# ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ



# ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

Издание второе, стереотипное

### РЕКОМЕНДОВАНО

ФУМО по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 18.00.00— «Химические технологии» в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология»



ББК 35.41я73 К 31

### Кащеев И. Д., Земляной К. Г.

К 31 Производство огнеупоров: Учебное пособие. — 2-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2021. — 344 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

#### ISBN 978-5-8114-2629-4

Изложены основные сведения о классификации, строении и свойствах огнеупорных материалов и изделий. Приведены и описаны технологические схемы и оборудование для их производства с позиций современных достижений в области технологии огнеупоров.

Для бакалавров, магистров и учащихся коллеждей, обучающихся по направлениям «Химическая технология», «Металлургия», «Материаловедение», а также для инженернотехнических работников промышленных предприятий, связанных с производством и применением огнеупорных материалов.

ББК 35.41я73

#### Рецензент

В. И. ВЕРЕЩАГИН — доктор технических наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Обложка Е. А. ВЛАСОВА

<sup>©</sup> Издательство «Лань», 2021

<sup>©</sup> И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2021

<sup>©</sup> Издательство «Лань», художественное оформление, 2021

# Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	
КЛАССИФИКАЦИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
ОБЩИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ	13
Глава 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	14
1.1. Основное сырьё для производства огнеупоров	14
1.1.1. Природное сырье	16
1.1.2. Специальные виды сырья	26
1.2. Обогащение сырья	31
1.2.1. Обогащение глин и каолинов	31
1.2.2. Обогащение природных магнезитов	34
1.2.3. Обогащение хромитовых руд	42
1.3. Измельчение и классификация огнеупорных материалов	43
1.3.1. Измельчение твёрдых тел. Основные законы измельчения	
1.3.2. Способы измельчения. Классификация измельчителей	
1.3.3. Классификация порошкообразных материалов	61
1.3.4. Хранение порошков в бункерах	
1.4. Дозирование, смешение и подготовка масс	
1.4.1. Дозирование материалов. Классификация дозирующих аппаратов	
1.4.2. Смешение. Общие закономерности смешения масс	
1.5. Прессование и формование огнеупорных масс	
1.5.1. Основы теории прессования и формования	
1.5.2. Полусухое прессование	
1.5.3. Пластическое формование	112
1.5.4. Специальные способы прессования и формования огнеупорных изделий	116
1.6. Термическая обработка материалов	119
1.6.1. Основные понятия	119
1.6.2. Установки по термической обработке огнеупорных материалов	122
1.6.3. Сушка огнеупорных материалов	122
1.6.4. Обжиг огнеупорных материалов и изделий	
1.6.5. Электроплавка огнеупоров	
1.7. Складирование и транспортирование огнеупорных материалов	148
Глава 2. СВОЙСТВА ОГНЕУПОРОВ	
2.1. Огнеупорность	
2.2. Макроструктура огнеупорных изделий	
2.2.1. Газопроницаемость	
2.2.2. Пористость	
2.2.3. Удельная поверхность	
2.3. Термомеханические свойства	156
2.3.1. Прочность при обыкновенной температуре	156
2.3.2. Прочность при высоких температурах	158
2.3.3. Постоянство объёма при высоких температурах	
2.4. Некоторые теплофизические свойства огнеупоров	
2.4.1. Температурный коэффициент линейного расширения	
2.4.2. Теплопроводность	
2.4.3. Термическая стойкость	
2.4.4. Температуропроводность	
2.4.5 Теплоаккумулирующая способность	165
2.5. Сопротивление разрушению под действием шлаков, металлов и газов	
2.6. Правильность формы, точность размеров и постоянство свойств изделий	169

Глава 3. ТЕХНОЛОГИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ОГНЕУПОРОВ	
3.1. Технология динасовых огнеупоров	
3.1.1. Определение	170
3.1.2. Сырьё	
3.1.3. Схема производства динаса	
3.2. Технология алюмосиликатных огнеупоров	
3.2.1. Технология шамотных, каолиновых и полукислых огнеупоров	
3.2.2. Технология высокоглинозёмистых огнеупоров	
3.2.3 Производство корундовых огнеупоров	
3.3. Технология основных огнеупоров	
3.3.1 Производство периклазовых огнеупоров	
3.3.2. Технология огнеупоров на основе периклаза и хромитовой руды	
3.3.3. Технология периклазоизвестковых огнеупоров	
3.3.4. Технология форстеритовых огнеупоров	
3.4. Технология углеродсодержащих огнеупоров	
3.4.1. Производство углеродистых огнеупоров	
3.4.2. Технология углеродсодержащих огнеупоров	247
3.4.3. Технология карбидкремниевых огнеупоров	254
Глава 4. Технология НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ	
4.1. Определение. Классификация	258
4.2 Сырьё и основные компоненты для неформованных огнеупоров	260
4.2.1 Заполнители	260
4.2.2 Дисперсные составляющие и специальные добавки	262
4.3 Связующие для неформованных материалов	
4.3.1 Гидратационные вяжущие	267
4.3.2 Силикатные вяжущие	
4.3.3 Химические связки	
4.4 Формирование структуры и свойств неформованных огнеупоров	
4.5 Технологические переделы	276
4.6. Главнейшие виды неформованных огнеупоров	279
4.6.1. Основные виды огнеупорных бетонов	279
4.7. Производство огнеупорных мертелей и растворов	
4.8. Производство торкрет-масс и торкрет-бетонов	
4.9 Технология набивных масс	294
Глава 5. ОГНЕУПОРНЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ И ВОЛОКНИСТЫЕ	
МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ	
5.1. Классификация	
5.2. Производство алюмосиликатных легковесных огнеупоров	
5.3 Производство корундовых легковесных изделий	
5.4. Волокнистые теплоизоляционные огнеупорные материалы	
5.4.1. Огнеупорная вата и изделия на её основе	
5.4.2. Эффективность применения теплоизоляционных материалов	
Глава 6. МАТЕРИАЛЫ ВЫСШЕЙ ОГНЕУПОРНОСТИ	
6.1. Разновидности материалов высшей огнеупорности	
6.2. Производство некоторых видов изделий	
Глава 7. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	
7.1. Понятия и определения	
7.2. Предельно допустимые нормы вредных веществ	
7.3. Пути уменьшения загрязнения окружающей среды	
7.3.1 Сокращение выбросов веществ в атмосферу	
7.3.2 Рециклинг огнеупоров	
Рекомендованный библиографический список	341

## **ВВЕДЕНИЕ**

К огнеупорам относятся неметаллические материалы, предназначенные для использования в условиях высоких температур в различных тепловых агрегатах и имеющие огнеупорность не ниже 1580 °C.

Огнеупорностью называют способность материалов сохранять без существенных нарушений свои функциональные свойства (прочность, твёрдость, теплопроводность и др.) в разнообразных условиях при высоких температурах. В отличие от строительных материалов к огнеупорам предъявляют требования, характеризующие пригодность их в качестве конструкционных материалов, эксплуатируемых при высоких температурах в разнообразных тепловых установках. Температура нагрева в современных тепловых агрегатах находится в пределах 1000-1800 °С, а в ряде специальных тепловых установок превышает этот предел. В связи с этим огнеупорные материалы, прежде всего, должны выдерживать воздействие высоких температур не расплавляясь.

Огнеупоры находят широкое применение в металлургической и химической промышленности, в производстве строительных материалов и др.

Огнеупорные материалы эксплуатируются в различных температурных условиях и разнообразных средах. Одни огнеупорные материалы служат в контакте с различными расплавами (металлами и шлаками, стёклами и др.) и подвергаются при этом как физической, так и химической коррозии. К таким огнеупорам предъявляют требования по их высокой плотности и прочности, определенному химическому составу. Другие огнеупорные материалы применяют лишь в газовой среде, в менее агрессивных условиях; третьи предназначены для службы в условиях многократного попеременного нагревания и охлаждения и в силу этого должны обладать высокой термической стойкостью.

Всем перечисленным требованиям не отвечает ни один современный огнеупорный материал. Многообразие условий службы обусловило необходимость организации промышленности по производству различных огнеупорных материалов и изделий, создания большого и непрерывно увеличивающегося ассортимента огнеупоров. От степени соответствия их свойств условиям службы и рационального использования в кладке зависит технико-экономический эффект ра-

боты теплового агрегата, а в некоторых случаях и сама возможность реализации процесса. Распределение огнеупоров по отраслям промышленности от общего потребления, приведено ниже, мас. %: чёрная металлургия 70; производство цемента и извести 7; химическая 4; керамическая 6; стекольная 4; цветная металлургия 5; прочие потребители 5.

Основной потребитель огнеупорных материалов — чёрная металлургия, поэтому промышленность огнеупорных материалов как подотрасль входит в состав отрасли — чёрной металлургии, а количество выпускаемых огнеупоров в стране условно относят к выплавке стали (кг/т стали). По прогнозам удельный расход огнеупоров в ближайшие годы должен составить 10-12 кг/т стали. Это вполне реально, если принять во внимание, что уже сегодня передовые отечественные металлургические предприятия имеют расход огнеупоров примерно 14 кг/т стали. Среднемировой расход составляет 15 кг/т стали.

В современной чёрной металлургии огнеупорные материалы играют исключительно важную роль, как в технологии, так и при рациональном использовании энергии. Особенно заметно влияние огнеупорных материалов стало в последние годы в условиях интенсификации процессов в доменных печах, сталеплавильных агрегатах и т.д., а также повышения стоимости энергоресурсов. Увеличение сроков службы огнеупоров в металлургических агрегатах, сокращение ремонтного цикла и увеличение межремонтного периода работы тепловых агрегатов при этом неизбежно повышают требования к огнеупорам и к исходному сырью.

Структура потребления огнеупоров в чёрной металлургии представлена следующим образом, мас. %: сталеплавильные ковши 40; дуговые сталеплавильные печи 27; промежуточные ковши 6; доменное производство 6; кислородные конверторы 6; чугуновозные ковши 5; конвертора АОД 2; вакууматоры, изделия для регулировки потока металла, нагревательные печи 1.

Основная масса огнеупоров – штучные изделия типа прямоугольного параллелепипеда массой в несколько килограммов. Их использование связано с большой затратой ручного труда и длительного времени на кладку. Поэтому в настоящее время стоит задача заменить там, где это эффективно, кладку из мелкоштучных изделий вручную монтажом футеровки из крупных огнеупорных бетонных блоков и монолитных бетонных набивных и формуемых огнеупорных масс. В огнеупорной промышленности уменьшается выпуск огнеупоров в виде изделий и увеличивается производство неформованных масс.

В России основное производство огнеупоров сосредоточено в Уральском регионе (ОАО «Комбинат» Магнезит» г. Сатка, ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Огнеупорное производство ОАО «ЧЭМК», г. Челябинск, ОАО «Динур», г. Первоуральск, ОАО «Огнеупоры», г. Богданович, ОАО Сухоложский огнеупорный завод», г. Сухой Лог), а также в Центральном регионе (ОАО «Боровический комбинат огнеупоров», г. Боровичи, ОАО «Новомосковский огнеупорный завод», г. Новомосковск, ОАО «Подольскогнеупор», г. Подольск, ОАО «Щербинский завод электроплавленных огнеупоров» и ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка, ООО «Кералит», Наро-Фоминский р-н и др.).

Основные тенденции производства огнеупоров в настоящее время заключаются в следующем. Во-первых, в создании производства и получении синтетических высокочистых исходных материалов (оксидных и бескислородных) и организации на этой основе производства различных огнеупоров, а также в создании производства новых видов углеродсодержащих материалов и изделий; во-вторых, в снижении материалоемкости, удешевлении стоимости строительства, а также в уменьшении удельного расхода вспомогательных материалов путем применения высокоэффективных теплоизоляционных огнеупорных материалов и изделий и, в частности, освоение производства волокон для работы при 1600-1700 °C, переходе на малоинерционные футеровки; в-третьих, четко наметилась тенденция возрастания доли применения неформованных огнеупоров и изделий с низкотемпературной термообработкой в связи с улучшением качества применяемых материалов и усовершенствованием технологии изготовления этих огнеупоров.

Дальнейшими задачами огнеупорощиков являются решения не только технических задач, но и вопросов экономии сырьевых и энергетических ресурсов, а в области производства — снижение капитальных и трудовых затрат, утилизация отходов, предотвращение загрязнения окружающей среды.

Основными и наиболее прогрессивными принципами организации технологического процесса является поточность производственного процесса с применением гибких технологий, предусматривающих быстрое изменение номенклатуры выпускаемой продукции.

#### КЛАССИФИКАЦИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

По ГОСТ 28874-2004 огнеупорные материалы подразделяются на формованные огнеупоры, имеющие определенную геометрическую форму и размеры; неформованные, выпускаемые в виде порошков и масс, употребляемые после смешения с другими компонентами или непосредственно.

В зависимости от химико-минерального состава огнеупоры классифицируют на типы и группы (табл. 1).

В зависимости от огнеупорности материалы подразделяются на: огнеупорные (1580-1770 °C), высокоогнеупорные (1770-2000 °C) и высшей огнеупорности (> 2000 °C).

В зависимости от пористости устанавливается 8 градаций значений пористости (табл. 2).

По способу укладки огнеупоры подразделяются на:

- а) бетонные, состоящие из огнеупорного заполнителя, связки (гидратационной или химической) и в необходимых случаях добавок (пластифицирующих, регулирующих скорость схватывания и твердения, структурообразующих и т.д.), приобретающие заданные свойства в результате твердения при комнатной температуре или нагреве не выше 600 °C;
- б) безобжиговые, состоящие из огнеупорных компонентов и связки, приобретающие заданные свойства при термообработке (сушке, коксовании);
  - в) обожжённые, подвергнутые спеканию в процессе обжига;
- г) горячепрессованные, подвергнутые спеканию в процессе прессования;
  - д) затвердевшие из расплава.

По способу формования огнеупоры подразделяются на изделия:

- а) полусухого формования (прессования), изготовляемые из порошкообразных, малопластичных и непластичных масс методами механического, гидравлического, изостатического прессования, вибропрессования, трамбования, виброуплотнения и т.п.;
  - б) пластического формования;
  - в) литые и вибролитые из текучих холодных масс;
  - г) горячего прессования;
  - д) плавленолитые из расплава;
- е) пиленые из естественных горных пород или предварительно изготовленных блоков.

В зависимости от формы и размеров огнеупорные изделия подразделяются на: прямые нормальных размеров  $230 \times (114, 115) \times (65, 75)$  мм; клиновые нормальных размеров  $230 \times (114; 115) \times (65 \times 55; 65 \times 45; 75 \times 65; 75 \times 55)$ , мелкоштучные разного назначения с массой преимущественно < 1 кг; фасонные; блочные массой 10-1000 кг; крупноблочные массой > 1000 кг.

В зависимости от способа дополнительной обработки огнеупорные изделия подразделяются на: а) пропитанные органическими веществами (смолы, пёк и т.д.); б) пропитанные неорганическими веществами; в) пропитанные твёрдыми веществами, осажденные из газовой фазы; г) оплавленные (глазурованные); д) кассетированные, заключенные в стальные обоймы (кассеты); е) шлифованные.

Огнеупорные бетонные, безобжиговые и неформованные огнеупорные материалы имеют различную связку:

- гидратационную в качестве вяжущего применяют различные цементы (глинозёмистый, высокоглинозёмистый и др.), твердеющие в результате взаимодействия с водой;
- химическую (фосфатные связки, жидкое стекло, кремнийорганические и сульфатно-хлоридные связки, твердеющие в результате реакций взаимодействия с водой и другими растворами различных соединений);
- коагуляционную (глина, бентонит и т.п., твердеющие в результате коагуляционных процессов);
- органическую связку (смола, пёк, битум и т.п., твердеющие в результате полимеризации и коксования).

Таблица 1. Классификация огнеупоров по химико-минеральному составу

Тип огнеупоров	Группа огнеупоров
1. Кремнезёмистые	Из кварцевого (кремнезёмистого) стекла
	Динасовые
	Динасовые с добавками
	Кварцевые
2. Алюмосиликатные	Полукислые
	Шамотные
	Муллитокремнезёмистые
	Муллитовые
	Муллитокорундовые
	Из глиноземокремнезёмистого стекла

Тип огнеупоров	Группа огнеупоров
3. Глинозёмистые	Корундовые
	Корундовые с добавками
4. Высокомагнезиальные	Периклазовые
5. Магнезиальносиликатные	Периклазофорстеритовые
	Форстеритовые
	Форстеритохромитовые
6. Магнезиальношпинелидные	Периклазохромитовые
	Хромитопериклазовые
	Хромитовые
	Периклазошпинелидные
	Периклазошпинельные
	Шпинельные
7. Магнезиальноизвестковые	Периклазоизвестковые
	Периклазоизвестковые стабилизированные
	Известковопериклазовые
8. Глинозёмоизвестковые	Алюминаткальциевые
9. Известковые	Известковые
10. Хромистые	Корундохромоксидные
	Хромоксидкорундовые
	Хромоксидные
11. Цирконистые	Оксидциркониевые
	Бадделеитокорундовые
	Цирконовые
	Корундооксидцирконийсиликатные
	Корундохромоксидцирконийсиликатные
	Периклазооксидцирконийсиликатные
12. Углеродистые	Графитированные
	Угольные
13. Оксидоуглеродистые	Кремнезёмоуглеродистые
	Шамотноуглеродистые
	Алюмоуглеродистые
	Корундокарбидкремнийуглеродистые
	Периклазоуглеродистые
	Шпинельнопериклазоуглеродистые
	Периклазошпинельноуглеродистые
	Алюмопериклазоуглеродистые

Тип огнеупоров	Группа огнеупоров
	Периклазоизвестковоуглеродистые
	Известковоуглеродистые
14. Карбидкремниевые	Карбидкремниевые
	Карбидкремнийсодержащие
15. Оксидные	Оксидные
	Кислородсодержащие
16. Бескислородные	Бескислородные

Таблица 2. Классификация огнеупоров по пористости

Гамина опискиотова	Пористость, %				
Группа огнеупоров	открытая	общая			
1. Особо плотные	До 3 включ.	-			
2. Высокоплотные	Св. 3 до 10 включ.	-			
3. Плотные	» 10 » 16 »	-			
4. Уплотненные	» 16 » 20 »	-			
5. Среднеплотные	» 20 » 30 »	-			
6. Низкоплотные	» 30	Менее 45			
7. Высокопористые	-	От 45 до 75 включ.			
8. Ультрапористые	-	Св. 75			
Примечание - Огнеупоры груп	п 7, 8 относят к теплоизоляцио	нным (легковесным)			

Классификация неформованных огнеупоров в зависимости от назначения представлена в табл. 3.

