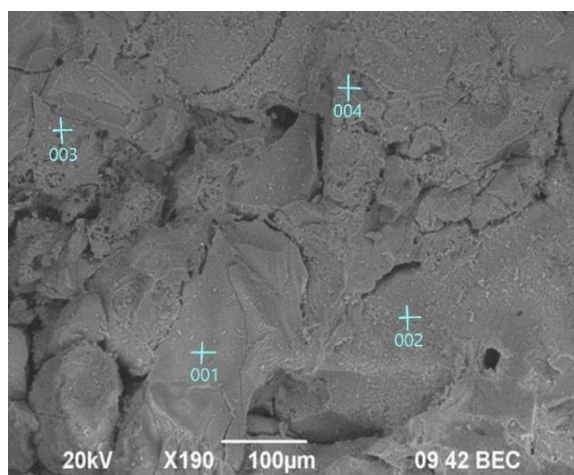


Рисунок П.5 – Электронное изображение микроструктуры образца рабочей зоны огнеупора после службы в шахте вагранки с точками химического анализа. Отражённые электроны, $\times 190$

Таблица П.2 – Химический состав образцов по рис. П.5

Элемент	Содержание,							
	1		2		3		4	
	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %
O	37,67	52,08	31,18	43,10	35,82	49,52	30,37	42,57
Al	25,01	20,50	17,22	14,11	24,91	14,59	15,01	12,30
Si	31,51	24,81	34,4	27,09	31,51	24,81	31,51	24,81
R ⁺	1,01	0,57	4,21	2,37	5,01	2,83	8,44	4,75
Ti	2,04	0,94	4,51	2,08	2,42	1,12	4,79	2,20
Fe	2,76	1,09	8,48	3,35	4,59	1,81	12,16	4,79

Распределение атомов по сечению образца представлено на рисунке П.6, из которого видно, что пропитка огнеупора происходила практически равномерно по всей поверхности.

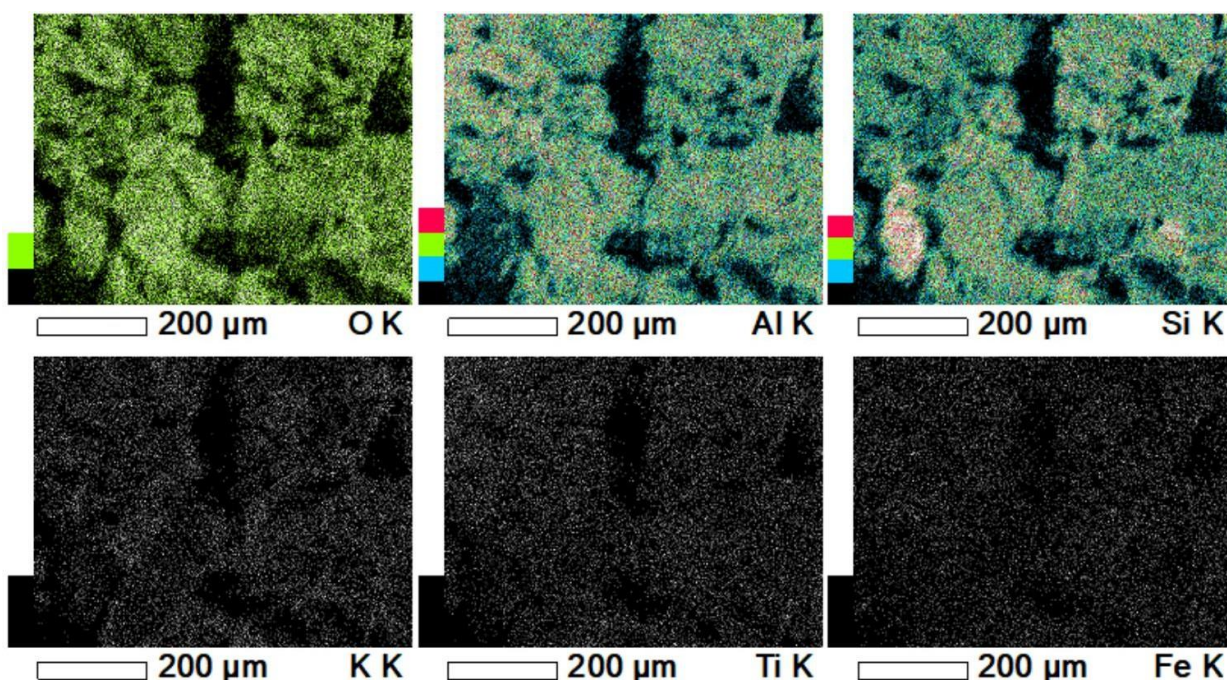
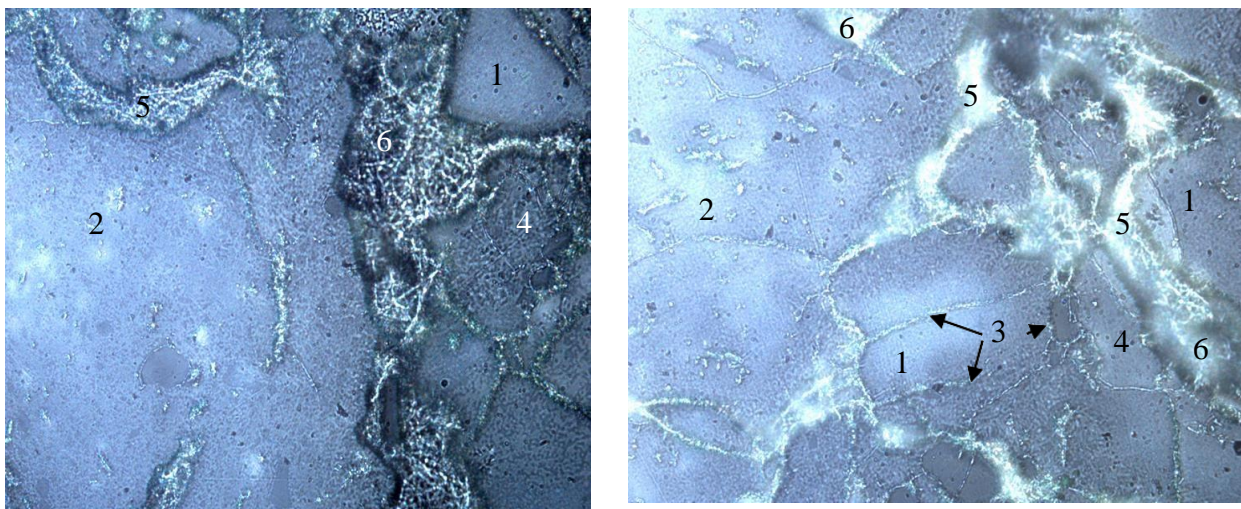


Рисунок П.6 – Распределение элементов по образцу рабочей зоны огнеупора после службы в шахте вагранки

Переходная зона (рисунок П.7) состоит из криптористаллической связующей массы (рисунок П.7, 2), зёрен шамота (рисунок П.7, 1), изредка зёрен кварцита. Структура зоны более плотная, но трещиноватая, стеклофазы больше. Она окрашивается в более темный цвет, вследствие проникновения в структуру сажистого углерода.

Вокруг зёрен шамота присутствуют микротрещины (рисунок П.7, 3), образовавшиеся вследствие усадки при спекании под действием пропитывающих флюидов. В зёрнах шамота и в микротрещинах присутствуют в большом количестве тончайшие микроскопические иголки первичного муллита (рисунок П.7, 4). В микротрещинах и в порах, заполненных железистым стекловидным веществом (рисунок П.7, 5), имеются мелкие зёрна фаялита ($2\text{FeO} \times \text{SiO}_2$), железистой магнезиальной шпинели ($(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3$) и геленита ($2\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$) – рисунок П.7, 6.