Таблица 3. Классификация неформованных огнеупоров

Группа огнеупоров	Назначение
Огнеупорные порошки и заполнители	Изготовление огнеупорных изделий, масс, смесей, мертелей, покрытий
Огнеупорные цементы	Изготовление бетонных изделий, смесей, масс, покрытий и мертелей
Огнеупорные массы и смеси, в том числе бетонные	Изготовление изделий, в том числе бетонных, монолитных футеровок и их элементов, а также ремонтов огнеупорной кладки
Огнеупорные материалы для покрытий	Нанесение в виде слоя, не несущего строительной нагрузки, на рабочую поверхность огнеупорной или металлической конструкции с целью защиты ее от износа

Группа огнеупоров	Назначение
Огнеупорные мертели	Заполнение швов и связывания огнеупорных изделий в кладке
Огнеупорные кусковые и по- рошковые полуфабрикаты	Изготовление огнеупоров
Огнеупорные волокнистые материалы	Изготовление теплоизоляционных волокнистых изделий и футеровок, уплотнение огнеупорной кладки и заполнение компенсационных швов

В зависимости от физического состояния при поставке неформованные огнеупоры подразделяют на сыпучие (сухие и полусухие); пластичные (в том числе и брикетированные) или пастообразные и жидкотекучие.

Огнеупорные бетоны по специальным дополнительным признакам могут быть:

- 1) В зависимости от плотности огнеупорные бетоны классифицируют на плотные (DC) и изолирующие (IC)
- 2) По наличию дефлокулирующей добавки плотные огнеупорные бетоны подразделяют следующим образом:
  - дефлокулированные (DCC) и нормальные (RCC);
- вибролитые (VIB), саморастекающиеся (SELF), штыкованные, трамбованные (HELP)
- 3) В зависимости от содержания массовой доли CaO группы алюмосиликатных огнеупорных бетонов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Классификация огнеупорных бетонов по содержанию СаО

Группа бетонов	Массовая доля СаО, %	Обозначение группы
Бесцементные	До 0,2 включ.	NCC
Ультранизкоцементные	Св. 0,2 до 1,0 включ.	ULCC
Низкоцементные	» 1,0 » 2,5 »	LCC
Среднецементные	Св. 2,5	MCC

# ОБЩИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Производство огнеупоров связано с переработкой большого количества разнообразных природных и искусственно получаемых материалов, причём некоторые породы и огнеупорные материалы подвергаются двукратному обжигу (магнезит, технический глинозём и др.). При этом технологический процесс производства огнеупоров усложняется.

Технологический процесс – организованное прохождение исходного сырья и компонентов через последовательный ряд операций, в результате чего исходные сырьевые материалы превращаются в полуфабрикат, материал, изделие или деталь. Часть технологического процесса, выполняемая на одном рабочем месте, называется технологической операцией. Они подразделяются на автоматические, полуавтоматические, машинные, машинно-ручные, ручные и аппаратурные.

В зависимости от характера процессов выделяют следующие основные группы: механические, гидромеханические, химические, физико-химические, физические, тепловые, массообменные. Кроме того, их подразделяют на процессы периодические и непрерывные. Последние экономически более выгодные, так как позволяют повысить производительность оборудования, способствуют механизации и автоматизации производства.

Логическое построение производственных объектов, переделов, обеспечивающих выполнение необходимых операций по изготовлению изделия, называют структурой технологического процесса. В каждом конкретном случае она зависит от вида производимой продукции, исходного сырья, технического уровня, состояния производства и др. При производстве огнеупорных материалов и изделий структура технологического процесса состоит из следующих переделов: добычи и транспортирования сырья; обработки, переработки и подготовки сырья, включая его обогащение; термической обработки сырья; дробления, измельчения и классификации порошкообразных материалов; изготовления изделий (формованием, прессованием, трамбованием и т.п.); высокотемпературной термообработки (обжиг); обработки поверхности изделий (шлифование, сверление отверстий); защиты огнеупорных изделий (глазурование, напыление и нанесение покрытий и др.); складирования, паспортизации, упаковки и хранения готовой продукции.

# Глава 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

#### 1.1. Основное сырьё для производства огнеупоров

Земная кора состоит из разнообразных пород, которые представляют собой сочетания различных минералов. В их образовании участвуют все известные химические элементы в разных соотношениях. В земной коре, по приблизительным подсчетам А. П. Виноградова, содержится, мас. %: O-47; Si-27,5; A1-8,6; Fe-5; Ca-3,5; Ca-3,5; Ca-3,5; Ca-3,5; Ca-3,6; Ca-3,6

Среди минералов и горных пород, образующих земную кору, наиболее распространены кремнезём и силикаты: кварц и халцедон (12%), глина (1,5%), мета- и ортосиликаты (15%), полевые шпаты (55%) и слюда (3%). Дальше следуют свободная и связанная вода (~9%), карбонаты кальция и магния, оксиды и гидраты оксидов железа. По приблизительным подсчетам, общее количество свободного и связанного кремнезема  $SiO_2$  составляет 58,2%. По подсчётам А. Е. Ферсмана, природные силикаты составляют 75% земной коры, большинство природных силикатов — это полезные ископаемые, применяемые как строительные материалы и исходное сырьё в различных отраслях промышленности. Из силикатов изготовляют строительные материалы, огнеупоры, кислотоупоры, электроизоляторы, фарфор, фаянс, стекло и т.д. Зола и металлургический шлак тоже в основном состоят из силикатов.

Основу силикатов составляет  $SiO_2$ . Металлический кремний характеризуется высоким сродством к кислороду и образует с ним прочные связи. О прочности связей судят по величине теплоты образования соединения из простых веществ, которая выделяется при образовании 1 моля соединения. Например, для некоторых соединений в стандартных условиях, теплота образования составляет, кДж/моль:  $CO_{2(r)}$  393,9;  $H_2O_{\rm x}$  285,9;  $CuO_{\rm tb}$  155,3; ZnO 348,3;  $SiO_2$  859,9.

Кремний в отличие от углерода почти никогда не образует двойные связи, поэтому в химической формуле силикатов связи между

атомами кремния и кислорода изображают с помощью одинарных связей  $-S_i^{i}-O-S_i^{i}$  причём каждый атом кремния расположен в центре тетраэдра, а в вершинах находятся атомы кислорода. Эта структура характерна почти для всех силикатов.

Химический состав силикатов чрезвычайно разнообразен, и его выражают формулами в виде сочетания отдельных оксидов:  $Na_2O-SiO_2$ ,  $CuO-SiO_2$ ,  $MgO-SiO_2$ ,  $2MgO-SiO_2$  и т.д. Наибольшее практическое значение для производства огнеупоров и высокоогнеупоров имеют оксиды: кремния  $(SiO_2)$ , алюминия  $(Al_2O_3)$ , магния (MgO), хрома  $(Cr_2O_3)$ , кальция (CaO), циркония  $(ZrO_2)$ , иттрия  $(Y_2O_3)$ , бериллия (BeO), соединения и смеси этих оксидов, а также углерод в виде кокса и графита.

Общий характер зависимости температур плавления оксидов от порядкового номера элемента имеет определенную периодичность (рис. 1.1). Для каждого периода Периодической системы Д.И. Менделеева температура плавления оксидов возрастает и, достигнув максимальных значений, постепенно снижается к концу периода. При этом наибольшей температурой плавления в малых периодах, а также в первом большом обладают оксиды элементов второй главной подгруппы: BeO ( $t_{\rm пл}$  = 2750 °C), MgO ( $t_{\rm пл}$  = 2825 °C) и CaO ( $t_{\rm пл}$  = 2580 °C). В последующих больших периодах наибольшую температуру плавления имеют оксиды третьей и четвертой групп:  $Y_2O_3$  ( $t_{\rm пл}$  = 2415 °C),  $Z_2O_3$  ( $t_{\rm пл}$  = 2680 °C),  $Z_2O_3$  ( $Z_2O_3$ 0 сторой сто

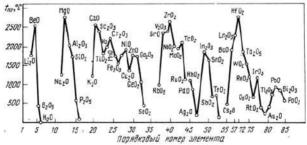


Рис. 1.1. Температура плавления оксидов

Одним из главных свойств оксидов, объясняющих широкое их применение в качестве огнеупорных материалов, является высокая температура плавления. Она определяется прочностью кристалличе-

ской решётки и зависит от свойств вещества и тесно связана с квантомеханической природой атомов и молекул, например таких, как размеры ионных радиусов, величины потенциалов ионизации, строение электронных оболочек. Влияние различных факторов может быть противоположным, поэтому температура плавления оксидов, применяемых в технологии огнеупоров, определяется положением в Периодической системе элементов неоднозначно.

# 1.1.1. Природное сырье

Огнеупорные глины – глинообразующие минералы образуются в природе в результате разрушения силикатных горных пород. 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.

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 минаралом которых является каолинит  $A1_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , монотермит  $(0,2 \quad R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O \ + \ aq)$  и гидраргиллит  $A1(OH)_3$ . 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  $A1_2O_3 + TiO_2$ , содержанию  $Fe_2O_3$ , огнеупорности и потерям массы при прокаливании.

В России сырьем для производства алюмосиликатных огнеупоров служат глины месторождений: Боровичского (Новгородская обл.), Латненского (г. Семилуки), Суворовского (Тульская обл.), Аркалыкского (Кустанайская обл.), Часов-Ярского (Украина), Белкинского, Троицко-Байновского, Бускульского, Нижне-Увельского (Урал), Мойского, Трошковского (Сибирь). Химический состав глин некоторых месторождений приведен в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Химический состав глин. мас. %

Местрож- дение	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>		RO	R <sub>2</sub> O	$\Delta m_{\rm прк}$	Огнеупор- ность, °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 -	14,35 -	0,33 -	0,35 -	0,20 -	6,20 -	1580 -
	- 67,06	- 41,00	- 3,88	- 1,62	- 1,77	- 35,00	- 1750
Белкинское	47,07 -	21,43 –	0,50 -	0,15 -	0,22 -	6,63 -	1610 -
	- 68,36	- 39,46	- 7,62	- 3,34	- 1,84	- 24,35	- 1760
Троицко-	44,59 -	19,64 –	1,29 -	0,50-	0,55 -	4,30 -	1610 -
Байновское	- 65,78	- 40,53	- 4,20	- 1,25	- 1,65	- 20,45	- 1770
Бускульское	47,98 -	23,93 –	2,03 -	1,20 -	1,59-	7,53 -	1580 -
	- 62,79	- 36,15	- 3,25	- 1,85	- 2,46	- 11,20	- 1730
Берлинское	51,47 -	24,43 -	1,81 -	0,86 -	0,75 -	7,84 -	1650 -
	- 63,25	- 30,84	- 2,96	- 1,56	- 2,40	- 12,43	- 1730
Трошковское	43,53 -	18,45 –	0,90 -	1,18 -	1,08 -	5,20 -	1610 -
	- 62,52	- 37,46	- 2,58	- 2,64	- 2,83	- 14,91	- 1750
Часов-Ярское	50,0 -	15,0 –	0,5 -	1,0 -	1,5 -	4,0 -	1580 -
	- 71,0	- 35,0	- 3,0	- 2,5	- 4,0	- 10,0	- 1730
Положское	50,51 -	26,56 –	1,09 -	0,32 -	0,18 -	0,64 -	1610 -
	- 63,78	- 34,40	- 2,39	- 1,05	- 0,62	- 12,96	- 1730
Аркалыкское	48,11 -	18,15 –	0,50 -	1,00 -	1,20 -	4,60 -	1580 -
	- 72,56	- 35,45	- 3,74	- 1,26	- 2,54	- 11,88	- 1790

Наиболее вредными примесями являются железистые соединения, встречающиеся в виде крупных включений (пирит, марказит, сидерит). Эти примеси в обжиге дают выплавки, вспучивание и мушку на обожженных 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  $A1_2O_3$  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. Простейшая схема образования каолинита из щелочного алюмосиликата — ортоклаза может быть представлена в следующем виде:

$$K_2O\cdot A1_2O_3$$
  $6SiO_2 + 2H_2O + CO_2 = A1_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O + 4SiO_2 + K_2CO_3$ . ортоклаз углекислота каолинит кварц поташ

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, гнезд 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, причем 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: Просяновское (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.

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

Таблица 1.2. Химический состав каолиновн, мас. %

Месторож- дение	SiO <sub>2</sub>	A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO	R <sub>2</sub> O	$\Delta m_{npk}$	Огнеупор- ность, °С
Кыштымское	59,96 -	21,63 -	0,36 -	0,18 -	0,15 -	7,96 -	1690 -
	- 68,88	- 28,29	- 2,26	- 0,53	- 0,89	- 10,52	- 1730
Глуховецкое	65,32 -	22,40 -	0,22 -	0,32 -	0,14 -	7,88 -	1740 -
	- 69,60	- 27,32	- 0,52	- 0,45	- 0,23	- 7,92	- 1770
Просянов-	46,07 -	35,58 -	0,27-	0,50 -	0,65 -	12,14 -	1750 -
ское	- 49,28	- 38,67	- 1,66	- 1,84	- 1,48	- 13,70	- 1780
Журавлиный	46,57 -	35,62 -	0,38 -	0,49 -	0,50 -	12,00 -	1730 -
Лог	- 49,19	- 39,16	- 0,84	- 1,85	- 2,41	- 13,84	- 1770
Положское	50,35 -	31,16 -	0,83 -	0,49 -	0,26 -	11,76 -	1750 -
	- 52,71	- 33,60	- 1,32	- 0,74	- 0,42	- 13,02	- 1760
Новоселиц-	44,09 -	37,05 -	0,25 -	0,35 -	-	13,85 -	1760 -
кое	- 45,88	- 44,00	- 0,84	- 0,43		- 14,39	- 1790
Владимир-	45,83 -	17,01 -	0,41 -	0,10 -	0,30 -	5,70 -	1690 -
ское	- 76,83	- 40,30	- 1,16	- 0,77	- 0,47	- 14,23	- 1770

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

Природные высокоглинозёмистые материалы служат исходным сырьем 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 основное минералами силлиманитовой группы: силлиманит, андалузит, кианит (дистен) и дюмортьерит. Первые три минерала являются модификациями одного и того же алюмокремниевого

соединения и имеют общую молекулярную формулу  $A1_2O_3\cdot SiO_2$ , что соответствует содержанию  $62.9~\%~A1_2O_3$  и  $37.1~\%~SiO_2$ . Общность химического состава не означает одинаковость свойств этих минаралов, существенно различающихся строением кристаллической решетки. Дюмортьерит имеет формулу  $8\cdot A1_2O_3\cdot 6~SiO_2\cdot B_2O_3\cdot H_2O$ .

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			
Просяновский	0,6-4,7	16-18	11-13	30-32	30-37			
мокрого обогащения								
Просяновский	7,4	25,9	11,3	28,6	26,7			
сухого обогащения								
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			

В природе указанные минералы в чистом виде почти не встречаются. Примеси, главным образом кремнезёмистые, существенно меняют химический состав сырья, снижая общее содержание  $A1_2O_3$ . Присутствие плавней понижает огнеупорные свойства сырья. Особенно вредными примесями являются щелочные и щелочноземельные оксиды, резко снижающие температуру начала образования жидкой фазы в огнеупоре.

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

Природные гидраты глинозёма встречаются в виде трёх основных форм: гидраргиллита  $A1_2O_3$ : $3H_2O$  (65,4 %  $A1_2O_3$ ), бёмита и диаспора, имеющих одинаковую формулу  $A1_2O_3$ : $H_2O$  (85 %  $A1_2O_3$ ). Плотность, г/см<sup>3</sup>, 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  $A1_2O_3$ :  $SiO_2 > 1$ , и сиалиты с  $A1_2O_3$ :  $SiO_2 < 1$ . 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 прокаленного вещества). Бокситы, используемые для производства огнеупоров, требуют обязательной прокалки (обжига) сырья с целью уменьшения последующей усадки изделий в обжиге.

Промышленное значение имеют гидраты глинозема Тихвинского (Ленинградская обл.), Северо-Онежского (Архангельская обл.) и других месторождений.

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.