1 – исходное зерно шамота; 2 – зона, пропитанная шлаком; 3 – микротрещины вокруг зёрен шамота; 4 – первичные зёрна корунда; 5 – железистая стек-лофаза в порах изделия; 6 – отдельные зёрна фаялита $2\text{FeO}\times\text{SiO}_2$, герценита $\text{FeO}\times\text{Al}_2\text{O}_3$ или железистой шпинели $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3$

Рисунок П.7 - Микроструктура образца переходной зоны огнеупора после службы в шахте вагранки

При большем увеличении (электронный микроскоп, рисунок П.8-П.10, таблица П.3) видно, что структура образца сформирована угловатыми зёрнами шамота и кварцита, плотно погружёнными в стекловидную матрицу (рисунок П.8, а), с тонкими отдельными микротрещинами, как по периферии зёрен шамота, так по стеклофазе. Часть зёрен находится на стадии перерождения и растворения в стеклофазе. В стеклофазе имеются включения с высоким коэффициентом отражения – металл или низший оксид металла. Стеклофаза имеет переменный состав, частично содержит области с высоким коэффициентом отражения – нерастворившийся оксид металла (рисунок П.8, б, в). На месте растворившихся зёрен шамота имеются оставшиеся иголочки муллита (рисунок П.8, в). При охлаждении стеклофаза частично растрескивается и расстекловывается с образованием угловатых осколков и трещин в плотной структуре (рисунок П.8, г) стеклообразной и криптокристаллической массы. На поверхности зёрен и стеклофазы наблюдаются тонкие частицы сажистого углерода (рисунок П.8, г).

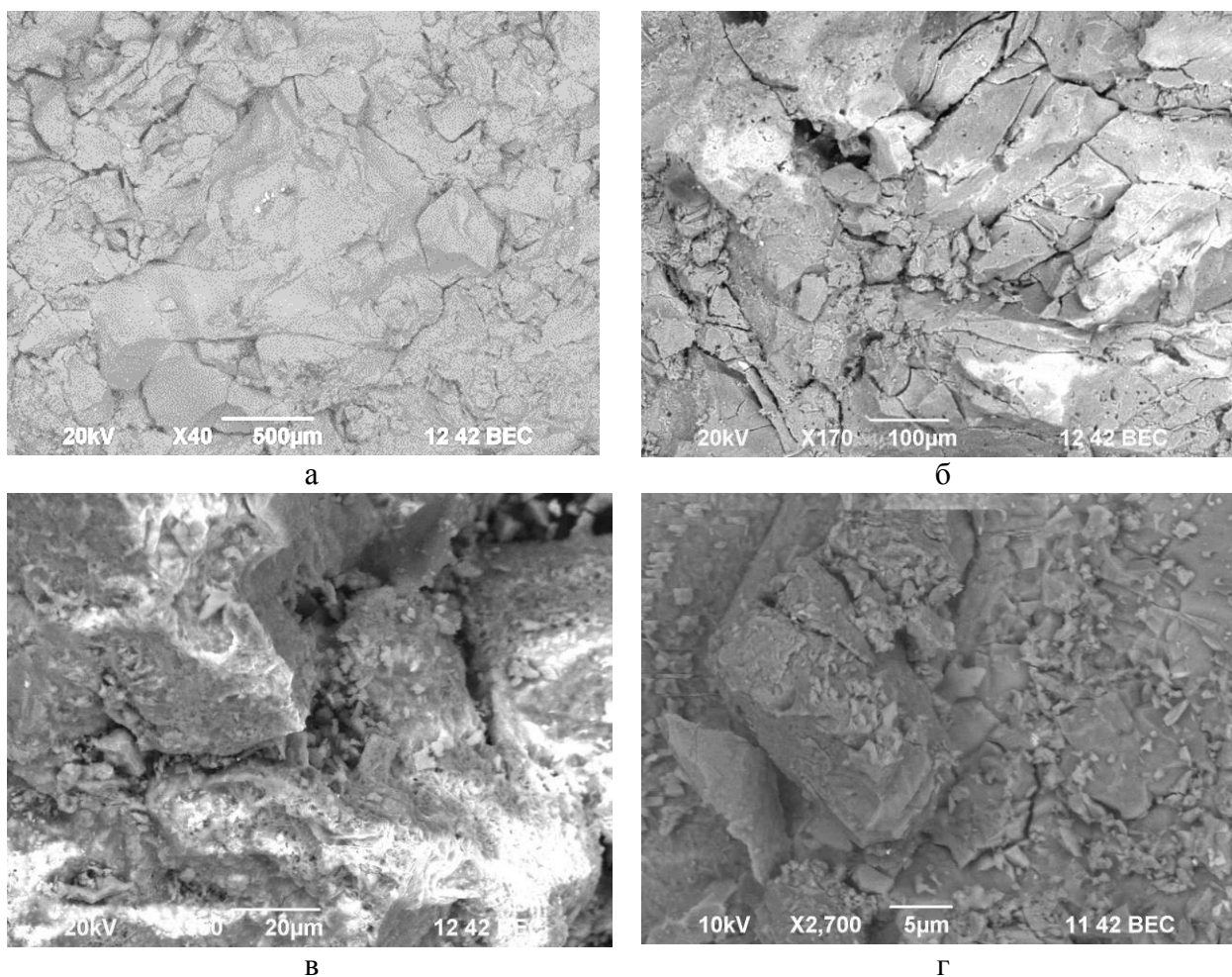


Рисунок П.8 – Микроструктура образца переходной зоны огнеупора после службы в шахте вагранки при различном увеличении

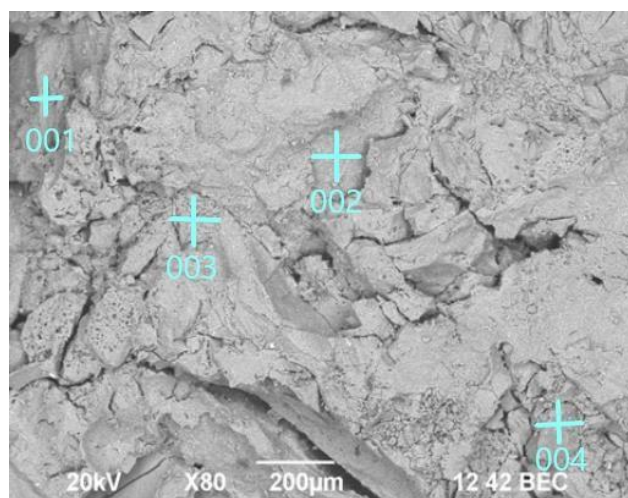


Рисунок П.9 – Электронное изображение микроструктуры образца переходной зоны огнеупора после службы в шахте вагранки с точками химического анализа. Отражённые электроны, $\times 80$

Распределение атомов по сечению образца представлено на рисунке П.10, из которого видно, что пропитывающие флюиды – щелочи, железо, титан –

концентрируются в зёрнах шамота и стеклофазе, а не в порах структуры, что говорит о высокой реакционной способности пропитывающих расплавов и паров, а также низкой стойкости применяемого огнеупора к корродиентам ваграночного производства.

Таблица П.3 – Химический состав образцов по рисунку П.9

Элемент	Содержание,							
	1		2		3		4	
	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %
O	37,84	51,92	29,61	42,16	35,87	49,18	36,02	50,27
Mg	0,69	0,62	0,69	0,64	0,34	0,31	0,39	0,36
Al	30,88	25,12	27,51	23,38	25,87	21,05	20,10	16,35
Si	21,87	17,09	33,94	26,52	30,22	23,60	29,63	23,14
R ⁺	2,63	1,45	2,22	1,23	2,39	1,33	3,00	1,67
Ti	1,35	0,62	-	-	-	-	2,32	1,08
Fe	5,74	2,28	4,63	1,82	5,30	2,09	7,55	2,95