Кварциты служат исходным сырьём для производства динасовых огнеупоров. Кроме кварцитов, могут применяться кварцевые песчаники. По микроструктуре кварциты делят на цементные и кристаллические. Первые содержат 15-85 % цементирующего кварцевые зёрна вещества, вторые – 5-8 %. Песчаники – разновидность цементных кварцитов. Содержание оксида кремния в исходном сырье должно быть не менее 97,0-98,5 %. Примеси – полевые шпаты и слюды, гидроксиды железа, карбонаты кальция и магния, гипс, глинистые минералы и др. – сильно влияют на качество сырья. Техническими условиями и ГОСТами всегда оговариваются требования, предъявляемые к засорённости сырья. По внешнему виду кварциты и песчаники должны характеризоваться отсутствием заметных включений в виде гнезд или сростков, скоплений и пятен.

Россия располагает разнообразным сырьём для динасового производства. В основном разрабатываются Первоуральские и Бакальские (Урал) месторождения кварцитов.

Магнезиты являются основным сырьём при производстве периклазовых и периклазосодержащих огнеупоров. Магнезиты — карбонатная горная порода, сложенная минералом магнезитом MgCO₃. Теоретический состав магнезита: 47,62 % MgO и 52,38 % CO₂. Различают кристаллические и криптокристаллические (аморфные) магнезиты. Плотность магнезитовой породы зависит от состава и количества примесей и колеблется в пределах 2,9-3,1 г/см $^3$  у кристалличе-

ского и 2,9-3,0 г/см $^3$  у криптокристаллического магнезита. Твёрдость магнезитов по Моосу равна 4-5.

Кристаллические магнезиты образовались гидротермальным путём, т.е. химическим замещением под действием растворов с известняками или доломитами:

$$CaCO_3 + Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + Ca(HCO_3)_2;$$
 известняк раствор магнезит раствор  $CaMg(CO_3)_2 + Mg(HCO_3)_2 \rightarrow 2\ MgCO_3 + Ca(HCO_3)_2.$  доломит раствор магнезит раствор

Криптокристаллические магнезиты образовались в результате глубокого физико-химического выветривания ультраосновных пород – серпентинитов, оливинов и других по схеме:

$$3 MgO \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O + 3 CO_2 \rightarrow 3 MgCO_3 + 2 SiO_2 + 2 H_2O;$$
 змеевик магнезит кремнезём вода  $2 (Mg, Fe)O \cdot SiO_2 + 2 CO_2 \rightarrow MgCO_3 + FeCO_3 + SiO_2.$  оливин магнезит сидерит кремнезём

Кристаллический и аморфный магнезиты содержат примеси, из которых особенно вредными являются оксиды кальция и кремния. Другие примеси вредны тем, что они понижают огнеупорность магнезита, поэтому их содержание в сырьё, так же как CaO и SiO<sub>2</sub>, ограничивается. Например, в саткинских магнезитах присутствуют более 20 минералов-примесей, из которых 5-7 распространены широко: доломит, кальцит, хлорит, углистое вещество, пирит и др.

Крупные месторождения магнезитов находятся в Челябинской области (Сатка), Красноярском крае (Тальское) и Иркутской области (Онотское и Саввинское).

Доломиты широко применяют в производстве стали в виде обожжённого порошка и изделий и представляют собой карбонатную горную породу осадочного происхождения, состоящую из минерала доломита — двойной углекислой соли кальция и магния, отвечающей формуле  $CaCO_3$ · $MgCO_3$  или  $CaMg(CO_3)_2$ . Теоретический состав доломита, мас. %: CaO 30,4, MgO 21,7 и  $CO_2$  47,9 или  $CaCO_3$  54,3 и  $MgCO_3$  45,7 при массовом отношении CaO: MgO = 1,39. Плотность доломита колеблется в пределах 2,8-2,9. Твёрдость по Moocy равна 3,5-4,0.

Образование доломита связывают с воздействием растворённых

в морской воде солей магния на известняк по реакции

$$2CaCO_3 + MgC1_2 + 2H_2O \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaC1_2 + 2H_2O.$$
 известняк раствор морской воды доломит водный раствор

Доломиты широко распространены в природе; они слагают целые массивы или переслаиваются с известняками и магнезитами, засоряя последние и снижая их чистоту. В доломитах содержатся примеси: кварц, глинистое вещество, кальцит, магнезит, гипс, оксиды железа, органические примеси.

Согласно классификации Г. В. Куколева, доломиты по структуре делят на три группы: мелкокристаллические с размером зёрен < 0,1 мм, среднекристаллические с зёрнами от 0,1 до 0,25 мм и крупнокристаллические с зёрнами > 0,25 мм. Доломиты более мелкозернисты, чем магнезиты. По массовому содержанию свободных CaO и MgO доломиты также делят на три группы:

	CaO	MgO
I	50-60	> 36
II	40-50	32,5-36,0
III	25-40	29.0-32.5

Чистые доломиты трудно спекаются в обжиге. Температура спекания сильно зависит от содержания в нем примесей:  $SiO_2$ ,  $A1_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ . Количество этих примесей лимитируется техническими условиями. Химический состав некоторых месторождений доломита приведен в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Химический состав доломитов, мас. %

Месторождения	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +	CaO	MgO	$\Delta m_{npk}$	
		$Fe_2O_3$				
Алексеевское	0,1-0,2	0,55	30,5-	20,9-	46,0-	1,41
(Казахстан)			30,6	22,2	46,5	
Билимбаевское (Урал)	0,68	0,74	31,1	20,2	16,4	1,54
Стыльское (Украина)	0,20-	0,40-	30,8-	19,9-	46,5-	1,51
	0,37	1,95	31,0	21,2	47,1	
Саткинское (Урал)	0,20-	0,68-	30,66-	21,73-	45,7-	1,41
	0,57	0,8	30,75	22,3	46,74	

Крупнейшие месторождения доломитов расположены на Урале (Саткинское), Украине (Криворожское, Стыльское) и др. Из значительного числа выявленных месторождений доломитов промышлен-

ностью освоены около 15, т.е. не более трети от общего числа.

Магнезиальносиликатное сырьё служит основой для производства периклазофорстеритовых, форстеритовых и форстеритохромитовых огнеупорных изделий. Они состоят из оксида магния и кремнезёма, образующих два минерала —  $2\text{MgO·SiO}_2$  и  $\text{MgO·SiO}_2$  — форстерит и клиноэнстатит.

В состав магнезиальносиликатного, или форстеритового, сырья входят следующие горные породы: оливиниты, дуниты, серпентиниты, тальк и талькомагнезиты. Основным минералом оливинитов является оливин 2(Mg, Fe)O·SiO<sub>2</sub>. Кроме оливина, в составе породы имеется до 15 % примесей (энстатит, магнетит, тальк и др.). Оливиниты в природе под влиянием атмосферных воздействий легко выветриваются, что сопровождается разложением минерала на серпентин, магнезит, брусит и кварц в зависимости от хода реакции. Серпентин принадлежит к группе гидросиликатов магния и при его преобладании в породе приводит к переходу её к серпентинитовому виду сырья, в котором содержание оливина не более 20 %. По мере серпентинизации сырья увеличиваются потери массы при прокаливании, уменьшается плотность, изменяются и другие свойства. Дуниты являются смесью оливииитовой и серпентинитовой горных пород. Повышенное содержание в них оливина приводит к переходу дунита к оливинитам.

Наиболее ценным сырьём для производства форстеритовых огнеупоров являются оливиниты, в которых отсутствует химически связанная вода; они не дают усадки и не разрыхляются в обжиге. Во все магнезиальносиликатные породы входят примеси оксидов кальция, алюминия, марганца, хрома и др. Примесь брусита Mg(OH)<sub>2</sub> является полезной. Россия располагает большими запасами магнезиальносиликатного сырья. Крупнейшие из них Хабозерское (Карелия), Нижнетагильское (Урал), Онотское (Сибирь) и др. Химический состав некоторых месторождений магнезиальносиликатного сырья приведен в табл. 1.5.

Хромиты – это агрегаты минералов, состоящий из рудных зёрен (хромшпинели) и из нерудных минералов (серпентина, хлорита, талька, магнезита и др.). Группу хромшпинели составляют минералы: собственно хромит  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , содержащий 30-60 %  $Cr_2O_3$ . Часть FeO может замещаться  $A1_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  с образованием сложных твёрдых растворов. Следовательно, хромитовая руда состоит из следующих шпинельных минералов: хромита  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , пикрохромита

MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, шпинели MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, магнезиоферрита MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, герцинита FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнетита FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По огнеупорности наиболее предпочтительнее руды с большим содержанием MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и меньшим содержанием FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Присутствие оксидов железа отрицательно влияет на прочность огнеупоров.

Таблица 1.5. Химический состав, мас. %, магнезиально сырья важнейших месторождений

Порода Месторождение $ SiO_2 $ MgO $ Fe_2O_3 $ FeO $ Al_2O_3 $ $ Cr_2O_3 $ CaO $ \Delta m_{\pi p \kappa} $									
Порода	Месторождение	$SiO_2$	MgO	$Fe_2O_3$	FeO	$Al_2O_3\\$	$Cr_2O_3$	CaO	$\Delta m_{npk}$
Дунит	Нижнетагиль-	34,30	44,40	6,10	1,60	0,20	0,40	сл.	13,0
	ское								
Оливинит	Хабозёрское	38,40	47,00	6,21	7,18	0,23	0,46	1,00	0,0
Серпентинит	Белоречинский	39,00	39,30	7,35	1,80	0,38	0,43	-	12,94
	массив								
	(С.Кавказ)								
Тальк	Киритейское	63,64	31,80	0,30	-	0,05	-	сл.	4,66
	(Сибирь)								
Оливин	Кытлымское	38,42	49,34	6,33	2,23	0,32	0,33	0,16	2,72
	(Урал)								

Химический состав некоторых месторождений хромита представлен в табл. 1.6.

В хромитовых рудах наряду с хромшпинелидом присутствуют разнообразные примеси, природа и количество которых определяются составом магматического расплава, из которого формировалось рудное тело, и условиями гидротермального метаморфизма. Среди примесей (а их примерно 30 минералов) наиболее распространены: серпентин, карбонаты (кальция, магния, железа) брусит, хлорит, кварц и др. Сырьевые ресурсы хромитовых руд в мире ограничены. Основная часть сырьевой базы хромовых руд России расположена на севере европейской части страны – в Карело-Кольской (месторождения Аганозерское, Республика Карелия и Сопчеозерское, Мурманская область) и Уральской металлогенических провинциях. Здесь выделяются две перспективные хромитоносные провинции: Полярно-Уральская (массив Рай-Из) и Средне-Южноуральская. В пределах последней расположена Сарановская и Алапаевская группы хромитовых месторождений. Другие хромоворудные объекты провинции представлены мелкими месторождениями в Свердловской и Челябинской областях. На юге Урала (г. Хром-Тау, Актюбинская область, Казахстан) расположено и крупнейшее из разрабатываемых в СНГ Кимперсайское месторождение хромитовых руд. Разведаны запасы хромитовых руд в

Чукотском Автономном округе, Забайкалье и на Алтае.

Таблипа	1.6.	Химический	состав	хромитов.	мас.	%
---------	------	------------	--------	-----------	------	---

Хромит	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	$\Delta m_{\text{прк}}$
Кимперсай-	35,28-	6,35-	1,57-	5,07-	9,4-	0,15-	0,45-	0,15-
ский	59,12	14,28	16,68	10,3	19,52	3,95	15,66	1,045
Сарановский	33,17-	14,53-	15,72-21,44		13,19-	0,24-	2,28-	1,63-
	39,69	22,63			17,04	4,64	7,72	3,78
Шоржинский	53,08	9,89	19,89		14,46	0,05	2,42	0,57

Графит входит в состав углеродистых и углеродсодержащих огнеупорных материалов. Собственно графит относится к группе минералов углерода, являясь одной из его разновидностей. Алмаз — вторая форма углерода — как огнеупорный материал не применяется. Различают три разновидности графита: собственно графит (кристаллический), графитит (скрытокристаллический) и шунгит (аморфная разновидность). В огнеупорной промышленности в основном применяют кристаллический графит.

В России насчитывается более 150 месторождений графита, но немногие содержат чешуйчатые кристаллические графиты. Практическое значение для огнеупорной, электродной и других отраслей промышленности имеют Завальевское (Кировоградская обл.) и Тайгинское (Челябинская обл.) месторождения, химический состав которых приведен в табл. 1.7.

Таблица 1.7. Химический состав графитов, мас. %

Месторождение	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3 + TiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$\Delta m_{\text{прк}}$
Завальевское	4,5	2,7	1,0	0,1	0,2	91,5
Тайгинское	2,5	1,2	0,5	0,2	0,1	95,5

### 1.1.2. Специальные виды сырья

Помимо природных сырьевых материалов, в производстве огнеупоров широко используют специальные виды сырья, получаемые, как правило, искусственно. Сюда относятся: технический глинозём, электроплавленые материалы (корунд, муллит, периклаз, шпинель), карбиды и нитриды, чистые оксиды и др.

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  $\gamma$ -A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40-76 %) и  $\alpha$ -A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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/см<sup>3</sup>, а плотность — 3,5-3,6 г/см<sup>3</sup>.

Содержание  $A1_2O_3$  в техническом глинозёме колеблется незначительно; в среднем количество  $A1_2O_3$  99,58 % (99,47-99,64 %). Основные примеси для используемых в производстве огнеупоров марок глинозёма колеблятся, мас. %: 0,02-0,15 SiO<sub>2</sub>; 0,02-0,06 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,1-0,5 Na<sub>2</sub>O, причём для всех марок глинозёма наибольшей примесью является Na<sub>2</sub>O.

В связи с тем, что технический глинозём загрязнён оксидом натрия, возможно присутствие в нём небольшого количества  $\beta$ - $A1_2O_3$  представляющего собой соединение состава  $Na_2O$ ·(10-11)  $A1_2O_3$ .

Электрокорунд получают плавкой в дуговых электропечах глинозёма или боксита. Промышленность производит электрокорунд белый, наиболее чистый, получаемый плавкой технического глинозёма, и электрокорунд нормальный, получаемый из бокситов методом восстановительной электроплавки.

Белый электрокорунд содержит > 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  $\alpha$ -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

 $\alpha$ -A1 $_2$ O $_3$ , в котором встречается небольшое количество натриевого  $\beta$ -A1 $_2$ O $_3$ . 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.

Электрокорунд производят абразивные заводы Северо-Запада России, Челябинска, Юрги (Кемеровская обл.), а также огнеупорные заводы (Богдановический ОАО «Огнеупоры», ОАО «Динур», ОАО «Боровический комбинат огнеупоров», ОАО «Комбинат «Магнезит»).

Пластинчатый или табулярный глинозём, названный так по форме кристаллов, получают обжигом при температурах порядка 2000 °C сферических брикетов диаметром до 20 мм из предварительно синтезированного α-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $A1_2O_3$  в таком глинозёме после спекания составляет более 99,5 %, истинная плотность не менее 3.96 г/см<sup>3</sup>, кажущаяся плотность 3.65-3.8 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость около 5 %. Насыпная масса обожжённого продукта на выходе из печи составляет 2,06 г/см<sup>3</sup>, фракции мельче 1,168 мм – 2,162 г/см<sup>3</sup>, мельче 60 мкм – 2,243 г/см<sup>3</sup>. Отличительной особенностью табулярного глинозёма различных марок является низкое содержание примесных оксидов, мас. %: Na<sub>2</sub>O менее 0,4; SiO<sub>2</sub> менее 0,09; железа менее 0,02; CaO менее 0,08. Производство табулярного глинозёма освоено на ООО «Кералит» (г. Наро-Фоминск, Московская область).

Синтетическое шпинели получают путём высокотемпературного спекания или плавкой в дуговой электропечи исходных материалов. Таким путём, например, получают магнезиальноалюминатную шпинель по реакции

$$MgO + A1_2O_3 = MgO \cdot A1_2O_3$$

или магнезиальнохромистую

$$MgO + Cr_2O_3 = MgO \cdot Cr_2O_3$$
.

В процессе производства шпинелей в их состав иногда вводят специальные добавки, ускоряющие синтез и повышающие выход годного материала.

Карбид кремния получают в электропечах из смеси чистого кварцевого песка ( $SiO_2$  не менее 97 %) и углерода в результате взаимодействия при 2000-2200 °C. В основе современного промышленного производства карбида кремния лежит способ, предложенный Ачесо-

ном. Реакция карбидообразования протекает по схеме:

$$SiO_{2(TB)} + 2C_{TB} = Si_{Tap} + 2CO_{ra3};$$

 $Si_{\text{map}} + C_{\text{TB}} = SiC_{\text{TB}}$ .

Промышленность выпускает три разновидности карбида кремния: чёрный, зеленый и специальный, различающиеся по качеству и технологии производства. Карбид кремния — материал электропроводный, что позволяет применять его в качестве нагревательных элементов (карбидкремниевых нагревателей).

Производство карбида кремния организовано на ОАО «Волжский абразивный завод» (г. Волжский).

*Хромит магния* — синтетический хромит магния MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и смесь MgO + MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают из бихромата и хромата магния. С этой целью каустический оксид магния растворяют в водном растворе хромового ангидрида  $CrO_3$ , отделяют нерастворимые примеси от раствора и получают кристаллогидраты хромата магния MgCrO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и бихромата магния MgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O. При нагреве в интервале температур 80-800 °C хроматы разлагаются по реакциям:

$$\begin{array}{c} 2 \; (MgCrO_4 \cdot 5H_2O) \to MgO + MgO \cdot Cr_2O_3 + 3/2 \; O_2 + 10H_2O; \\ 2 (MgCr_2O_7 \cdot 6H_2O) \to 2 (MgO \cdot Cr_2O_3) + 3O_2 + 12H_2O, \end{array}$$

в результате чего получают порошкообразные материалы с высоким содержанием хромита магния. Насыпная плотность порошков  $\sim 1,1$  г/см $^3$ , гранул -0,95 г/см $^3$ .

Водные растворы указанных соединений применяют в технологии бетонов в качестве химической связки.

Нитриды алюминия и кремния — нитрид кремния  $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$  является искусственным соединением, который не встречается в природных условиях. Для промышленных целей нитрид кремния получают путём азотирования при 1350-1400 °C тонкодисперсного (< 40 мкм) порошка металлического кремния по реакции:

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$$
.

Существуют две модификации нитрида кремния:  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы. Первоначально образуется  $\alpha$ -Si $_3$ N $_4$ , который при дальнейшем нагреве переходит в  $\beta$ -Si $_3$ N $_4$ . Нитрид кремния не плавится. При 1900 °C он диссоциирует (испаряется). На воздухе начинает окисляться при нагревании > 1200 °C.

Нитрид алюминия AlN получают азотированием алюминиевой пудры (ПАК-4) вначале при 800, а затем при 1200 °C. Увеличение давления азота способствует повышению выхода нитрида алюминия. Существуют и другие методы получения нитрида алюминия (восста-

новление — азотирование оксида алюминия, путём разложения и азотирования солей алюминия).

Пикнометрическая плотность нитрида алюминия равна 3,12 г/см<sup>3</sup>; порошок белого цвета. Примеси оксикарбида алюминия  $A1_2OC$  в количестве 4-7 % окрашивают нитрид алюминия в голубоватую окраску. Нагревание на воздухе >1200 °C вызывает окисление, а выше > 2200 °C – разложение нитрида алюминия.

Нитриды кремния и алюминия применяют в качестве огнеупорного материала для изготовления муфелей, тиглей, горелок, распылителей, футеровок печей, работающих в восстановительных условиях, защитных чехлов термопар, футеровок электролизеров при получении алюминия, синтезируются в высококачественных изделиях в качестве связки (изделия на нитридной и оксинитридной связки).

Углеродистые материалы — в производстве огнеупоров применяют каменноугольные, нефтяные и пёковые коксы, получаемые коксованием соответственно каменных углей, нефтяных остатков и каменноугольного пёка. Они достаточно пористы: общая пористость каменноугольного, нефтяного и пёкового кокса составляет соответственно 45-50, 64-68 и 55-57 %. Зольность нефтяных и пёковых коксов значительно ниже (не более 1 %), чем каменноугольных (10-12 %).

Известны связующие вещества, применяемые в технологии огнеупоров, - каменноугольная смола и пёк, нефтяные остатки, искусственные смолы (фурановые, фенолфурановые, фенолформальдегидные, эпоксидные, мочевиноформальдегидные и др.), канифоль, лигносульфонат технический (л.с.т.). Эти продукты способны связывать огнеупорные порошки, обладают высокими пластифицирующими свойствами и способствуют спеканию. При нагревании без доступа кислорода (коксующий обжиг) под действием высоких температур связующие вещества переходят в качественно новое состояние – кристаллический кокс, упрочняя наполнитель путём физического склеивания его вновь образующимся коксом и создания химических связей на границе наполнитель – кокс связующего.

Оксидные материалы — в производстве изделий из чистых оксидов применяют оксидные порошки  $A1_2O_3$ , MgO, ZrO<sub>2</sub>, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др., получаемые, как правило, химическим путём. Содержание основного оксида составляет 98,0-99,5 %. Состав и количество примесей зависят от исходного сырья, из которого получают соответствующий оксид, и способа его переработки.

# 1.2. Обогащение сырья

Природное огнеупорное сырьё обогащают следующими основными способами: разделением по крупности с последующим избирательным дроблением и измельчением; магнитным обогащением; гравитационным обогащением — отсадкой, разделением в тяжёлых суспензиях, концентрацией на столах, воздушной классификацией; флотацией; обогащением, где преимущественно используют различие в цвете минералов и горных пород (фотосепарация).

Одновременно с обогащением исходного сырья решается важная задача усреднения химического и минерального составов обогащённого сырья.

#### 1.2.1. Обогашение глин и каолинов

Обогащение глин и каолинов чаще всего ведут мокрым способом, а также сухим воздушным. Примерная схема комбинированного способа обогащения глин представлена на рис. 1.2.

Глину-сырец подвергают дроблению и измельчению до размера кусков не более 50 мм и сушат до влажности  $\sim 5$  %. Перед помолом из глины удаляют магнитной сепарацией железосодержащие материалы и соединения.

Кварцевый песок отделяют от глинистого минерала воздушной сепарацией в несколько стадий. По этой схеме глинистая составляющая вместе с воздухом проходит через систему сепараторов и циклонов, оседает и по течкам поступает в бункеры готовой продукции. Способ сухой сепарации применяют, когда каолин (глина) содержит крупнозернистые примеси размером 0,6-0,8 мм. При помоле вследствии более лёгкой истираемости каолин (глина) будет в виде мелких частиц и легко уноситься воздухом. Если «хвосты» содержат много глинистого материала, то дальнейшее разделение ведут мокрым способом. Сущность мокрого обогащения заключается в различной скорости осаждения частиц неодинаковой массы из водной суспензии под действием силы тяжести.

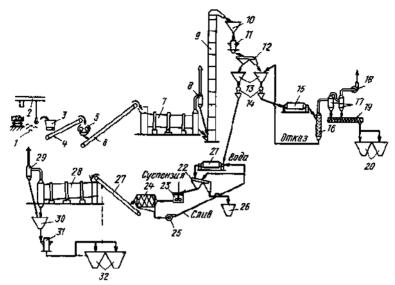


Рис. 1.2. Схема комбинированного обогащения глин:

1 - склад глины; 2 - мостовой кран; 3 - стругач; 4, 6, 27 - транспортерные ленты; 5 - зубчатые вальцы; 7, 28 - сушильные барабаны; 8, 17, 29 - циклоны; 9 - элеватор; 10, 13, 30 - бункеры технологические; 11, 31 - дезинтеграторы; 12, 22 грохоты; 14 - дозаторы; 15 - трубная мельница; 16 - воздушный классификатор; 18 - вентилятор; 19 - шнек; 20, 32 - бункеры готовой продукции; 21 - мельница мокрого помола; 23 - пропеллерная мешалка; 24 - фильтр-пресс; 25 - насос; 26 - бункер отходов

Первичное обогащение каолинов проводят также мокрым способом. При приготовлении суспензии с целью её разжижения применяют разжижающие (например, силикат натрия в количестве 0,5 %) и коагулирующие (известковое молоко) добавки. При помоле каолина используют оборотную воду с температурой 35-40 °C, содержащую электролит — растворимый силикат натрия. Приготовленную суспензию направляют в осадительный бассейн, где выпадают крупные фракции песка и другие тяжелые минералы.

Крупные частицы (> 50 мкм) можно также удалять на механических классификаторах (спиральных, реечных и др.) и в гидроциклонах.

Суспензия каолина под давлением 0,25-0,30 МПа тангенциально

поступает в гидроциклон. При вращательном движении суспензии более тяжёлые частицы примесей отбрасываются к стенке гидроциклона, по которой они постепенно опускаются к выводному отверстию, а мелкие частицы каолина уносятся потоком воды.

Степень разделения зависит от плотности суспензии: чем меньше её плотность, тем более мелкие частицы каолина могут быть отделены. Организуя несколько ступеней разделения, из суспензии выделяют частицы каолина различной дисперсности. В результате обогащения каолина содержание оксида алюминия в нем повышается с 22-26 до 37-39 %. Затем суспензия каолина перемещается в коагуляционные бассейны, куда вводят известковое молоко или CaC12. Осевшую и загустевшую суспензию направляют на фильтр-пресс. В фильтр-прессе суспензия обезвоживается при отделении твёрдых частиц матерчатыми пористыми перегородками, пропускающими под давлением воду. Твёрдые частицы оседают на поверхности ткани в виде пластов (коржей) с влажностью до 22-25 % и удаляются из пресса при раздвижке рам после фильтрации. За один цикл в фильтр-прессе получают до 1 т массы. Основные их недостатки – низкая производительность, периодичность работы, большие габариты и масса и др. Разработаны автокамерные вакуумные матические ΦΠΑΚΜ барабанные И фильтр-прессы непрерывного действия. Полученные коржи сушат при 800-900 °C, измельчают и складируют в бункеры готовой продукции.

Обезвоживание каолиновой суспензии можно проводить в башенных распылительных сушилках. Принципиальная схема получения сухого каолинового порошка приведена на рис. 1.3.

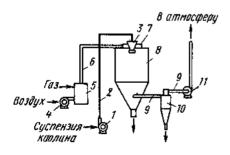


Рис. 1.3. Схема получения сухого каолинового порошка в распылительной сушилке:

1 - насос; 2 - труба; 3 - распылительное устройство; 4 - воздушный вентилятор; 5 - топка; 6 - труба горячего воздуха; 7 - устройство подачи горячего воздуха в распылительное сушило; 8 - бункер готовой продукции; 9 - трубопровод; 10 - циклон; 11 - вентилятор

В такой сушилке водную суспензию каолина (глины) распыляют механическими (конструкция КБ Минского стройкомбината) или

пневматическими (конструкция НИИстройкерамики) форсунками и высушивают в потоке горячего теплоносителя с температурой 550-800 °C. Благодаря большой удельной поверхности распылённого материала процесс испарения влаги проходит интенсивно и время сушки составляет 15-30 с. При этом порошок получается гранулированный, с формой частиц близкой к сферической. Узкий зерновой состав, малое содержание пылевидных фракций и крупных частиц обеспечивают порошку хорошую сыпучесть. Влажность порошка составляет 6-8 % и зависит от технологических параметров работы сушилки. Отработанный воздух очищается в циклоне от уноса каолина (глины) и с температурой ~ 150 °C выбрасывается в атмосферу.

Производительность распылительной сушилки с пневматическим распылением составляет 2,0-2,5, а с механическим -6,0 т испарённой влаги в час при содержании 50-55 % твёрдой фазы в суспензии.

Огнеупорные глины труднее поддаются обогащению по сравнению с каолином. Кроме названных методов, каолины и глины обогащают электромагнитным способом одновременно с воздушной сепарацией, когда исходное сырьё содержит железистые примеси (гематит, сидерит, магнетит). Если железистые примеси являются немагнитными (например, пирит, марказит), то каолины и глины подвергают предварительно окислительному или восстановительному обжигу.

При электрофоретическом способе обогащения каолина суспензию, прошедшую стадию мокрого обогащения, подают на электро-форетические машины, где каолин слоем 5-10 мм осаждается на вращающемся аноде, скребком снимается и поступает на сушку. Съём каолина с 1 м $^2$  площади анода составляет 150-180 кг/ч. Способ применяют для получения особо чистых каолинов.

# 1.2.2. Обогащение природных магнезитов

Природные магнезиты обогащают в тяжёлых суспензиях, флотацией и химическим методом. Главными породообразующими минералами магнезитовых руд Саткинских месторождений, основной сырьевой базы в России, являются карбонаты. В руде, кроме магнезита, в значительном количестве присутствуют доломит и кальцит, а также диабаз, кварц, халцедон, каолинит, хлорит, тальк, серпентин, роговая обманка, гидроксиды железа, пирит, углистое вещество и другие минералы. Плотность некоторых минералов Саткинских месторождений, г/см<sup>3</sup>, составляет: магнезита 2,94-2,96; доломита

2,86-2,90; диабаза 2,91-2,94; кальцита 2,71; кварца 2,65; пирита 4,90-5,20. Обогащение в тяжёлых суспензиях — исходное сырье, измельчённое и разделенное на фракции 120-60 и 60-8 мм, подаваемое в отделение обогащения, содержит  $\sim$  75 % магнезита, 2-9 % доломитизированного магнезита, до 20 % доломита, 2-4 % диабаза. Схема обогащения приведена на рис. 1.4.

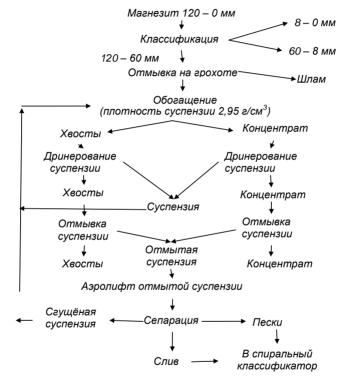


Рис. 1.4. Схема обогащения магнезита в тяжелой суспензии

Технология обогащения магнезитов в тяжёлых суспензиях основана на разделении смеси различных минералов по их плотности. На комбинате «Магнезит» в качестве тяжёлой среды используется водно-минеральная суспензия, приготовленная из смеси гранулирован-

ного ферросилиция с размером частиц < 0,063 мм (75-80 %) Челябинского или Кузнецкого заводов и магнетита в соотношении 75:25. Рабочая плотность суспензии составляет 2,94-3,00 г/см<sup>3</sup>.

Рабочую плотность суспензии контролируют и регулируют радиометрическим плотномером, который устанавливают на выходе дренированной суспензии, или весовым методом. На колебание плотности суспензии влияют изменение зернового состава утяжелителя и удельная остаточная намагниченность. Так, увеличение содержания ферросилиция фракции 0,16 мм с 5-8 до 15 % резко ухудшает разделение.

Магнезит плотностью 2,94-2,96 г/см³ является тяжёлой фракцией (концентратом) и оседает, а сопутствующие примесные породы плотностью < 2,94 см³ (доломит, кварц, кальцит и др.) всплывают и представляют собой лёгкую фракцию (хвосты обогащения). Плотность диабаза колеблется в пределах от 2,91 до 2,94 г/см³ в зависимости от структуры и текстуры минерала, поэтому при разделении он может находиться совместно как с магнезитовым концентратом, так и с хвостами. Диабаз — весьма сильный плавень, его огнеупорность 1140-1270 °C. Химический состав диабаза, %: SiO<sub>2</sub> 28-57; A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,6-22,1; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,5-21,7; CaO 0,6-11,4; MgO 6,4-34,7; TiO<sub>2</sub> < 2;  $\Delta$ m<sub>прк</sub> 3,2-11,0.

На качество концентрата влияют многие факторы, основными из которых являются стабильность плотности рабочей суспензии и качество исходного сырья. Качество разделения магнезитовой руды в тяжёлой суспензии характеризуется следующими данными (мас. %):

	$SiO_2$	CaO	Примеси
			доломита
Исходный магнезит	1,5	4,8	7,6
Концентрат	0,7	1,9	1,4
Хвосты	Нет св	24,8	4,8

Выход концентрата II, III и IV сортов соответственно составляет 29.9; 56.1 и 12.7 %.

Флотационное обогащение является более эффективным и обеспечивает глубокое разделение магнезитов. Оно основано на раз-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ферросилиций - сплав кремния с железом. В России производят сплавы, содержащие в среднем 20, 25, 45, 65, 69, 75, 90 и 92 % Si. Эти средние содержания определяют марку ферросилиция. Например, ферросилиций ФС45 содержит 41-47 % Si, или в среднем 45 % Si. Получают ферросилиций путем восстановительной плавки в дуговых электропечах смеси кремнезёма, металлургического кокса и стружки углеродистой стали

личной смачиваемости и прилипаемости магнезита и примесей к флотационным реагентам. В отличие от обогащения в тяжёлых суспензиях при флотации необходимо тонкое измельчение магнезита до фракции < 0,09 мм в количестве 70-85 %. Схема обогащения методом флотации приведена на рис. 1.5.

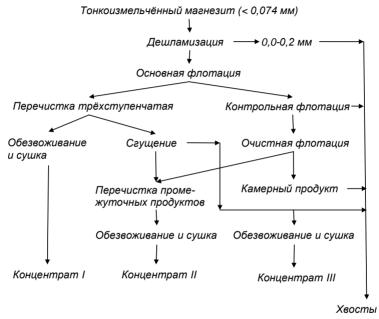


Рис. 1.5. Схема обогащения магнезита методом флотации

В качестве реагента, способствующего прилипанию твёрдых частиц к пузырькам воздуха и закреплению на них, применяют кубовые остатки синтетических жирных спиртов, смесь технических жирных кислот (стеариновой, олеиновой и др.). В качестве депрессоров доломита и кальцита применяют гексаметафосфат натрия совместно с карбоксилметилцеллюлозой в щелочной среде (сода) при рН = 10,0-10,5. Тонкоизмельченную породу и воду с флотореагентами подают в камеру флотационной машины. Применяют флотационные машины двух типов: с механическим перемешиванием суспензии с воздухом и пневматическим (воздушным) перемешиванием. При-

родные минералы обычно несильно различаются по смачиваемости, поэтому в суспензию вводят коллекторы (собиратели), т.е. вещества, которые легко адсорбируются на одних минералах, покрывая их поверхность гидрофобной плёнкой, и не адсорбируются на других.

Для обезвоживания флотационного концентрата применяют центрифуги, а брикетирование ведут на вальцах, добавляя для связки пылеунос из вращающихся печей. Обжиг флотоконцентрата происходит на тарельчатых печах с получением кальцинированного магнезита. Флотацией удаётся из исходного магнезита с содержанием 37-41~% MgCO $_3$  получить концентрат с 45,5-46,5~% MgCO $_3$ ; содержание оксида кальция при этом снижается в 3-6 раз, а  $SiO_2$  - до 0,1-0,3~%. Выход концентрата составляет 75-80~%.