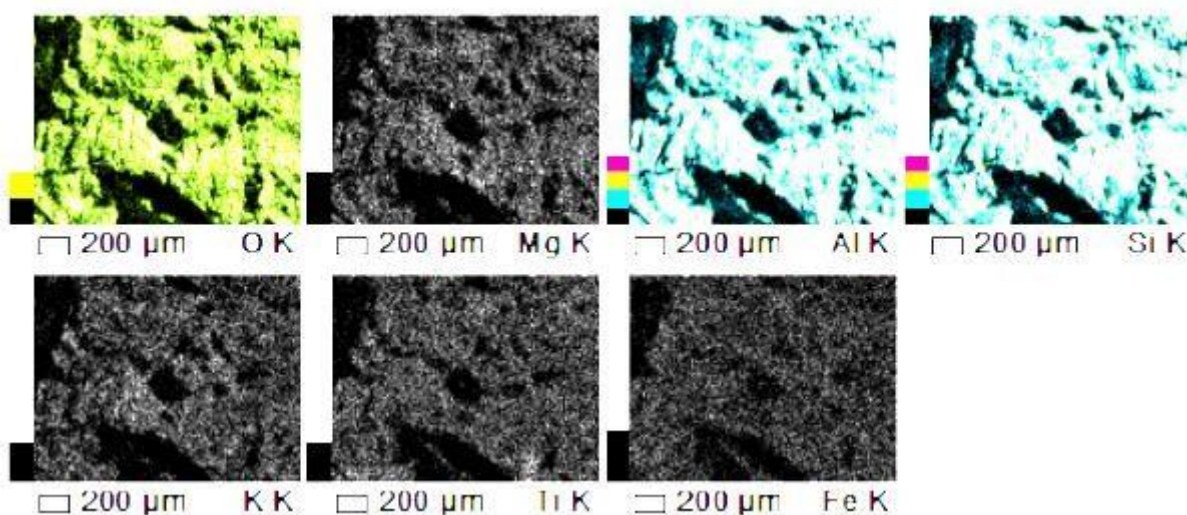
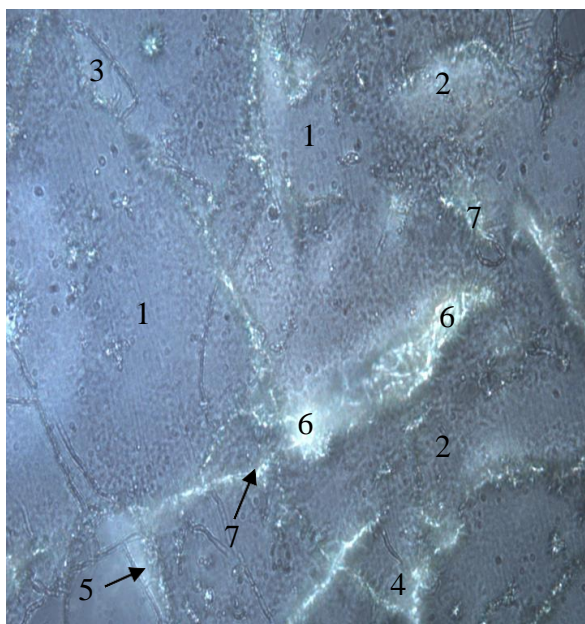


Рисунок П.10 – Распределение элементов по образцу переходной зоны огнеупора после службы в шахте вагранки

Малоизменённая зона, более плотная, так же окрашивается в светло-серый цвет (рисунок П.11). В огнеупорном материале отсутствуют металлические включения и шлак. Структура состоит из криптористаллической связующей массы (рисунок П.11, 1), зёрен шамота (рисунок П.11, 2), изредка зерен кварцита (рисунок П.11, 3). В зернах шамота и в микротрещинах присутствуют тончайшие иголки муллита (рисунок П.11, 4). Зёрна шамота окружены тончайшими, бесцветными каёмками метастабильного кристаболита (рисунок П.11, 5). Зерна не выкрашиваются. Структура не разрушена, имеются отдельные мелкие зёрна корунда. В микротрещинах и в порах, заполненных стекловидным веществом (рисунок П.11, 6), имеются мелкие зёрна галенита ($2\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$) (рисунок П.11, 7).



1 – исходное зерно шамота; 2 – зона, пропитанная шлаком; 3 – зёрна кварцита;
 4 – первичный муллит в шамоте; 5 – вторичный кристобалит вокруг зёрен
 шамота; 6 – алюмосиликаткальциевая стеклофаза; 7 – отдельные
 зёрна геленита в стеклофазе

Рисунок П.11 – Микроструктура образца неизменённой зоны огнеупора
 после службы в шахте вагранки

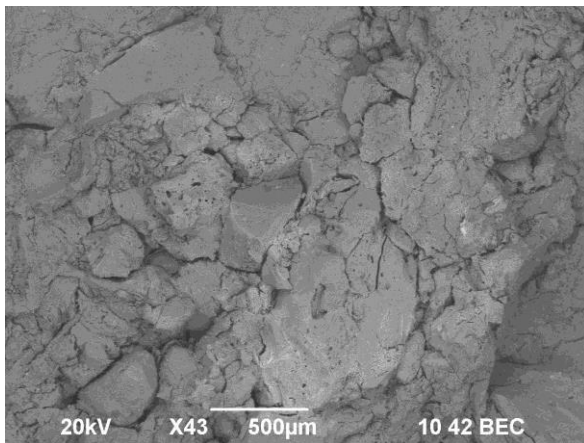
Фазовый состав огнеупора после службы в шахте вагранки по данным
 петрографического анализа представлен в таблице П.4.

Таблица П.4 – Фазовый состав образца

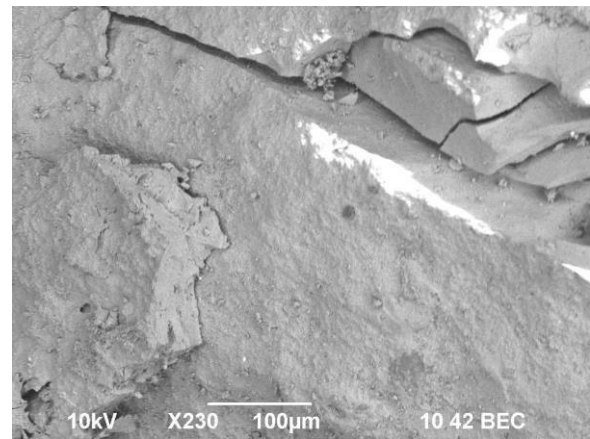
Образец после службы в шахте вагранки	Минералогический состав образца, %			
	Муллит	Стекло	Корунд	Поры
	39,96-24,74	2,08-3,03	0,03-3,59	57,02-61,98

При большем увеличении (электронный микроскоп, рисунок П.12-П.14,
 таблица П.5) видно, что структура образца плотная, содержит мало структурных
 пор, сформирована угловатыми зёрнами шамота и кварцита, окружёнными
 микротрещинами и связанными стекловидной пористой матрицей (рисунок П.12,
 а). Стекловидная фаза имеет неравномерный химический состав – присутствуют
 области с различным коэффициентом отражения, и покрыта сеткой
 микротрещин, образовавшихся при охлаждении. Часть зёрен, как шамота, так и
 кварцита, постепенно растворяются в стеклофазе. Сама стеклофаза монолитная,
 хорошо проплавленная (рисунок П.12, б), но содержит области с повышенным
 коэффициентом отражения – не растворившиеся оксиды железа или фтористые
 соли. Поверхность зёрен (рисунок П.12, в) корродирована, неправильная, много
 поверхностных открытых пор. На поверхности зёрен и стеклофазы наблюдаются

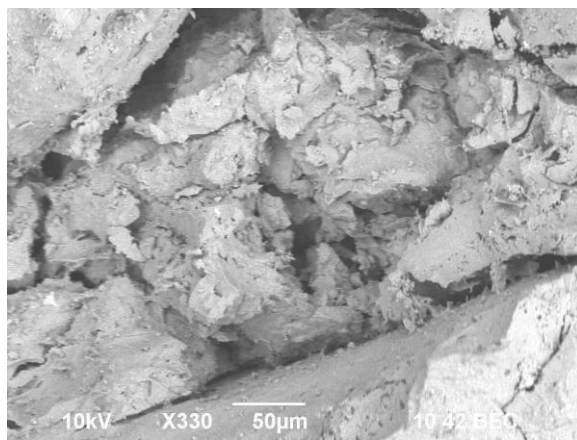
тонкие частицы сажистого углерода.