Флотационное обогащение потребляет большое количество воды. С целью снижения её расхода применяют замкнутые циклы, что позволяет использовать около 80 % оборотной воды без снижения качества обогашения.

Химическое обогащение магнезитов (солянокислый, азотнокислый, аммонийный, бикарбонатный и др. методы) основано на химических реакциях растворения  $MgCO_3$  (магнезита) или MgO (каустический магнезит) в соответствующих растворах, переводе катиона  $Mg^{2+}$  в раствор и последующей термообработке (термогидролиз) растворимой соли магния с получением гидрата оксида магния  $Mg(OH)_2$  в виде пасты. При прокаливании пасты получают лёгкие формы оксида магния (магнезия «уста» либо «альба»). Солякислый метод обогащения реализован в полупромышленном масштабе на OAO «Комбинат «Магнезит». Схема установки приведена на рис. 1.6.

Магнезитовую породу или каустический магнезит разлагают соляной кислотой в реакторе-растворителе

$$MgCO_{3(TB)} + 2HCl_{\mathbb{K}} \rightarrow MgCl_{2(\mathbb{K})} + H_2O_{\mathbb{K}} + CO_{2(\Gamma)}$$

или

$$MgO_{\text{тв}}$$
 +  $2HCl_{\mathbb{W}} \rightarrow MgCl_{2(\mathbb{w})} + H_2O_{\mathbb{W}}$ . каустический магнезит

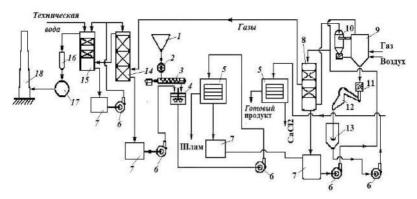


Рис. 1.6. Схема обогащения магнезита химическим способом: 1 - бункер сырья; 2 - ячейковый питатель; 3 - шнековый дозатор; 4 - реактор-растворитель; 5 - фильтр-пресс ФПАКМ; 6 - насос; 7 - ёмкость гуммированная объемом 6,3 м³; 8 - рекуператор; 9 - реактор гидролиза; 10 - циклон; 11 - затвор шлюзовый; 12 - скребковый транспортер; 13 - реактор выщелачивания; 14 - адсорбер; 15 - санитарная башня; 16 - брызгоуловитель; 17 - вакуум-насос ВВН-2,5; 18 - дымовая труба

При этом катион магния  ${\rm Mg}^{2^+}$  переходит в водный раствор, а нерастворимые примеси силикатов, оксидов железа и другие остаются в осадке. Полученную пульпу с помощью насосов подают в фильтр-пресс, в котором отделяют нерастворимые примеси и удаляют их в виде шлама в отвал. Раствор хлористого магния  ${\rm MgCl}_2$  упаривают с целью повышения концентрации  ${\rm MgCl}_2$  и подвергают гидролизу в противоточном реакторе при 900-1000 °C:

$$MgCl_{2(x)} + H_2O_X \rightarrow MgO_{TB} + 2 HCl_{ras}$$
.

Газообразный хлористый водород поступает в абсорбер, орошаемый водой. Регенерированный водный раствор НС1 вновь поступает в производство, а отработанные газы, пройдя дополнительную очистку в санитарной башне и брызгоуловителе, выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу.

Высокодисперсный оксид магния подают в реактор выщелачивания, а затем в виде суспензии  $Mg(OH)_2$  в воде перекачивают в фильтр-пресс ФПАКМ, где отделяют гидрат оксида магния от жидкой фазы. Полученную пасту  $Mg(OH)_2$  направляют на обжиг. Обожжённый периклазовый порошок содержит 98,4 % MgO и 0,7 % CaO.

Эксплуатация оборудования по данной схеме производства ок-

сида магния осложняется из-за коррозии металлических частей раствором соляной кислоты и необходимости защиты оборудования путём гуммирования или применением коррозионностойкой стали.

По аналогичной схеме, разработанной ВостИО, получают оксид магния азотно-кислым методом. Азотная кислота менее агрессивна по отношению к металлу.

Аммонийный метод перспективен применительно к обогащению каустического магнезита, так как природный магнезит (карбонат магния) нерастворим в аммонийных растворах. По этому методу каустический оксид магния MgO растворяют в растворах аммонийных солей  $NH_4C1$  с добавкой  $(NH_4)_2CO_3$ . Добавка необходима для подавления процесса растворения оксида кальция вместе с MgO. Суммарную реакцию можно записать в виде

$$MgO+CaO+2NH_4C1+(NH_4)_2CO_3+H_2O \rightarrow MgC1_2+CaCO_3+NH_4OH.$$

Полученный раствор  $MgC1_2$  подвергают гидролизу и получают порошок с содержанием 98-99 % оксида магния.

Бикарбонатный метод основан на переводе каустического оксида магния в раствор в виде бикарбоната магния  $Mg(HCO_3)_2$  по реакциям:

$$MgO + 3H_2O + CO_2 \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O;$$

$$\label{eq:mgCO3} \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \quad \stackrel{p = 0,7 \, + \, 0,8 \text{ M}\Pi\text{a}}{\longrightarrow} \quad \text{Mg(HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Последующая термообработка бикарбоната позволяет получать дисперсный порошок MgO.

Фотометрическая сепарация основана на различии цвета минералов, входящих в магнезитовую руду. Используя различие в отражательной способности минералов, удаляют минералы, которые по цвету отличаются от магнезитовой породы. При обогащении этим методом сырой магнезит предварительно разделяют на узкие классы: 100-50, 50-25, 25-10 и 10-0 мм. На обогащение подают фракции >10 мм. Для обогащения применяют сепараторы типа СФ (СФ-50, СФ-25), техническая характеристика которых приведена ниже.

Производительность, т/ч, при крупности магн	езита, мм:
25-10	2,5
50-25	10
Потребляемая мощность, кВт, не более	3,5
Расход сжатого воздуха, м <sup>3</sup> /мин, не более	15
Габаритные размеры, мм	$430 \times 1600 \times 2500$
Масса, кг. не более	3770

В результате фотометрической сепарации получаются магнезитовые концентраты с массовой долей MgO 92-95 % при содержании в исходной руде MgO < 91 %.

Современным методом является технология обогащения магнезита с использованием рентгено-трансмиссионного сепаратора (рис. 1.7). Сепаратор работает следующим образом: исходный материал с помощью дозирующего устройства попадает на вибропитатель, который равномерно растягивает материал в монослой. С него куски руды и пород пступают в сортировочную машину в систему высокоскоростной транпортировки на конвейер, движущийся со скоростью до 2,75 м/с. В процессе падения кусков материала на полотно конвейера происходит растягивние (раскладка) кусков один от другого, в результате чего они могут анализироваться как отдельные куски, и индивидуально отсекаться. Далее куски проходят через систему рентгеновского облучения и датчик сканирования прошедших через кусок руды рентгеновских лучей. После получения данных химического состава на каждом куске, на основании установленного порога разделения, система принимает решение об отсечке куска или его пропуске. Система отсечки и разделения работает на сжатом воздухе от установленного компрессора. При сепарации получается два потока: один движется по траектории, заданной конвейером, а второй по траектории, заданной воздушным потоком от форсунок.

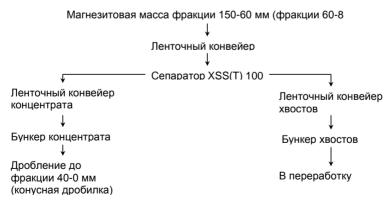


Рис. 1.7. Принципиальная схема работы сепаратора XSS(T) 100

По результатам опытно — промышленной эксплуатации сеператоров типа XSS(T) 100 установлено, что при обогащении магнезитовой массы фракции 150-60 мм выход годного продукта составил  $\sim 83$ %, в то время как при обогащении данной магнезитовой массы фр. 150-8 мм в тяжелых суспензиях выход концентрата составляет  $\sim 61-62$ %. Оксида кальция при этом удаляются лучше (29 %), чем при обогащении в тяжёлых средах (26-27 %), в то время как SiO<sub>2</sub> удаляется хуже, соответственно 42-52 и 71 %.

На данной установке обогащению подвергают магнезитовую породу, которую невозможно обогащать в тяжёлых средах по причине высокого загрязнения примесями. Полученный из них концентрат характеризуется следующими показателями, мас. %:  $SiO_2$  – до 1,5; CaO – до 3,0.

### 1.2.3. Обогащение хромитовых руд

В промышленности хромитовые руды в основном обогащают комбинированным гравитационно-флотационным методом. Находят применение также механические, химические и пирометаллургические методы. Добываемую селективно хромитовую руду подвергают дроблению и сортировке по классам крупности: 250-80, 80-10, 10-5, 5-0,5 и < 0,5 мм. Крупные фракции хромита (> 80 мм) обогащают в тяжёлых суспензиях, а мелкие (80-0 мм) — в гидроциклонах и флотацией. Тонкозернистые хромовые концентраты фракции 0-0,5 мм содержат  $SiO_2 < 3$  %.

Некоторые разновидности хромитовых руд обогащают магнитным способом на сепараторах высокой интенсивности магнитного поля. При этом хромитовая составляющая руды, обладающая магнитной восприимчивостью, отделяется от немагнитной (силикатной) породы. Для улучшения процесса разделения иногда применяют окислительный нагрев хромитовых руд до 500-800 °C.

В последние годы разработана технология глубокого обогащения хромитовых руд, из которых получают хромитовый суперконцентрат, содержащий, мас. %:  $60\text{-}61\ \text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 0,5  $\text{SiO}_2$ ; 15,4  $\text{A1}_2\text{O}_3$ ; 11,0 MgO; 0,1 CaO и до 28 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO). Зерновой состав концентрата:

Фракция; мм	3-1	1-0,5	0,5-0,06	0,06
Содержание, %	0,5	2,5	86,5	10,5

#### 1.3. Измельчение и классификация огнеупорных материалов

### 1.3.1. Измельчение твёрдых тел. Основные законы измельчения

Измельчение — процесс разрушения кусков твёрдого тела под воздействием внешних сил с целью уменьшения их размера. Физическая сущность измельчения заключается в преодолении сил внутреннего сцепления, связывающих частицы между собой.

В зависимости от крупности исходных материалов и требований к конечному продукту измельчение проводят в одном аппарате или в нескольких, установленных последовательно, параллельно или по замкнутому циклу.

При дроблении и измельчении тел увеличивается их показатель дисперсности  $D^*$  (величина, обратная размеру тела) и удельная поверхность  $S_{vg}$  (отношение площади поверхности к объёму тела). Например, если кубик с размером ребра a=1 см раздробить до a=1 нм, то удельная поверхность, дисперсность и число частиц N увеличиваются следующим образом:

$$a$$
, м  $10^{-2}$   $10^{-6}$  (1 мкм)  $10^{-9}$  (1 нм) Syд, м $^2$ /м $^3$   $6\cdot 10^2$   $6\cdot 10^6$   $6\cdot 10^9$  N  $1$   $10^{12}$   $10^{21}$  D\*, м $^{-1}$   $10^2$   $10^6$   $10^9$ 

Удельная поверхность  $S_{vд}$  и дисперсность  $D^*$  связаны между собой зависимостью:  $S_{vд} = KD^*$ , где K - коэффициент формы, равный 2 для пластины, 4 для бруска, 6 для куба.

При измельчении поверхность твёрдых частиц дробимого материала резко возрастает, что оказывает большое влияние на интенсивность последующих физико-химических процессов. Процесс измельчения весьма энергоёмок, поэтому при его организации следует хорошо знать закономерности измельчения и факторы, оказывающие на него решающее влияние.

Существует несколько законов, объясняющих затраты энергии на измельчение. По теории П. Риттенгера, работа, затраченная на измельчение, прямо пропорциональна вновь полученной поверхности измельчаемого материала:

$$A = K_p S, \tag{1.1}$$

где A — затраченная работа;  $K_p$  — коэффициент пропорциональности (постоянная Риттенгера); S — вновь образовавшаяся поверхность. По теории В.А. Кирпичева и Ф. Кика, работа, затрачиваемая на измель-

чение, пропорциональна объёмам измельчаемого и измельчённого материала:

$$A = K_{\kappa} V, \tag{1.2}$$

где  $K_{\kappa}$  – коэффициент пропорциональности (постоянная Кика); V – объём измельчаемого тела.

По теории Ф. Бонда, работа, необходимая для измельчения материала, пропорциональна среднегеометрическому между объёмом и вновь полученной поверхностью:

$$-$$
 (1.3)

где К<sub>Б</sub> – коэффициент пропорциональности (постоянная Бонда).

По Ребиндеру, работа разрушения твёрдого тела складывается из работы упругих и пластических деформаций в объёме тела V, пропорциональной этому объёму и равной KV, и из работы образования свободной поверхностной энергии вновь полученной поверхности  $\gamma_1$ S. Таким образом, суммарная работа разрушения

$$A = \gamma_1 S + KV, \tag{1.4}$$

где  $\gamma_1$  – удельная поверхностная энергия твердого тела; K – постоянная.

При любом виде измельчения процесс разрушения можно представить в следующем виде. Внешние силы вызывают накопление внутренней энергии упругих деформаций. Напряжения в дробимом материале возрастают, достигают предела прочности материала и при превышении начинается процесс развития трещин, сопровождающийся перераспределением накопленной энергии, часть которых превращается в энергию вновь образовавшихся поверхностей (полезная работа), а остальная — на другие виды энергии (тепло, упругие энергии сжатия и др.).

### 1.3.2. Способы измельчения. Классификация измельчителей

Выбор способа измельчения зависит от механических свойств измельчаемого материала и крупности его кусков. Измельчение характеризуется *степенью измельчения* (i), представляющей собой отношение диаметра D кусков материала до обработки к диаметру d кусков после обработки, т.е.

$$i = D / d. ag{1.5}$$

В огнеупорной промышленности используют дробление и помол. Обычно грубое измельчение называют дроблением, а тонкое и сверхтонкое – помолом. В зависимости от размера продуктов измельчения различают несколько его видов (табл. 1.8).

В зависимости от требуемой степени измельчения материала и его прочностных свойств выбирают вид измельчающей машины. Измельчают материал несколькими методами — раскалыванием, раздавливанием, изломом, ударом и истиранием (рис. 1.8). Раздавливание материала наступает при превышении напряжений выше предела прочности материала на сжатие. Раскалывание кусков происходит в результате их расклинивания и последующего разрушения.

Таблица 1.8. Виды измельчения

Измельчение	Размер	кусков, м	Степень
	до измельчения	после	измельчения
		измельчения	
	Дроб	бление	
Крупное	1,5-0,3	0,3-0,1	2-6
Среднее	0,3-0,1	0,05-0,01	5-10
Мелкое	0,05-0,01	$0.01 - 1 \cdot 10^{-3}$	10-15
	По	МОЛ	
Грубый	$0.01 - 1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$	5-100
Тонкий	$3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1.10^{-4} - 5.10^{-5}$	100
Сверхтонкий	-	$5 \cdot 10^{-5} - 1, 1 \cdot 10^{-6}$	100

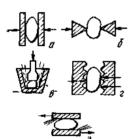


Рис. 1.8. Методы измельчения: а - раздавливанием; б - раскалыванием; в - ударом; г - изломом; д - истиранием

Ударное измельчение происходит в результате одновременного воздействия внешних сил и возникновения в материале сжимающих, растягивающих, изгибающих и истирающих напряжений. В результате изгиба в куске материала наступает излом. При истирании внешние слои куска материала испытывают напряжения сдвига и постепенно срезаются рабочими поверхностями измельчителя.

По форме и виду рабочих органов измельчители подразделяются на несколько групп:

- дробилки: щековые; конусные крупного, среднего и мелкого дробления; валковые и валковые зубчатые; молотковые; роторные;

- мельницы: барабанные, в том числе шаровые, стержневые, самоизмельчения; роликовые, валковые, кольцевые, бегуны; молотковые (шахтные), пальцевые (дезинтеграторы); струйные, аэродинамические; вибрационные.

Принципиальные схемы некоторых измельчителей показаны на рис. 1.9.

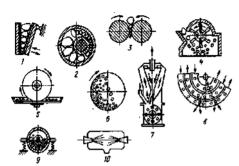


Рис. 1.9. Принципиальные схемы дробилок и мельниц:

1 - цёковая дробилка; 2 - конусная дробилка; 3 - валковая дробилка, 4 - молотковая дробилка; 5 - бегуны; 6 - шаровая мельница 7 - аэробильная (шахтная) мельница; 8 - дезинтегратор; 9 - вибрационная мельница; 10 - струйная мельница

### 1.3.2.1 Технологические характеристики измельчителей

В *щёковых дробилках* материал измельчают раздавливанием, раскалыванием частично истиранием между щёками. По конструкции они бывают с простым и сложным движением щеки. В дробилках первого типа один конец подвижной щеки подвешен, а второй (нижний) совершает колебательные движения по дуге окружности. В дробилках второго типа один конец (верхний) подвижной щеки закреплён на вращающемся эксцентриковом валу, а второй (нижний) упирается в качающуюся распорную плиту. При этом верхний конец подвижной щеки движется по замкнутой кривой, приближающейся к окружности, средняя движется по эллипсу, а нижняя – по очень вытянутому эллипсу.