а



б



в

Рисунок П.12 – Микроструктура образца малоизменённой зоны огнеупора после службы в шахте вагранки при различном увеличении

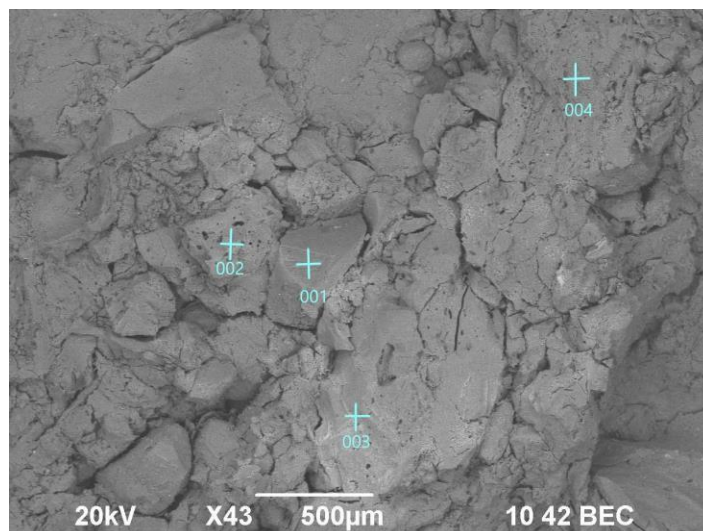


Рисунок П.13 – Электронное изображение микроструктуры образца малоизменённой зоны огнеупора после службы в шахте вагранки с точками химического анализа. Отражённые электроны, $\times 43$

Таблица П.5 – Химический состав образцов по рисунку П.13

Элемент	Содержание,							
	1		2		3		4	
	мас. %	атом. %	мас. %	атом. %	мас. %	атом. %	мас. %	атом. %
C	0,65	1,06	1,82	2,85	9,73	15,92	7,44	12,17
O	49,24	60,51	37,84	51,92	40,16	49,35	42,28	51,96
Mg	0,07	0,06	0,69	0,62	0,998	0,79	0,68	0,54
Al	1,67	1,22	29,55	23,94	17,85	14,46	16,55	13,41
Si	44,09	30,87	20,38	14,27	24,91	17,44	25,88	18,11
R ⁺	0,31	0,15	1,63	0,82	1,52	0,76	2,31	1,16
Ti	0,18	0,07	1,35	0,62	1,15	0,47	1,08	0,44
Fe	1,72	0,60	2,74	2,28	3,72	1,30	3,33	1,90

Распределение атомов по сечению образца представлено на рисунке П.14, из которого видно, что пропитывающие флюиды – щелочи, железо, титан – концентрируются в зёрнах шамота и стеклофазе, а не в порах структуры.

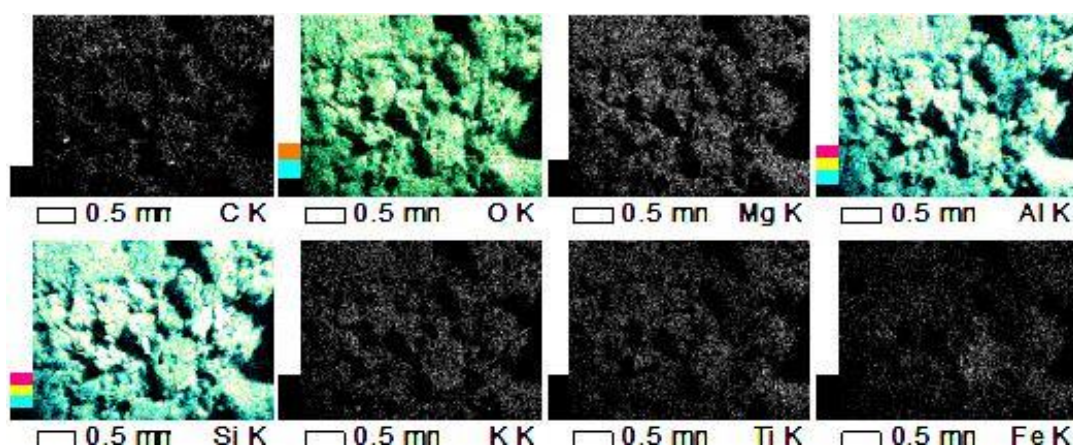


Рисунок П.14 – Распределение элементов по образцу малоизменённой зоны огнеупора после службы в шахте вагранки

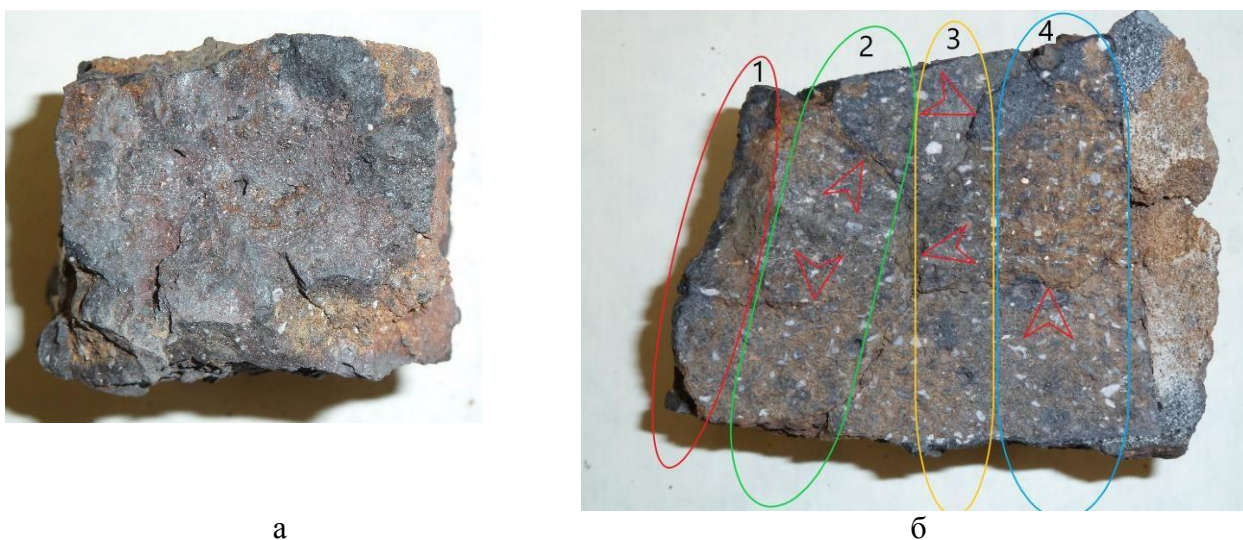
Таким образом, шамотные огнеупорные изделия после службы в шахте вагранки по выплавке чугуна с сфероидальным графитом с использованием в качестве топлива фторсодержащих углеродистых отходов электролизного производства характеризуются высокой степенью пропитки со стороны газовой фазы и расплавов, и перерождения структуры.

Увеличивается содержание и изменяется химический состав стеклофазы с преимущественно анортитового на ферро-кальций силикатный. Стеклофаза имеет неодинаковый химический состав, выражающийся в разных коэффициентах отражения разных участков стеклофазы. Структура стеклофазы пористая, что говорит о её низкой температуре плавления («кипела» при температурах эксплуатации).

Закономерно снижается количество кристаллических фаз от корочки рабочей зоны до малоизменённой зоны, причём количество зёрен кварца уменьшается быстрее, чем муллита. По всему объёму структуры наблюдаются мелкие частицы вторичного сажистого углерода.

Изделия после службы в горне вагранки.

Представленный на исследование образец отобран из футеровки горна и представляет собой шамотный огнеупор, имеющий корочку рабочей зоны, рабочую, переходную и малоизменённую зоны – рисунок П.15. Переходная зона практически отсутствует. Образец представляет собой шамотный огнеупор неправильной формы с оплавленной рабочей поверхностью. Оплавленная поверхность (рисунок П.15, а) изношена равномерно, с небольшим гарнисажем (до 5 мм), износ химический, наблюдаются поперечные трещины. На разрезанном образце видны трещины, пересекающие образец, вызванные механическим воздействием на огнеупор стороны находящейся в шахте шихты и расплава в процессе эксплуатации вагранки. Микроструктура образца представлена на рисунках П.16-П.18.