Дробилки с простым качанием щеки дают более равномерные по величине куски, чем дробилки со сложным движением. Благодаря наличию вертикальной составляющей движения подвижной щеки у дробилок этого типа производительность выше на 20-25 %, но значительно увеличен и износ дробящих плит.

Дробилки характеризуются шириной приёмного отверстия В (расстояние между дробящими плитами в верхней части камеры дробления в момент максимального отхода подвижной щеки) и дли-

ной камеры дробления L. Ширина и длина камеры дробления являются главными параметрами и обозначаются  $B \times L$  и в зависимости от параметров  $B \times L$  (мм) дробилки выпускают восьми типоразмеров:  $1000 \times 2100$ ,  $1200 \times 1500$  мм и т.д.

Привод дробилок осуществляют от электродвигателя через клиноремённую передачу на один из маховиков, являющийся одновременно приводным шкивом. Производительность щёковых дробилок зависит от площади выпускной щели, числа качаний в минуту, хода щеки, свойств материала и угла между щёками. Чем выше степень измельчения і, тем меньше производительность дробилок. Важным параметром щековых дробилок является размер выходной щели b, который можно регулировать специальным устройством.

Расход электроэнергии на 1 т готовой продукции в зависимости от размера дробилок колеблется от 0,3-0,5 до 3,0 кВт·ч.

Конусные дробилки основаны на принципе излома, раздавливания и частичного истирания между двумя конусами, вращающимися эксцентрично по отношению друг к другу. Дробление и дробящие усилия в конусных и щёковых дробилках аналогичны. Разница заключается в том, что в щёковых дробилках дробление происходит в течение половины оборота приводного вала, а в конусных — в течение всего оборота внутреннего конуса. Поэтому при равных габаритных размерах и мощности конусные дробилки имеют большую производительность.

В зависимости от назначения промышленность выпускает конусные дробилки для крупного (ККД), среднего (КСД) и мелкого (КМД) дробления, производительность которых колеблется от 150 до  $2600\,$  м $^3/$ ч готовой продукции. Короткоконусные инерционные дробилки Механобра применяют также и для мелкого дробления.

Дробилки крупного дробления (ККД) могут принимать для дробления материал кусками 400-1200 мм, размер входной щели у этих дробилок колеблется от 75 до 300 мм, а производительность - от 150 до  $2500~{\rm m}^3/{\rm y}$ . Как правило, дробилки крупного дробления устанавливают на дробильно-сортировочных фабриках для первичного дробления материала, поступающего из карьеров (кварцита, магнезита и др.).

Характеристика конусных дробилок среднего и мелкого дробления приведена в табл. 1.9. Они характеризуются диаметром основания конуса, шириной выходной щели, максимальным размером загружаемого материала и другими параметрами. Использование конусных дробилок выгодно в тех случаях, когда требуется большая производительность.

Таблица 1.9. Характеристика конусных дробилок среднего (КДС) и мелкого (КДМ)

кого (тедічі)									
Показатель	КСД-	КСД-	КСД-	КСД-	КСД-	КСД-	КМД-	КМД-	КМД-
	600	900	1200	1200	1750	2200	1200	1850	2200
	Гр	Гр	T	Гр	Гр	Гр			
Производитель-	19-	30-	42-	77-	160-	340-	27-	80	150
ность, м <sup>3</sup> /ч	-32	-45	-95	-115	-300	-580	-45		
Диаметр основания									
подвижного конуса,	600	900	200	1200	2200	2200	1200	1750	2200
MM									
Наибольший размер									
загружаемого ма-	60	100	100	150	250	300	40-80	70-	110
териала, мм								100	
Размер выходной	12-35	15-40	10-25	20-50	15-30	30-60	3-15	5-15	5-20
щели, мм									
Частота вращения	5,8	5,4	4,3	4,3	3,7	3,7	4,3	4,1	3,7
эксцентриковой									
втулки, c <sup>-1</sup>									
Мощность электро-	30	55	75	75	250	250	70	160	220-
двигателя, кВт									250
Масса (без элек-	5	12,5	24	24	98	98	24,7	46,8	82,1
трооборудования), т									

Конструктивное различие дробилок КСД и КМД заключается в форме камеры дробления (рис. 1.10). Дробилки КМД принимают меньшие по размеру куски (B' < B) и при одинаковом размере выходной щели b выдают более мелкий продукт, чем дробилки КСД.

В валковых дробилках материал раздавливают между валками, вращающимися навстречу друг другу. В зависимости от вида дробимого материала и формы рабочей поверхности валков степень измельчения і колеблется от 4 до 12 и более. Рабочая поверхность валков может быть гладкой, рифлёной, ребристой и зубчатой. Сочетание дробящих поверхностей может быть различным, например, оба валка могут иметь гладкую поверхность или один гладкую, другой – ребристую и т.д.

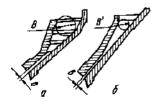


Рис. 1.10. Камеры дробления конусных дробилок:

а - среднего дробления; б - мелкого дробления

Рифленые и зубчатые валки захватывают при дроблении более крупные куски материала, чем гладкие. Для нормальной работы дробилок необходимо иметь оптимальное соотношение между диаметром валка D и диаметром куска d поступающего материала. Это соотношение D/d для гладких валков составляет 17-20, для рифлёных и зубчатых 2-6. Например, при поступлении в дробилку кусков диаметром d = 30 + 50 мм диаметр гладких валков D должен быть не менее 600-1000 мм. Стабильная работа валковых дробилок при их наибольшей производительности во многом зависит от равномерности и непрерывности подачи материала по всей длине валков, а не в виде струи в олном месте.

Для дробления пластичных материалов (глин, каолинов) с влажностью не более 24 % применяют валковые дробилки с зубчатыми вальцами. Степень измельчения у зубчатых вальцов составляет 8-10. Конструктивно валки сделаны так, что зубцы одного валка проходят в промежутках между зубцами другого, а число оборотов одного из них примерно в 6 раз больше другого. Это позволяет разрывать глину на куски и выбрасывать в щель между валками.

Для предохранения от поломок при попадании недробимых материалов между валками конструкция подшипников предусматривает отход валка (или оба вместе). При этом увеличивается зазор между валками и недробимый предмет проходит, а пружины возвращают валки в исходное положение.

В дробилках типа СМ-165А на одной раме смонтированы щёковая дробилка и гладкие вальцы. Такой комбинированный агрегат применяют для дробления плавленого периклаза. Плавленый периклаз в кусках не более 60 мм поступает в щёковую дробилку, расположенную над валками, и дробится до кусков не более 20 мм, а затем полученная фракция 0-20 мм периклаза поступает в валковую, где измельчается ло 0-10 мм.

Молотковые и роторные дробилки применяют для крупного, среднего и мелкого дробления мягких материалов и материалов средней прочности (известняка, гипса, кирпича, шамота и др.). Дробилки этого типа являются агрегатами ударного действия. Молотковые и роторные дробилки просты по конструкции и имеют большую степень измельчения (10-50 и более), что позволяет сократить число стадий дробления.

Роторные дробилки имеют массивный ротор, на котором жёстко закреплены сменные била из износостойкой стали. В молотковых

дробилках дробление происходит с помощью кинетической энергии молотков, шарнирно подвешенных к ротору. Куски материала, подлежащие дроблению, загружают в дробилку сверху. Под действием силы тяжести он падает и попадает под била или молотки быстро вращающегося ротора. В результате удара билом или молотком кусок разрушается, его осколки отбрасываются на футеровку — отбойные плиты и, отражаясь, возвращаются вновь под действие ротора. Так продолжается до тех пор, пока куски материала, достигнув определённой крупности, не выйдут через загрузочную щель. Для эффективного дробления материала скорость ротора должна составлять 20-80 м/с.

По ГОСТ 12376-71 предусмотрен выпуск семи типоразмеров однороторных дробилок среднего и мелкого дробления, различающихся диаметром и длиной ротора (от 500 до 2000 мм), производительностью (от 25 до 500 м $^3$ /ч), размером загружаемого материала (от 150 до 600 мм) и установочной мощностью (от 30 до 400 кВт). Размер выходной щели можно регулировать в широких пределах от 40-100 до 160-400 мм.

Кроме указанных однороторных дробилок, выпускают двухроторные, а в зависимости от назначения они бывают крупного, среднего и мелкого дробления. По числу стадий дробления их подразделяют на одно- и двухстадийное дробление.

Бегуны применяют для мелкого дробления или грубого помола глины, шамота, кварцита, когда наряду с измельчением материала за счёт раздавливания происходит и истирание частиц материала массивными катками, перемещающимися по днищу чаши, на котором находится материал. По конструкции бегуны различают с вращающимся вертикальным валком и неподвижной чашей или с вращающейся чашей и неподвижным вертикальным валком. По способу действия различают бегуны непрерывного и периодического действия. По сравнению с дробилками в общем случае бегуны менее эффективны, но они позволяют обеспечить специальные технологические требования: уплотнение, растирание, обезвоздушивание массы и др.

Дно чаши бегунов выложено из специальных плит с овальными отверстиями, размер которых находится в пределах от 6-30 до 12-40 мм в зависимости от требуемой крупности готового продукта. Зерновой состав продуктов измельчения колеблется в широких пределах. Крупные и средние зёрна на бегунах получаются острогранными, мелкие — окатанными. Частота вращения вертикального вала бегунов составляет 0,3-0,6  $c^{-1}$ , а чаши — 0,9  $c^{-1}$ .

Недостатками помольных бегунов являются их большие габариты, масса, значительный расход электроэнергии и низкая производительность.

*Шаровые мельницы* применяют для тонкого и сверхтонкого помола. Измельчение материала происходит во вращающемся барабане ударом и истиранием частиц материала мелющими телами и друг с другом.

Барабанные мельницы различают между собой по следующим признакам: по характеру измельчающей среды (тел) – шары, стержни, цильпебсы, крупные куски измельчаемого материала, галька; по режиму работы – периодического и непрерывного действия; по способу помола – сухого и мокрого помола; по способу разгрузки и загрузки материалов – с загрузкой и разгрузкой через люк, с загрузкой и выгрузкой через полые цапфы, с периферийной разгрузкой; по геометрической форме корпуса – цилиндрическая и коническая; по отношению длины корпуса к его диаметру – короткие однокамерные и длинные одно- и многокамерные (трубные) мельницы.

Различают открытый и закрытый циклы работы барабанных мельниц. В открытом цикле материал, загруженный в мельницу, находится в ней до тех пор, пока все частицы не измельчатся до заданного размера. При работе в замкнутом цикле материал из мельницы поступает на классификацию (рассев), при которой мелкие частицы отделяются от крупных. Последние вновь возращаются на домол (рис. 1.11).

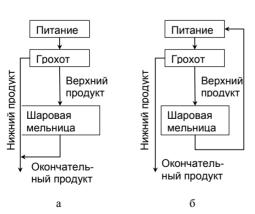


Рис. 1.11. Схемы помола: а - по открытому циклу; б - по замкнутому циклу

Независимо от назначения и устройства мельниц важными мо-

ментами их работы являются движение и работа шаров в них. Характер движения шаров в барабанных мельницах определяется скоростью вращения корпуса, степенью заполнения объёма мельницы шарами и силой трения между шарами и футеровкой.

При малой скорости вращения барабана вся шаровая загрузка за счёт сил трения поворачивается на некоторый угол по направлению вращения. При этом шары непрерывно циркулируют, поднимаясь по круговым траекториям, и скатываются вниз. Такой режим называют каскадным. Измельчение материала происходит раздавливанием и истиранием. Если скорость вращения мельницы увеличить, то возрастут угол поворота и высота подъёма шаров, которые, поднимаясь до определённой точки, отрываются и падают по параболической траектории подобно телу, брошенному под углом к горизонту. Этот режим называют водопадным. Измельчение происходит за счёт удара шаров и частично истиранием. Существует критическое число оборотов п<sub>крит</sub>, при котором шары вращаются вместе с корпусом мельницы. В этом случае число оборотов п<sub>крит</sub> не зависит от размеров и действительной плотности шаров и определяется по формуле

$$n_{\text{KDMT}} = -. \tag{1.6}$$

где D – внутренний диаметр мельницы, м.

Оптимальную угловую скорость барабана  $\omega$ , рад/с, определяют по формуле

где R – радиус мельницы, м.

Некоторые технические характеристики барабанных (шаровых и трубных) мельниц приведены в табл. 1.10.

Наибольшее распространение в огнеупорной промышленности получили шаровые (с самоотсевом) и трубные мельницы. Шаровые однокамерные мельницы непрерывного действия применяют для сухого, а трубные – для сухого и мокрого помолов.

Шаровые мельницы с периферийной разгрузкой применяют для сухого помола шамота. Фракционный состав продуктов помола этих мельниц сильно колеблется и зависит от стабильности загрузки материала, его твёрдости и влажности, от количества, диаметра и ассортимента шаров. Загрузка шарами мельницы составляет 10-12 % от её объёма, а измельчаемым материалом - 15-20 %. Основной недостаток шаровых мельниц с периферийной разгрузкой заключается в малом

содержании в продукте помола фракции < 0,063 мм. Снижение загрузки мельницы шарами и уменьшение числа оборотов значительно снижают производительность шаровых мельниц, которая на огнеупорных заводах при измельчении шамота колеблется от 3 до 15 т/ч.

Таблица 1.10. Характеристика барабанных мельниц

тиолица т.то. парактеристик				,					
	Pa	Работа барабана при диаметре × длине, м							
Показатель	0,9×	1,5×	1,5×	2,0×	2,6×	3,2×	3,2×	4×	4,2×
	×1,8	×1,6	×3,0	×10,5	×13	×8,5	×15	×13,5	×10
		П	Іаровь	ые	•		Тру	бные	
Производительность, т/ч	5,4	6	18	18	26	50	76	120	130
Частота вращения барабана,	39	28	25	20,8	17,6	18,7	16,3	16,2	16,5
мин <sup>-1</sup>									
Мощность главного двига-	22	55	100	500	1000	1250	2000	3200	2000
теля, кВт									
Масса (без электрообору-	5	13	21	97	254	215	357	486	329
дования и мелющих тел), т									
Масса мелющих тел, т	2,3	4,8	10,5	32	80	85	140	226	140
_									

Примечание. Производительность шаровых мельниц указана при крупности готового продукта до 2,5 мм; трубных – при тонкости помола, соответствующей 10 % остатка на сите № 008

Зерновой состав шамота, полученного помолом в шаровой мельнице в условиях работы Часов-Ярского комбината огнеупоров, следующий:

Фракция, мм	10	5-10	3-5	2-3	0,5-2	0,088-0,5	<0,088
Содержание фракций, %:							
до помола	17,9	22,0	18,1	20,0	23,8	13,2	3,0
после помола	-	2,0	5,8	2,0	47,7	39,5	3,0

В процессе работы наблюдается намол железа к материалу вследствие истирания шаров.

Мельницы непрерывного действия с торцовой разгрузкой в огнеупорной промышленности применяют для тонкого помола материала. Продукты помола разгружают через пустотелую цапфу. Движение измельчаемого материала в мельнице происходит вследствие его подпора со стороны загрузки. Если длина барабана мельницы небольшая, то материал не успевает измельчаться и к разгрузочной цапфе вместе с размолотым материалом поступают крупные частицы. С целью получения равномерного по крупности продукта помола применяют его разделение с использованием виброгрохота или воздушного классификатора. Крупная фракция при этом возвращается на домол. В

многокамерных трубных мельницах этот недостаток устраняют путём разделения длинного барабана на ряд отдельных камер. В каждую из камер загружают мелющие тела, размер и форма которых соответствуют размерам измельчаемых частиц. В первой камере находятся самые крупные шары. Измельчённый материал из этой камеры через щели перегородки поступает во вторую, где используются более мелкие шары. В последней камере чаще всего применяют тела цилиндрической формы – цильпебс.

Ниже приведена ориентировочная загрузка мелющими телами трёхкамерной мельницы длиной 13 и диаметром 2,2 м для помола смеси периклазового порошка и хромита.

Первая камера, общая масса шаров 13 т, ассо	ртимен	т шаро	в:		
диаметр шара, мм	100	90	80	70	60
масса шаров данного диаметра, т	2,5	4,0	2,5	2,5	1,5
Вторая камера, общая масса шаров 12 т, ассо	ртимен	т шаро	в:		
диаметр шара, мм	70	60	50	40	30
масса шаров данного диаметра, т	2,0	3,5	3,0	2,5	1,0
Третья камера, общая масса цильпебсов 21 т.					

Большая длина мельницы обеспечивает более длительное время пребывания материала в мельнице, что позволяет получить тонкомолотый продукт (8-10 % остатка на сите № 008). Зерновой состав продуктов помола в трубной мельнице регулируют изменением количества подаваемого в мельницу материала, величины его кусков и состава мелющих тел. В зависимости от этих факторов производительность трубных мельниц на огнеупорных заводах колеблется от 1 до  $6.8\,\mathrm{T/v}$ .

# 1.3.2.2 Основы автоматизации помола в трубчатых мельницах

Система автоматизации размола предназначена для получения помольным агрегатом наибольшей его производительности при наименьших затратах. Равномерная загрузка мельниц, как по объёму, так и по массе, обеспечивает стабильность зернового состава. О режиме работы мельницы судят или по величине мощности, потребляемой электродвигателем, или по уровню и частоте шума, возникающего при её работе, так как существует определённое соотношение между уровнем загрузки мельницы материалом и уровнем шума. Это соотношение принимают таким, чтобы обеспечить стабильную тонкость

помола на выходе мельницы.

Принципиальная схема автоматической системы регулирования приведена на рис. 1.12. Она состоит из датчика шума (специального микрофона) и электронной системы управления. Весовое соотношение основного компонента и добавок поддерживается постоянным при изменении уровня загрузки мельницы. По мере изменения задания дозатору и соответственно его производительности сигнал обратной связи, получаемой с индуктивного датчика исполнительного механизма, изменяется так, чтобы сбалансировать работу регуляторов. Изменение задания другим дозаторам осуществляется элементов внутренней синхронизации.

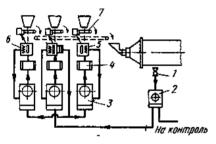


Рис. 1.12. Принципиальная схема автоматической системы регулирования трубной мельницы:

1 - микрофон; 2 - усилитель; 3 - электронно-регулирующие блоки; 4 - командоаппарат; 5 - задатчик питателя; 6 - индуктивный датчик; 7 - дозатор

Автоматическое питание пропорционально потребляемой мощности применяют в мельницах с периферийной разгрузкой.

Быстроходные мельницы ударного действия — измельчение материала в них происходит под действием ударов вращающихся бил со скоростью 30-80 м/с, повторным соударением частиц с отражательными элементами, а также между собой. Различают мельницы: шахтные, аэробильные и дезинтеграторы. Некоторые технические данные приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11. Характеристика мельниц ударного действия

таолица т.тт. характеристика							-		торы
Показатель					биль	ные			
	с шарнирными			сж	есткоз	акреп	лённы	ІМИ	
	билами			билами					
Диаметр ротора, мм	800	1000	1300	1500	855	1045	440	1000	1335
Окружная скорость бил, м/с	40	50	50	57	80	78	23	37	47
Мощность двигателя, кВт	30	45	125	250	50	90	4,3	18,3	28
Производительность, т/ч	2-3	3-5	9-12	12-18	2,5	5,0	2,0	6,0	10,0

Быстроходные мельницы ударного действия шахтного типа измельчают материал ударами вращающихся рабочих органов — бил по частицам материала, повторных ударов частиц о корпус и между собой. Различают ударные мельницы с шарнирными билами (молотками) и с жёстко закреплёнными билами.

Наибольшее применение ударные мельницы получили при измельчении пород мягких и средней твёрдости до крупности, оцениваемой остатком на сите № 088, в 25-50 %. В отличие от шаровых мельниц они дают размолотый продукт с более однородным фракционным составом.

Шахтные мельницы работают совместно с оборудованием, в котором поток газа используют для транспортирования и классификации материала. Готовые фракции потоком газа (воздуха) из шахты транспортируются в осадительные устройства, а крупные частицы вновь возвращаются в мельницу для доизмельчения. Тонкость помола в шахтных мельницах регулируют изменением скорости воздушного потока с помощью специальных шиберов в верхней части воздушного сепаратора. Чем меньше скорость воздушного потока, тем меньше размеры уносимых частиц материала и производительность мельницы.

Шахтные и аэробильные мельницы имеют практически одинаковую конструкцию. Различие заключается в температуре газовоздушного потока. В шахтных мельницах он, как правило, выше и составляет 400-700 °C.

Дезинтеграторы предназначены для помола сухих материалов небольшой твёрдости (глины, каменного угля, мела и т.д.). В среднем расход электроэнергии на 1 т молотой глины в них составляет примерно 3-5 кВт·ч. В дезинтеграторах одновременно с дроблением происходит хорошее перемешивание всех измельчаемых материалов, а степень измельчения і доходит до 40. Степень измельчения в дезинтеграторе зависит от числа корзин с билами: чем больше корзин, тем тоньше помол. Так как окружная скорость корзин дезинтегратора достигает 28 м/с (табл. 1.11), во избежание возникновения неуравновешенных центробежных сил корзины дезинтегратора перед установкой тщательно балансируют.

К недостаткам дезинтегратора следует отнести быстрый износ пальцев. Перед дезинтеграторами следует устанавливать магнитные уловители металла, так как попадание его в мельницу вызывает поломку пальцев и последующую разбалансировку дезинтегратора.

При помоле глины с влажностью 9-14% зерновой состав про-

дуктов помола следующий (на входе куски < 63 мм):

Фракция, мм 5-3 3-2 2-1 1-0,5 0,5-0 Массовая доля, % 0,5-12 0,2-5,6 7,8-14,6 15,5-16,4 55,8-72,5

Для уменьшения пылевыделения в кожухе дезинтегратора создают разрежение.

Вибрационные мельницы применяют для тонкого и сверхтонкого (1-10 мкм) помола материалов. Барабан мельницы примерно на 80 % заполняют мелющими телами. Принцип работы вибромельниц заключается в том, что измельчаемый материал и мелющие тела получают колебательные движения с ускорением, превосходящие ускорения свободного падения в 5-10 раз. Движение мелющих тел происходит без подбрасывания по замкнутым эллипсообразным траекториям.

В зависимости от траектории колебательных движений, сообщаемых барабану мельницы, бывают инерционные и гирационные вибромельницы. У первых траектория движения является эллипсом, у вторых — окружностью. Частота колебаний вибрационных мельниц обычно находится в пределах 25-50 в 1 с, а амплитуда составляет 2-4 мм. Возбудителями колебаний служат эксцентрик, коленчатый вал или электромагнит.

Производительность вибромельниц в основном зависит от амплитуды колебаний и их частоты, формы, размера и материала мелющих тел, степени заполнения барабана мельницы исходным материалом и мелющими телами. Некоторые технические данные вибромельниц приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12. Характеристика вибромельниц

Показатель	M-200-1,5	M-230	M-400-1,5	M-1000-1
	CM-515			
Объём барабана, л	200	230	400	1000
Амплитуда колебаний, мм	3	4	4	3
Масса мелющих тел, кг				
стальных	740	850	1480	3800
фарфоровых	240	1	480	ı
Мощность двигателя, кВт	14	28	40	160
Частота колебаний в минуту	1500	1500	1500	1500
Масса мельницы без мелющих тел, кг	700	1600	1880	4900

Вибрационные мельницы бывают периодического и непрерывного действия, по мокрому и сухому способам помола. При непре-

рывном действии вибромельницы применяют в замкнутом цикле с классификатором. Транспорт готового продукта из мельницы осуществляют воздушным потоком, создаваемым вентилятором. Крупный недостаток вибромельниц — малая производительность, которая резко падает с уменьшением конечной крупности размалываемого материала, вследствие чего возрастают потери энергии на трение, которая выделяется в виде тепла.

Струйные мельницы применяют для размола материалов до размера частиц < 1 мкм. Принцип их действия основан на соударении быстродвижущихся частиц материала с большой скоростью (до 500 м/с) навстречу друг другу. Разгоняют измельчаемые частицы струей энергоносителя (сжатого воздуха, продуктов сгорания, пара) в соплах струйной мельницы. Материал и энергоноситель из сопла попадают в размольную камеру, в которой частицы, обладающие большой кинетической энергией, соударяясь, измельчаются. Измельчённый материал выносится энергоносителем в классификатор, а затем оседает в циклоне, а газовый поток направляют в фильтры для санитарной очистки. Струйные мельницы применяют в тех случаях, когда по условиям технологии в готовом продукте недопустимо наличие примесей от помола мелющих тел. В России работают мельницы производительностью до 5 т/ч.

### 1.3.2.3 Интенсификация работы помольного оборудования

Процесс измельчения дробимых материалов можно активизировать, используя эффект адсорбционного понижения прочности, установленный П. А. Ребиндером. Механизм его действия заключается в том, что под действием внешней нагрузки в поверхностных слоях материала возникает зона повышенной трещиноватости. Мельчайшие трещины на поверхности материала можно рассматривать как клиновидные щели, в которые проникает поверхностно-активное вещество (ПАВ). Органические вещества с низкой поверхностной энергией, эффективно смачивая поверхность измельчаемого материала и создавая на ней адсорбционные прослойки, оказывают активное расклинивающее действие в наиболее узких участках щелей, если они доступны для ПАВ мономолекулярных размерностей. После снятия внешних усилий происходит затруднение или, во всяком случае, замедление схлапывания зародышевых участков микрощелей под влиянием адсорбционных слоёв. Усилению эффекта понижения

твёрдости тел способствует наибольшая разность полярностей на поверхности раздела материал ПАВ, обусловленная отрицательным зарядом на поверхности оксидных материалов и полярным строением молекул ПАВ, а также видом концевого радикала в молекуле ПАВ.

Существует ряд веществ, интенсифицирующих работу помольного оборудования сухого и мокрого помола. Введение ПАВ непосредственно в мельницу в тонкодисперсном виде является наиболее рациональным. Количество вводимого ПАВ зависит от его химической природы, свойств измельчаемого материала, места и способа подачи. К ПАВ относятся лигносульфонат технический (ЛСТ), жирные кислоты и их соли (мыла), некоторые кремнеорганические жидкости типа ГКЖ, сахара, нафталинсульфонаты, винилацетаты и другие соединения.

При помоле вносят 0,01-0,4 % ПАВ на сухую массу. Например, введение 0,01-0,03 % смеси триэнтаноламина и ЛСТ повышает эффективность помола цементного клинкера на 10-20 % и снижает затраты на помол.

Адсорбционные эффекты специфичны и зависят от минерального состава горной породы. Для каждого минерала существуют наиболее эффективные ПАВ.

Например, при помоле кварца эффективны  $AlC1_3$ , NaC1,  $MgC1_2$  и нафтеновое мыло, при помоле карбонатных пород (известняка, доломитов) - щелочные электролиты, глинистых пород - хлористый натрий.

Поверхностно-активные вещества способствуют также улучшению аспирации, которое проявляется в повышении точности разделения молотого материала в сепараторах.

## 1.3.2.4 Кинетика измельчения и размолоспособность

Под кинетикой измельчения понимают закономерности протекания процесса во времени. Установлено, что скорость измельчения пропорциональна количеству недоизмельченного крупного продукта, находящегося в данный момент в мельнице. Если содержание частиц крупного класса на некотором сите обозначить через R, то можно записать

$$dR/dt = -kR, (1.8)$$

где t – время; k – константа, зависящая от свойств материала и условий измельчения. Знак минус показывает, что при увеличении времени

помола количество крупных частиц в измельчаемом материале уменьшается.

Наблюдения показывают, что сопротивление материала размолу в процессе измельчения непрерывно меняется. Первоначально процесс разрушения материала идет по ослабленным местам, всегда имеющим место в реальных твёрдых телах вследствие неоднородностей их структуры. По мере исчерпывания дефектов структуры скорость измельчения падает. Снижение эффективности удара мелющих тел на конечных стадиях измельчения из-за налипания на их поверхность тонко измельчённых частичек материала вызывает уменьшение скорости измельчения. Введением ПАВ можно снизить или исключить полностью налипание молотого материала на шары.

Для практических целей кинетику измельчения удобно характеризовать коэффициентом размолоспособности материала M, представляющим собой отношение удельной производительности мельницы по исследуемому материалу  $Q_{\scriptscriptstyle M}$  к удельной производительности по материалу, принятому за эталон  $Q_{\scriptscriptstyle 3}$ :

$$M = Q_M/Q_{\mathcal{I}}, \tag{1.9}$$

На основании экспериментальных данных установлена шкала, по которой эталонным измерителем размолоспособности материалов принят цементный клинкер из вращающихся печей:

	$Q_{\scriptscriptstyle M}$ , т/(к $\mathrm{B}\mathrm{T}$ ·ч)	M
Клинкеры вращающихся печей:		
средней размалываемости	0,04	1,0
повышенной размалываемости	-	1,1
пониженной размалываемости	-	0,8-0,9
Песок кварцевый	-	0,6-0,7
Глина сухая	-	1,5-2,0
Известь	-	1,64
Каменный уголь	-	0,7-1,2
Семилукский шамот:	-	
доменный	0,03	0,75
ковшовый	0,03	0,76
рядовой	0,031	0,77
Аркалыкский шамот:	-	
высокоглинозёмистый	0,016	0,4
основной	0,021	0,54
Боровический шамот вращающихся печей:	-	
ковшовый	0,023	0,57
рядовой	0,026	0,66

Часов-Ярский шамот:	-	
ковшовый	0,031	0,76
рядовой	0,033	0,83
Богдановический рядовой шамот	0,033	0,83
Суворовский рядовой шамот	0,035	0,89
Кварцит билимбаевский	0,04	1,01
Периклазовый порошок вращающихся печей	0,043	1,07
Периклазовый порошок шахтных печей	0,049	1,22
Известняк	-	1,00

Удельную производительность мельницы  $Q_{M}$  по исследуемому материалу рассчитывают по формуле

$$Q_{\scriptscriptstyle M} = P/(V\tau) , \qquad (1.10)$$

где P – масса измельчаемого материала, т;  $\tau$  – продолжительность помола, ч; V – объём мельницы, м<sup>3</sup>.

Коэффициенты размолоспособности позволяют определить производительность машин при помоле различных материалов. Например, при помоле известняка шаровая мельница имеет производительность 15 т/ч. Эта же мельница при помоле извести будет иметь производительность  $(15\cdot1,63)/1,00=24,6$  т/ч, где 1,64 и 1,00- коэффициенты размолоспособности извести и известняка.

### 1.3.3. Классификация порошкообразных материалов

## 1.3.3.1 Основные определения

Разделение порошкообразных материалов на классы по крупности кусков или зёрен называют классификацией, а одним из способов её является грохочение. Машины и устройства, на которых производится грохочение, называют *грохотами*.

Поверхности с отверстиями определённых размеров, на которых происходит разделение зёрен, называют ситами. Под размером отверстия сита понимают максимальный промежуток в свету между противоположными сторонами отверстия: для круглых – диаметр отверстия, квадратных – сторона квадрата, прямоугольных – меньшая сторона прямоугольника, щелевидных – ширина щели и т.п.

При классификации порошка зёрна меньших размеров, чем отверстия, проходят через них и образуют нижний, мелкий, или подрешеточный, продукт. Не прошедшие сквозь сито зёрна больших размеров, чем отверстия, образуют верхний, крупный, или надрешеточ-

ный, продукт.

Числовые значения размеров отверстий сит, ограничивающие крупность части материала, называют пределами: меньшее значение – нижний предел, большее значение – верхний предел.

Часть материала, состоящая из зёрен, крупность которых лежит в заданных пределах, называется классом. Например, исходную смесь зёрен крупностью от 0 до 100 мм можно разделить на следующие классы: от < 100 до > 40; от < 40 до > 20; от < 20 до > 10; от < 10 до 0 мм. Знак перед верхним пределом крупности означает, что в данном классе не содержится зерен крупнее этого предела, а знак > перед нижним пределом указывает, что все зёрна, содержащиеся в данном классе, крупнее нижнего предела.

В огнеупорной промышленности классы крупности принято называть фракциями, например фракции 20-40 мм, 3-0,5 мм.

### 1.3.3.2 Зерновой состав и способы его определения

Продукты дробления и помола содержат куски и зёрна различных размеров. Крупность материала, оценённая по содержанию в нём узких классов по всему интервалу крупности, называют его зерновым или гранулометрическим составом.

Гранулометрический состав определяют ситовым, седиментационным, микроскопическим и другими методами. Наибольшее распространение получил ситовой анализ.

Ситовой анализ осуществляют ситами с отверстиями различной величины, используя специальное устройство, работающее по принципу вращательного движения с частотой вращения  $300\pm15~\text{мин}^{-1}$  при одновременном встряхивании с частотой  $180\pm10~\text{мин}^{-1}$ . Время рассева пробы составляет 30 мин, если применяют сита с сетками № 008 и менее. Сита должны быть круглыми с высотой обечайки 40 мм.

Сухие и чистые сита устанавливают одно над другим в такой последовательности, чтобы наверху была сетка с крупными отвертиями, а внизу — с самыми мелкими; набор сит снизу заканчивается обечайкой со сплошным дном. После рассева каждую фракцию порошка, находящуюся на сетке, высыпают из сит, начиная с сита с наибольшими размерами. Фракцию, высыпанную на бумагу, взвешивают с точностью до 0,01 г. Сумма всех фракций должна составлять не менее 99 % массы всей пробы. Относительное содержание каждой из фракций вычисляют с точностью до 0,1 %.

Существенным недостатком этого метода является то, что минимальный размер отверстия в сетках составляет 40 мкм, т.е. очень мелкие порошки не поддаются анализу. Кроме того, форма частиц может внести искажения в результаты ситового анализа. Например, плоские частицы могут задерживаться на сетке с размером ячейки больше их поперечника, а вытянутые иглообразные частицы проходят через сито с отверстиями меньше их длины.

Микроскопический анализ проводят для определения размеров частиц от 1 до 100 мкм. Приготовленный препарат порошка рассматривают в оптическом микроскопе. В его тубус устанавливают окуляр-микрометр (окуляр с нанесенной на нем шкалой), с помощью которого определяют размеры отдельных частиц порошка (общее количество должно быть > 625), а затем подсчитывают процентное содержание частиц каждой фракции.

Для анализа частиц размером < 1 мкм применяют электронные микроскопы.