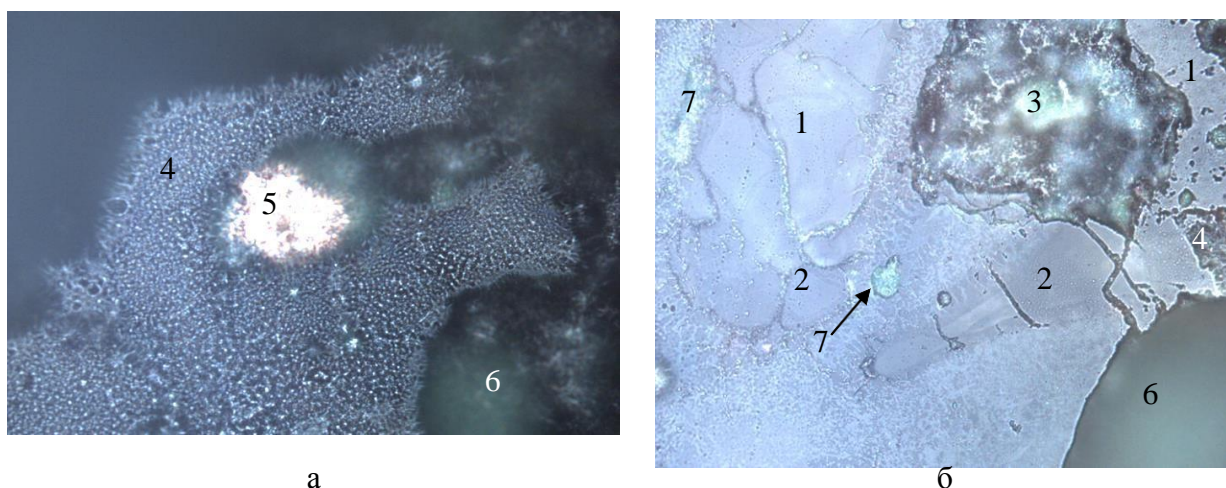


а – рабочая поверхность, б – разрез; 1 – оплавленная корочка рабочей зоны; 2 – рабочая зона; 3 – переходная зона; 4 – малоизменённая зона

Рисунок П.15 – Образец шамотного огнеупора после службы в горне вагранки

В рабочей зоне образца (рисунок П.16) имеет место разрыхление структуры, и проникновение в трещины и поры шлаковых материалов. Рабочая зона состоит, в основном из шлака (рисунок П.16, 4), и огнеупорной составляющей. В структуре присутствуют зёрна шамота (рисунок П.16, 1), кварцита (рисунок П.16, 2), незначительное количество корунда. Наблюдается проникновение в структуру металлического железа (рисунок П.16, 5). Трещины образца заполнены шлаком и стекловидным веществом (рисунок П.16, 3). Поры округлой формы в основном закрыты (рисунок П.16, 6). В трещинах и порах, имеются мелкие зерна фаялита ($2\text{FeO}\times\text{SiO}_2$), железистой магнезиальной шпинели

$(\text{Mg,Fe})\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3$), геленита $(2\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 2\text{SiO}_2)$, герцинита $(\text{FeO}\times\text{Al}_2\text{O}_3)$ (рисунок П.16, 7).

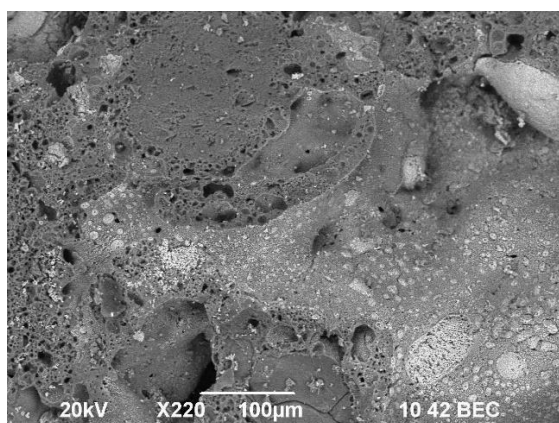


а – кромка рабочей зоны; б – рабочая зона; 1 – зерно шамота; 2 – зерно кварцита; 3 – стеклофаза; 4 – шлак; 5 – металлическое железо; 6 – пора; 7 – вторичные фазы в тонких порах структуры

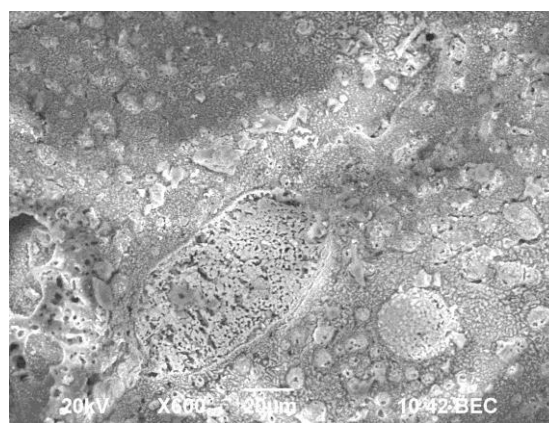
Рисунок П.16 - Микроструктура рабочей зоны образца огнеупора после службы в горне вагранки

При большем разрешении (рисунок П.17) видно, что корочка рабочей зоны изделия (рисунок П.17, а, б) состоит из продуктов взаимодействия шлакового расплава и огнеупора – пористой стеклообразной массы с включениями отдельных, не до конца растворившихся зёрен шамота и металлической фазы.

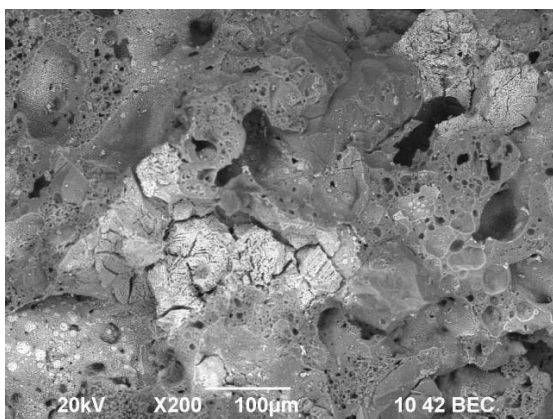
Рабочая зона представляет из себя пропитанную расплавом структуру огнеупора (рисунок П.17, в, г), в которой стеклофаза и часть кристаллической фазы (кристобалит) уже провзаимодействовали с пропитывающими расплавами шлака и металла, а зёрна шамота и муллит находятся в стадии взаимодействия. По границе корочки рабочей зоны и рабочей зоны имеется термическая трещина (рисунок П.17, в). Остаточные крупные зёрна заполнителя (шамот, кристобалит) плотно окружены стекломассой примерно одинакового состава.



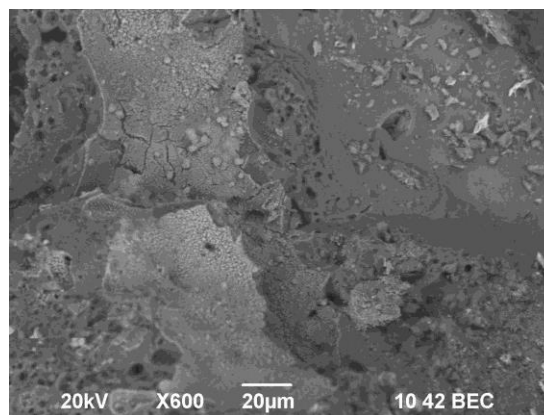
а



б



В



Г

Рисунок П.17 – Микроструктура корки рабочей зоны (а, б) и рабочей зоны (в, г) образца шамотного огнеупора после службы в горне вагранки при различных увеличениях. ВЕС излучение, отражённые электроны

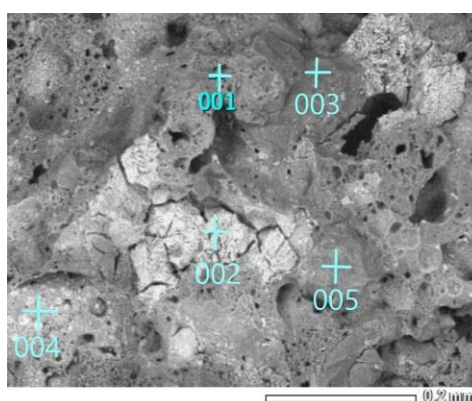


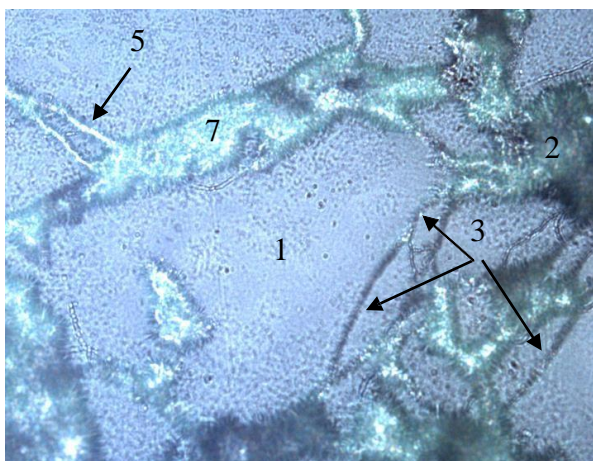
Рисунок П. 18 – Электронное изображение микроструктуры образца рабочей зоны огнеупора после службы в горне вагранки с точками химического анализа. Отражённые электроны, ×200

Таблица П.6 – Химический состав образцов по рисунку П.18

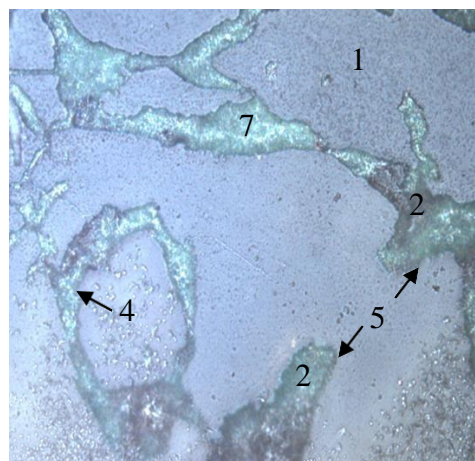
Элемент	Содержание,									
	1		2		3		4		5	
	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %
O	41,86	56,56	-	-	40,76	55,90	17,98	41,52	42,57	56,54
Al	17,58	14,09	-	-	12,03	9,78	4,01	5,49	-	-
Si	35,45	27,28	-	-	38,58	30,14	1,99	2,62	57,43	43,46
R ⁺	-	-	-	-	2,44	1,37	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	2,36	1,29	-	-	-	-
Ti	1,50	0,68	-	-	-	-	0,85	0,66	-	-
Fe	3,60	1,39	100,0	100,0	3,83	1,50	75,16	49,71	-	-

Переходная зона образца (рисунок П.19) состоит из огнеупорного материала: зёрен шамота (рисунок П.19, 1), изредка зёрен кварцита и криптористаллической связующей массы (рисунок П.19, 2). Включения металла

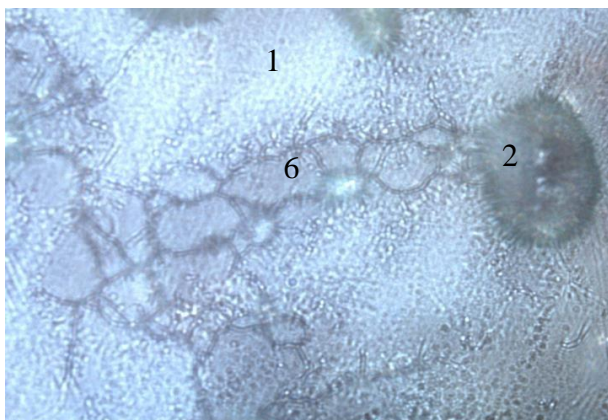
отсутствуют, количество шлака резко снижается. Зёрна шамота окружены микротрещинами (рисунок П.19, 3). В зёрнах шамота и в микротрещинах имеются тончайшие микроскопические иголки муллита (рисунок П.19, 4). Зёрна шамота окружены бесцветными каёмками метастабильного кристобалита (рисунок П.19, 5). Имеются мелкие зёрна железистой магнезиальной шпинели ((Mg,Fe)O×Al₂O₃), фаялита (2FeO×SiO₂), герцинита (FeO×Al₂O₃) (рисунок П.19, 6). В небольшом количестве в стеклофазе встречаются мелкие зёрнышки геленита (2CaO×Al₂O₃×2SiO₂) (рисунок П.19, 7). Микротрещины и поры заполнены стекловидным веществом (рисунок П.19, 2).



а



б



1 – зерно шамота; 2 – стеклофаза; 3 – кольцевые усадочные микротрещины вокруг зёрен шамота; 4 – вторичный муллит из стеклофазы; 5 – вторичный кристобалит от муллитизации шамота; 6 – вторичные фазы в тонких порах структуры; 7 – геленит, кристаллизующийся из стеклофазы

Рисунок П.19 – Микроструктура переходной зоны образца огнеупора после службы в горне вагранки

При большем разрешении (рисунок П.20) видно, что переходная зона состоит из зёрен первичных огнеупорных фаз – шамота и кристобалита (кварца), окружённых сеткой усадочных трещин и связанных аморфной стеклофазой. Зёрна огнеупорных фаз сохранили форму и мало взаимодействуют

с стеклофазой. Сетка трещин (рисунок П.20, а), незаполненных стеклофазой, говорит о высоких механических нагрузках на огнеупор в процессе его эксплуатации и о начинающихся в нём процессах перекристаллизации вторичного муллита.

В структуре присутствуют отдельные мелкие зёрна металла (рисунок П.20, в). Стеклофаза имеет неоднородный цвет и содержит области с более высоким коэффициентом отражения (рисунок П.20, б). В процессе охлаждения стеклофаза сильно растрескалась, что говорит о её преимущественно силикатном составе. Поры структуры изоморфные, неправильной формы, частично (до 50%) заполненные стеклофазой.

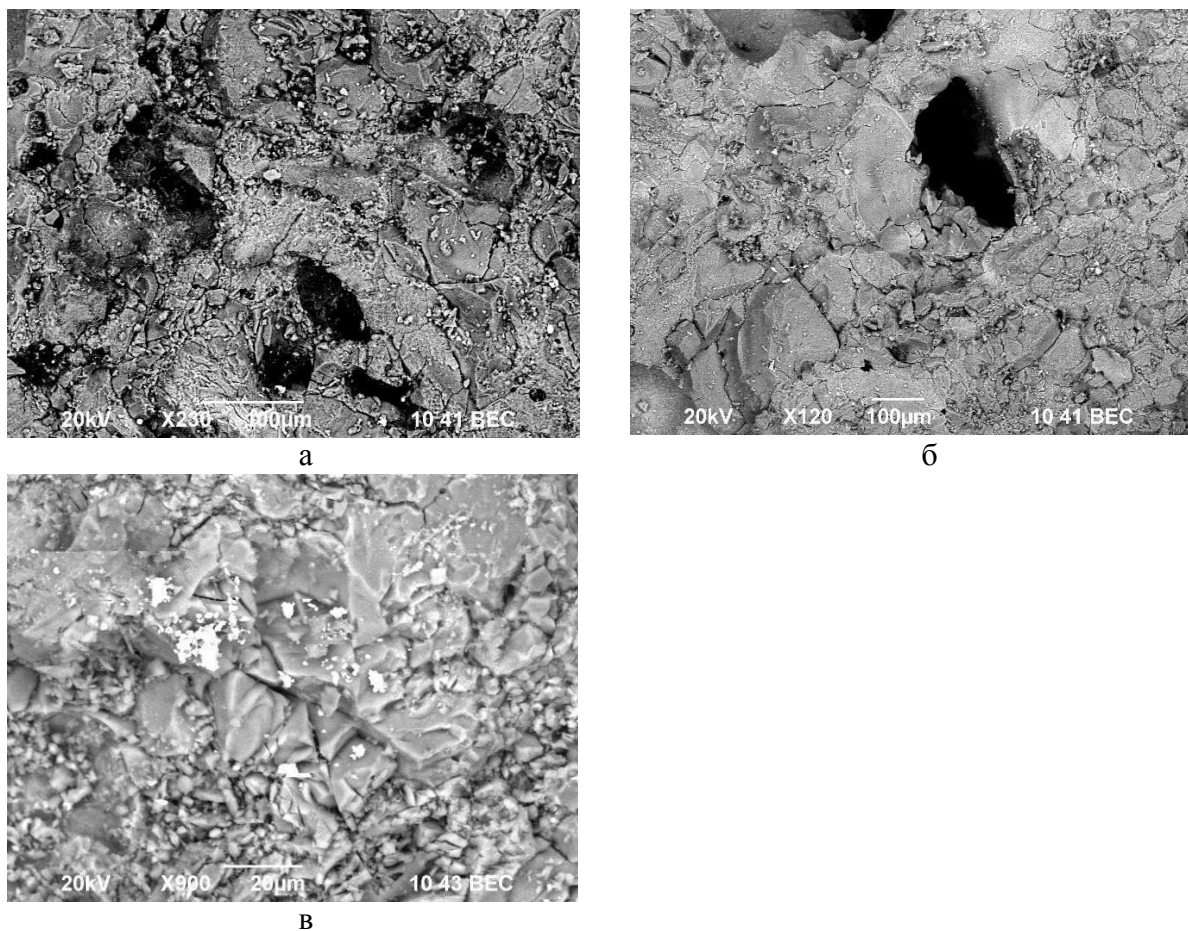


Рисунок П.20 – Микроструктура переходной зоны образца шамотного огнеупора после службы в горне вагранки при различных увеличениях.

ВЕС излучение, отражённые электроны

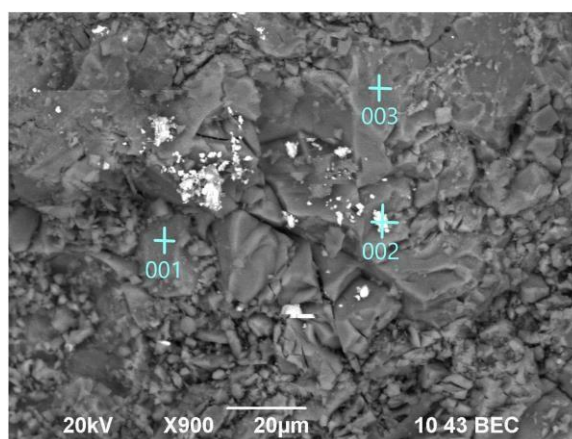
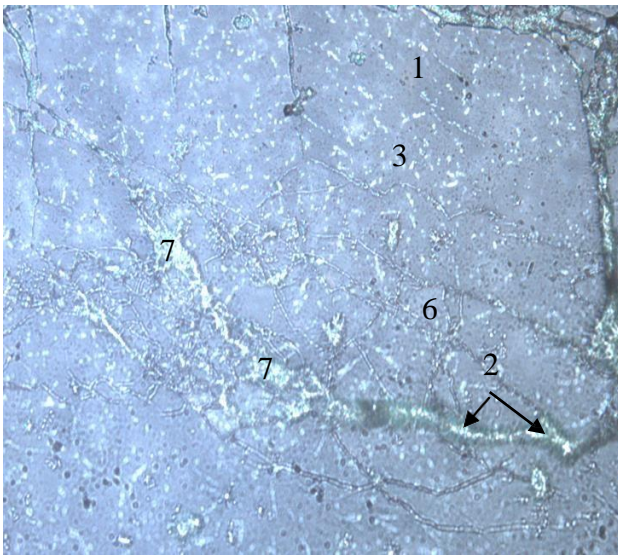


Рисунок П.21 – Электронное изображение микроструктуры образца переходной зоны огнеупора после службы в горне вагранки с точками химического анализа.
Отражённые электроны, $\times 900$

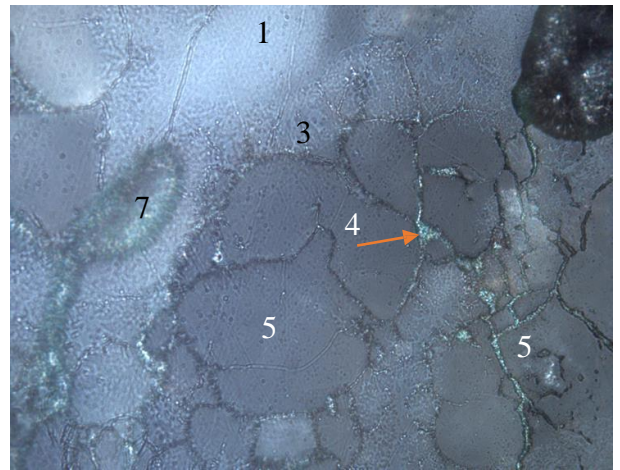
Таблица П.7 – Химический состав образцов по рисунок П.21

Элемент	Содержание					
	1		2		3	
	мас. %	атом, %	мас. %	атом, %		атом, %
O	18,13	30,50	17,90	51,18		43,95
Al	9,74	9,72	1,54	2,61	6,83	6,04
Si	49,39	47,34	5,14	8,37	53,81	45,69
R ⁺	4,64	3,19	-	-		
Ca	1,86	1,25	-	-		
Ti	2,05	1,15	-	-	1,36	0,67
Fe	14,19	6,84	75,42	37,83	8,53	3,64

В малоизменённой зоне (рисунок П.22) структура более плотная, окрашенная в светло-серый цвет, вследствие проникновения в структуру сажистого углерода. Зёрна шамота (рисунок П.22, 1) окружены тончайшими бесцветными каёмками метастабильного кристаболита (рисунок П.22, 2). В зёрнах шамота и в микротрещинах имеются тончайшие микроскопические иголочки муллита (рисунок П.22, 3). В небольшом количестве в стеклофазе встречаются мелкие зёрнышки галенита ($2\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$) (рисунок П.22, 4). Зерна не выкрашиваются. Структура не разрушена. В структуре имеются мелкие зёрна кварца (рисунок П.22, 5) и корунда (рисунок П.22, 6). В микротрещинах и в порах, присутствует стекловидная фаза (рисунок П.22, 7).



а



б

1 – зерно шамота; 2 – вторичный кристобалит от муллитизации шамота;
 3 – первичный муллит в зерне шамота; 4 – геленит в стеклофазе; 5 – зёрна
 первичного кварца; 6 – зёрна первичного корунда; 7 – стеклофаза

Рисунок П.22 – Микроструктура малоизменённой зоны образца огнеупора
 после службы в горне вагранки

Таким образом, шамотные огнеупорные изделия после службы в горне вагранки по выплавке чугуна с сфероидальным графитом с использованием в качестве углеродистой составляющей боя электродов электролизного производства характеризуются низкой степенью пропитки со стороны газовой расплавов чугуна и шлака. Корочка рабочей зоны состоит из продуктов взаимодействия расплавов чугуна и шлака, но её мощность мала (5-7 мм). Структура переходной и малоизменённой зон практически не перерождённая, пропитка идёт только сажистым углеродом и парами железа.

Стеклофаза в процессе эксплуатации практически не меняет своего анортит – геленитового состава.

В горне вагранки огнеупор изнашивается не только химически, но и механически – под воздействием веса столба шихты и расплавов изделия растрескиваются.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 – Акт о проведении опытно-промышленных испытаний особоплотных шамотных огнеупорных изделий ТОО «Казогнеупор» в плавильной ваграночной печи ООО «ПЗГО»

«УТВЕРЖДАЮ»:
Генеральный директор
ООО «Первоуральский завод горного оборудования»

Останин В.В.

« 6 » ноября 2021г.



АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний
особоплотных шамотных огнеупорных изделий
ТОО «Казогнеупор» в плавильной ваграночной печи ООО «ПЗГО»

В период с 11.10.2021 г. по 28.10.2021 г. на плавильной ваграночной печи ООО «ПЗГО» проведены опытно-промышленные испытания экспериментальной партии особо-плотных шамотных огнеупорных изделий, соответствующих марки ША ГОСТ 390-2018, производства ТОО «Казогнеупор».

Испытания проводились в футеровке коксовой с подводом природного газа к фурмам ваграночной печи для плавки чугуна со средней производительностью 6 тн/ч. В период испытаний средний химический состав расплава соответствовал содержанию, мас. %: SiO₂ – 46-52; Al₂O₃ – 10-16; CaO – 8-15; MgO – 6-12; Fe₃O₄ – 12-18, R₂O – 2-5. В качестве основного топлива при ваграночной плавке использовался кокс марки КЛ-1 состава, мас. %: влаги 5,1; золы 2,3; серы 0,4; летучих 1,2 с добавлением лома угольных анодов электролизеров алюминиевого производства с содержанием углерода не менее 69 %.

Природный газ включал следующие компоненты, %: CH₄ – 98,0; C₂H₆ – 0,1; CO₂ – 0,3; N₂ – 1,6. Расход дутьевого воздуха составлял 10000-10500 м³/ч при содержании в нем влаги 9,6 г/м³. Расход газа составлял – 10-15 м³/ч.

По итогам проведенных испытаний отмечено увеличение стойкости футеровки с 3-6 суток при использовании рядовых шамотных огнеупорных изделий марки ШБ (ГОСТ 390-2018, ОАО «Огнеупоры» г. Богданович) до 16 суток.

Выводы:

- опытно-промышленные испытания экспериментальной партии особоплотных шамотных огнеупоров производства ТОО «Казогнеупор», произведенные в рамках исследовательской работы Сидориной Е. А. дали положительные результаты.

- использование особо-плотных шамотных огнеупорных изделий позволяет повысить стойкость футеровки плавильной ваграночной печи.

Рекомендуется продолжить работу по внедрению технологии производства особо-плотных шамотных огнеупорных изделий для широкомасштабного применения в промышленности.

Технический директор

Научный консультант, д.т.н.,
профессор

Докторант



Иванов Е.В.

Кашеев И.Д.

Сидорина Е. А.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 – Акт о внедрении результатов промышленных испытаний



АКТ

о внедрении результатов промышленных испытаний на основе комплексных исследований механизмов и кинетики разрушения алюмосиликатных огнеупоров фторсодержащими корродентами металлургического производства в условиях ТОО «Maker (Мэйкер)»

При выполнении диссертационной работы на основе комплексных исследований механизмов и кинетики разрушения алюмосиликатных огнеупоров фторсодержащими корродентами металлургического производства установлена особенность протекания физико-химических процессов (синтез муллита и инверсия кварца) при воздействии фторсодержащих агентов в интервале температур 450-1350 °С от минерального состава алюмосиликатного сырья при развитии синтеза совершенного по форме игольчатого муллита в алюмосиликатной матрице огнеупоров при пониженных температурах, обеспечивая кристаллизацию последнего при температурах от 900 °С. В лабораторных условиях показана возможность воздействия фтора на фазообразование в смесях с алюмосиликатным сырьём при малых его количествах (0,5-1,0%) как минерализирующей добавки, интенсифицирующей процесс образования муллита. Фтор в больших количествах (более 4 %), в комплексе с щелочными катионами, наряду с минерализирующим действием, выполняет функцию плавня.

Минерализирующий эффект добавок фтора в алюмосиликатном материале сводится к комплексному промотирующему действию выделяющихся при диссоциации фторсодержащих солей газообразных фторидов, активизирующих процесс образования как первичного (за счет увеличения дефектности промежуточных продуктов деструкции каолинита и монтморилонита), так и вторичного (путём воздействия на реологические и реакционные свойства силикатного расплава) муллита.

Установленный эффект снижения температуры синтеза муллита от 1100-1150 до 850-900 °С и образования преимущественно игольчатой его формы при воздействии на алюмосиликатный огнеупор фторсодержащих реагентов (расплавов и газовой фазы) повышает химическую стойкость сверхплотных алюмосиликатных огнеупоров против фтор- и щелочесодержащих реагентов (расплавов и газовой фазы). Это обусловлено как снижением поверхности взаимодействия реагента на огнеупор, так и процессами вторичного муллитообразования на контактной границе. Для

замедления процесса коррозии алюмосиликатного огнеупора в фтор-щелочесодержащих корродиентах, необходимо снижение удельной поверхности взаимодействия корродиентов с огнеупором (повышение плотности структуры огнеупора) и повышение содержания в нем химически стойкого муллита.

Проведенные исследования физико-химических и технологических свойств алюмосиликатного огнеупорного сырья Республики Казахстан позволили установить возможность получения особоплотных алюмосиликатных огнеупоров с повышенной химической и термической стойкостью к фтор- и щелочесодержащим реагентам тепловых процессов. Установлено, что по совокупности рассматриваемых свойств Аркалыкская и Берлинская глины, а также Алексеевский каолин представляют практический интерес для технологий производства алюмосиликатных огнеупоров. При этом Аркалыкская глина и Алексеевский каолин перспективны в технологиях алюмосиликатных огнеупорных изделий в качестве сырья для получения шамота, а Берлинская глина может применяться в технологиях алюмосиликатных огнеупоров в качестве связки.

По разработанной технологии изготовлены образцы сверхплотных алюмосиликатных огнеупоров, с водопоглощением менее 1 %, в которых пропитка шлаками и газами практически отсутствует, ввиду незначительной открытой пористости. Разрушение таких огнеупоров под действием корродиентов будет происходить только по механизму химической коррозии. Проведенные петрографические исследования разработанных огнеупорных изделий после воздействия фтор- и щелочесодержащих шлаков показали, что основным механизмом их разрушения является пропитка и частичное растворение огнеупора, с образованием железистых муллита и корунда, геленита, фаялита и большого количества стеклофазы.

Установлено, что для фторсодержащего шлака растворяющая способность по отношению к группе алюмосиликатных огнеупоров значительно снижается по мере увеличения в них содержания Al_2O_3 до 45 мас. %; при дальнейшем повышении содержания Al_2O_3 до 62 и 72 мас. % скорость снижения растворимости огнеупора уменьшается.

Полученные образцы изделий с содержанием 30 и 35 мас. % Al_2O_3 соответствуют требованиям для марки ША ГОСТ 390-2018 «Изделия огнеупорные шамотные. Технические условия», образцы с содержанием 62 мас. % Al_2O_3 – марке МЛУ 62, а образцы с содержанием 72 мас. % Al_2O_3 – марке МКП-72 по ГОСТ 24704-2015 «Изделия огнеупорные корундовые и высокоглинозёмистые. Технические условия» по прочности, плотности и огнеупорности.

Предлагаемые для производства огнеупорные алюмосиликатные изделия, технология получения которых основана на выводах и заключениях проведенных научных и технологических исследований соответствуют технологическому оборудованию на ТОО «Казогнеупор», г. Рудный. Имеется также возможность организовать производство особоплотных алюмосиликатных огнеупорных изделий на отечественных металлургических

предприятиях и тепловых ТЭЦ с использованием в качестве топлива и восстановителя фторсодержащих углеродистых отходов алюминиевого производства.

Вовлечение в промышленный оборот дешевых углеродистых отходов алюминиевого производства вместо природного угля или кокса позволяет снизить себестоимость металлургической, химической продукции или электроэнергии на 15-30 % в зависимости от вида производства. Использование разработанных, более химически стойких, огнеупоров позволит дополнительно сэкономить на ремонтах и простоях тепловых агрегатов.

Главный технолог ТОО «Maker (Мэйкер)»		А.В. Харитонов
Инженер технолог 1-категории ТОО «Maker (Мэйкер)»		А.А. Ибрагимова
Научный руководитель д.т.н., профессор		А.З. Исагулов
Зав. кафедрой НТМ к.т.н., профессор		В.Ю. Куликов
Соискатель		Е.А. Сидорина