Седиментационный анализ основан на разделении частиц по размерам при их оседании в жидкости. Применяя закон Стокса (скорость оседания частиц в вязкой среде под действием силы тяжести зависит от размера частиц и вязкости среды), седиментационный метод позволяет определить гранулометрический состав порошка с размером частиц 0,5-40 мкм. Если частицы крупнее, начинает проявляться влияние сил инерции среды, а частицы < 0,5 мкм оседают очень медленно. Массу осадка через определённое время взвешивают или оценивают на основании изменения оптических характеристик среды (лазерный или фотоседиментационный анализ).

Зерновой состав представляют либо в виде таблиц (табл. 1.13), либо графически в виде суммарной кривой или кривой распределения (рис. 1.13).

Таблица 1.13. Результаты ситового анализа
---

Фракции,	Средний раз-	Macca,	Массовая доля,	Суммарный выход	
MM	мер фракций,	КΓ	%	верхнего продукта,	
	MM			%	
7,0-4,0	5,5	3,6	30	30	
4,0-2,0	3,0	3,6	30	60	
2,0-1,0	1,5	2,4	20	80	
1,0-0,5	0,75	1,2	10	90	
5,0-0,0	0,025	1,2	10	100	
Итого	-	12	100	-	

Графическое изображение зернового состава порошкообразного материала называется характеристикой крупности. Эту характеристику обычно строят по суммарным выходам классов крупности в прямоугольной системе координат. При построении графика по горизонтальной оси слева направо откладывают крупность классов в миллиметрах, а по вертикальной оси снизу вверх – суммарные выходы классов по верхнему или нижнему продукту в процентах.

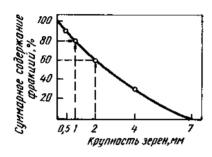


Рис. 1.13. Характеристика крупности продукта, построенная по данным ситового анализа (табл. 1.13)

Откладывая в нарастающем порядке выходы отдельных фракций, получают точки, соединяемые плавной кривой, которая и является характеристикой крупности, или помольной характеристикой. По этой кривой можно определить содержание отдельной фракции, снимая показания выходов по точкам пересечения её с вертикальными линиями, проведёнными через значения пределов фракции. Например, массовая доля фракции 2-1 мм, как это следует из рис. 1.13, составит 80-60=20%.

Однако, часто величину зёрен характеризуют не интервалом, а средними размерами фракций, которые вычисляют различно; при этом результаты получаются неодинаковыми. Если наибольший условный диаметр зерна обозначить через D, меньший – через d, а отношение D/d-i, то значения среднего размера зёрен данной фракции будет: среднеарифметического

среднегармонического

(1.13)

Они будут различаться между собой тем значительнее, чем больше i.

На практике часто применяют среднеарифметический по весу частиц (средневзвешенный) диаметр, вычисляемый по формуле

(1.14)

или в развернутом виде \_\_\_\_\_\_\_\_ (1.15)

где n — частные остатки на ситах, %;  $d_i$  — диаметр, принимаемый за средний для данной фракции, мм.

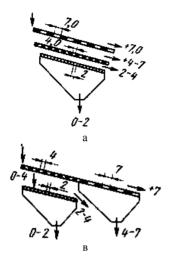
### 1.3.3.3 Основные методы классификации (рассева) материалов

Существуют три вида классификации материалов:

- 1) Грохочение механическая классификация на ситах. Через отверстия рабочей поверхности грохота проходят зёрна меньше определённого размера, а остальные удерживаются на поверхности и удаляются с неё;
- 2) Гидравлическая классификация разделение смеси на фракции зёрен, обладающих одинаковой скоростью падения в воде;
- 3) Воздушная сепарация разделение смеси на фракции зёрен, обладающих одинаковой скоростью падения / витания в воздухе.

При классификации на каждом сите получают два продукта — верхний, не прошедший через сито, и нижний. При рассеве порошков через n сит количество фракций равно n+1. Для выделения зёрен более двух фракций из общей массы материала используют три основные схемы рассева: с последовательным выделением фракций от крупных  $\kappa$  мелким, то же, от мелких  $\kappa$  крупным и комбинированный.

Рассев от крупного к мелкому (рис. 1.14, а) производится через расположенные друг над другом сита, размеры отверстий которых уменьшаются от верхнего сита к нижнему. При этом качество рассева выше вследствие отсева в первую очередь наиболее крупных кусков. Как недостатки следует отметить сложность ремонта и смены сит (кроме верхнего), большую высоту помещения и неудобный отвод готового продукта.



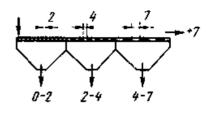


Рис. 1.14. Схема рассева: а - от крупного к мелкому; б - от мелкого к крупному; в - комбинированный

Рассев от мелкого к крупному (рис. 1.14, б) производится через расположенные в одной плоскости сита, размеры отверстий которых увеличиваются от каждого предыдущего сита к последующему. Такое грохочение позволяет наблюдать за ситами, производить их быстрый ремонт и смену; иметь небольшую высоту грохота и помещения для него и относительно просто распределять отдельные фракции по бункерам. Применение этой схемы разделения снижает чёткость разделения материала по фракциям, так как мелкие отверстия часто перекрываются крупными кусками, наблюдаются перегрузка и повышенный износ мелких сит, значительная длина грохота.

Комбинированное грохочение (рис. 1.14, в) позволяет частично освободиться от недостатков первых двух способов, но при этом усложняется организация производства и управления.

Грохоты различают по форме рабочего органа - просеивающей поверхности, по принципу действия самой машины и по принципу действия ее привода. Примерная классификация грохотов приведена на рис. 1.15.

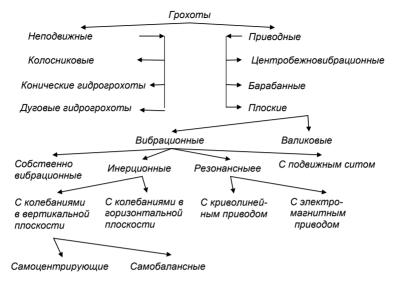


Рис. 1.15. Классификация грохотов

В России все грохоты делят на три типа: лёгкие, средние и тяжёлые. Их обозначают буквами и цифрами. Буква  $\Gamma$  обозначает грохот,  $\Pi$  — инерционный,  $\Pi$  — самобалансовый,  $\Pi$  — резонансный,  $\Pi$  — лёгкого типа,  $\Pi$  — среднего типа,  $\Pi$  — тяжёлого типа. Первая цифра за буквами указывает на ширину грохота в миллиметрах (1 — 750; 2 — 1000; 3 — 1250; 4 — 1500; 5 — 1650; 6 — 2000; 7 — 2500 и 8 — 3000), а вторая цифра обозначает число сит, например  $\Pi$  —  $\Pi$ 

Все грохоты подразделяют на две группы: неподвижные и приводные. Из приводных грохотов самую важную подгруппу представляют плоские вибрационные, отличающиеся от других типов тем, что имеют плоские прямоугольные рабочие поверхности, совершающие принудительные циклические колебания (вибрации) относительно оси в пространстве. Просеивающая поверхность вибрационных грохотов описывает круговые траектории в вертикальной плоскости, кроме подгруппы инерционных грохотов, в которых колебания совершаются в горизонтальной плоскости.

Собственно вибрационным, или эксцентриковым, грохотам колебания сообщаются эксцентриковым валом, ось которого сохраняет в

пространстве постоянное положение. Вал устанавливают на четырёх подшипниках: двух в коробке и двух на неподвижной раме грохота.

Инерционные грохоты с колебаниями в горизонтальной плоскости имеют слабо наклонную рабочую поверхность в сторону разгрузки. Колебания в них создают дебалансными вибраторами, расположенными под ситами.

Рабочим элементом плоских грохотов является сито. Важнейшей характеристикой рабочих поверхностей является живое сечение — суммарная площадь всех отверстий сита. Показателем этой характеристики служит отношение площади живого сечения ко всей полезной площади сита, выраженное в процентах.

Отверстия рабочих поверхностей могут быть квадратными, прямоугольными (продолговатыми), щелевидными и круглыми. Сита изготовляют из металлов (чёрных и цветных) и неметаллов (резины, пластиков и т.п.). Живое сечение сита в большой мере зависит от толщины проволоки. Диаметр проволоки при изготовлении сит выбирают в зависимости от размеров отверстий сит.

Эффективность грохочения и производительность грохотов зависят от ряда факторов: физических свойств исходного материала, характера движения и параметров сит, производственных условий работы. Качество просеивания зависит от состава исходного материала, формы зёрен и влажности материала, наличия глинистых примесей, скорости прохождения материала через сито, формы и толщины сита.

Форма зёрен в значительной степени определяется кристаллической структурой минералов, например, глинистые минералы обычно имеют форму пластинок. Пластинчатые зёрна просеиваются труднее, так как они «выталкиваются» в верхние слои материала, проходящего по полотну сита. Наличие влаги в исходном материале ухудшает процесс разделения на грохотах. Особенно резко это наблюдается при рассеве мелких материалов. При большой влажности материала отверстия грохота залипают.

Процесс грохочения оценивают двумя показателями: производительностью Q — количеством поступающего на сито материала в единицу времени, и эффективностью грохочения  $\mathcal{G}$  — отношением массы материала, прошедшей через сито, к массе материала данной крупности, содержащейся в исходном материале:

$$\Im = (C-d) \cdot 100/C,$$
 (1.16)

где C – массовая доля зёрен нижнего класса в исходном материале, %;

d – то же, не прошедших через сито, %.

При рассеве материалов на ситах на крупность нижнего продукта влияют угол наклона сита и его толщина. Чем больше угол наклона и толщина сита, тем меньшего размера зёрна пройдут в подрешёточный продукт (рис. 1.16).

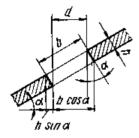


Рис. 1.16. Влияние наклона и толщины сита на размер проходящего зерна

Для свободного прохода частицы необходимо, чтобы диаметр её был не более

$$d = b \cdot \cos \alpha - h \cdot \sin \alpha, \tag{1.17}$$

где b – величина отверстия сита; h – толщина сита;  $\alpha$  – угол наклона сита.

Наклон сит в продольном направлении колеблется от 0 до 30 ° для вибрационных и от 30 до 45 ° для неподвижных колосниковых грохотов. С увеличением угла наклона сита возрастает скорость движения материала по нему, а, следовательно, и производительность. Но с увеличением скорости движения сокращается время пребывания материала на грохоте и возрастает длина пути, проходимого зёрнами без соприкосновения с ситом, что понижает эффективность рассева. Поэтому угол наклона грохота выбирают в зависимости от требуемой производительности и эффективности грохочения. Обычно вибрационные грохоты устанавливают под углом 15-18 °.

Направление вращения вала инерционных грохотов, как правило, совпадает с направлением движения материала.

Для подвижных грохотов амплитуда колебаний и частота вращения вала являются основными показателями, определяющими производительность грохота. Амплитуда для различных грохотов находится в пределах 0,5-12 мм, а скорость вращения вала – 500-1500 мин<sup>-1</sup>. Чем больше амплитуда колебаний и число оборотов вала, тем выше скорость движения материала по ситу и его производительность,

но ниже эффективность рассева из-за уменьшения времени пребывания материала на сите. В связи с этим грохоты с большой амплитудой колебаний имеют пониженное число оборотов вала, и, наоборот, грохоты с малой амплитудой колебаний имеют более высокие скорости вращения. Первые рекомендуется применять для грохочения крупнокусковых материалов, а вторые — мелкокусковых на ситах с отверстиями до 20 мм.

Эффективность грохочения зависит также от равномерности подачи материала на грохот во времени и распределения его по всей ширине и поверхности сита; равномерности натяжения сита; правильности регулировки грохота.

В практике вызывает затруднение рассев молотой глины с влажностью 10-12 %. Влажная глина на ситах с ячейками менее  $2\times2$  мм не просеивается. В этом случае сита подогревают до 120-150 °C, пропуская через проволочное сито электрический ток силой 800-1000 А при напряжении 6-9 В.

Эффективность разделения на ситах < 0,5 мм сильно снижается. В этом случае рекомендуют применять воздушные сепараторы. В огнеупорной промышленности способ воздушной сепарации пока не получил широкого применения.

## 1.3.4. Хранение порошков в бункерах.

Особенности хранения порошков тонкого помола

Для хранения сырьевых материалов и порошков служат бункера, представляющие собой железобетонные или металлические ёмкости разной формы, суживающиеся книзу и заканчивающиеся выходным отверстием (рис. 1.17). Наиболее распространённой формой бункера является призма с усечённой пирамидой внизу. В некоторых случаях применяют цилиндрические бункера с усечённым конусом внизу (например, силосы для хранения периклазового порошка).

Технологическое назначение бункеров заключается в задержке потока материала на время, необходимое для протекания технологических операций (охлаждения, вылёживания, сушки и т.п.), и в обеспечении равномерного питания различных машин. Независимо от формы бункера, угол наклона его стен должен быть на  $5-10\ ^\circ$  больше угла естественного откоса материала во избежание зависания порошков и значительного расфракционирования.

Характер истечения порошка из бункера представлен на рис.

1.18. Первоначально выходит столб порошка, расположенный над выпускным отверстием бункера (рис. 1.18, а); постепенно в движение приходят верхние слои порошка, расположенные в центральной части бункера и середине (рис. 1.18, б, в). После образования воронки приходят в движение слои порошка, соприкасающиеся со стенками бункера (рис. 1.18, г) и, наконец, выходят слои порошка, расположенные у стенок в нижней части бункера (рис. 1.18, д, е).

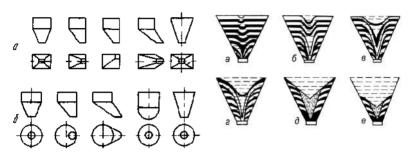


Рис. 1.17. Схемы бункеров: а – прямоугольные; б – цилиндрические

Рис. 1.18. Схемы течения порошка из бункера

При тонком измельчении наряду с уменьшением размеров зёрен значительно увеличивается их суммарная поверхность и, как следствие, возрастает число контактов между зёрнами, играющих решающую роль в дальнейших технологических процессах. От дисперсности частиц зависит их активность к спеканию, растворимость и ряд других свойств.

При хранении в бункерах тонкодисперсных материалов наблюдается явление слёживаемости. Порошок при этом теряет свою текучесть и склонен к зависанию в бункерах. Причинами слеживаемости являются: аутогезия, давление вышележащих слоёв материала, протекание некоторых физико-химических реакций (например, удаление влаги; гидратация при хранении и др.). Чем больше влажность материала, хранимого в бункере, тем выше его склонность к слёживанию, а материалы с влажностью > 15 % хранить в бункерах не рекомендуется.

Выбор формы бункеров зависит от физических свойств материала: угла естественного откоса и угла обрушения. Углом естественного откоса ф называется угол, образуемый поверхностью свободно насыпанной массы материала с горизонтальной плоскостью.

Полезный объём, занимаемый материалом, всегда меньше рас-

чётного и зависит от угла естественного откоса  $\phi$  материала и условий подачи материала в бункер (рис. 1.19). С увеличением угла естественного откоса ( $\phi_2 > \phi_1$ ) заполнение бункера уменьшается. В этом случае для более полного заполнения объёма бункера материал подают в двух и более точках.

Оптимальные размеры выпускных отверстий устанавливают опытным путём в зависимости от физических свойств материала (текучести и способности к зависанию), размеров зёрен и скорости разгрузки. Для предотвращения зависания материала в бункере в сужающейся части устанавливают вертикальную перегородку, покрывают внутренние стенки бункера антифрикционным материалом (например, синтетическим), применяют аэропанели с подачей в них сжатого воздуха, устанавливают электровибраторы с наружной стороны бункера и др.

Выпускное отверстие бункера рассчитывают по формуле

$$a = k(D + 80) tg \phi,$$
 (1.18)

где a — размер стороны квадрата или диаметр, мм; D — размер максимальных кусков, мм;  $\varphi$  — угол естественного откоса материала;  $\kappa$  — опытный коэффициент, равный 2,4-2,6.

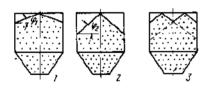


Рис. 1.19. Схемы заполнения бункеров: I — подача материала в одной точке с  $\phi_1$  <  $\phi_2$ ; 2 — то же с  $\phi_1$  >  $\phi_2$ ; 3 — подача материала в двух точках

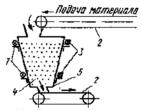


Рис. 1.20. Схема установки уровнемера в бункере: 1 – блоки-источники; 2 – конвейеры; 3 – приёмники излучения; 4 – материал; 5 – бункер

Уровень порошков в бункерах, силосах и других ёмкостях контролируют и регулируют различными уровнемерами. Надёжными в работе являются радиоизотопные уровнемеры, предназначенные для непрерывного бесконтактного измерения не только сыпучих, но и жидких материалов. Следящие радиоизотопные уровнемеры обладают преимуществами перед уровнемерами других типов благодаря высокой точности, а также линейности шкалы во всем диапазоне измерения.

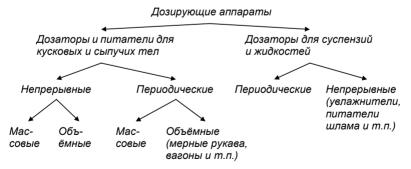
Радиоизотопный уровнемер состоит из блока-источника и приёмника излучения (рис. 1.20). Для контроля уровня материала в бункерах они просвечиваются у-лучами. Расположение источника и приёмника излучения на бункере зависит от конструкции, вместимости и пропускной способности бункера. При заполнении бункера выше допустимого предела перекрывается поток у-лучей на приёмник, который выдаёт сигнал на пусковую аппаратуру двигателя и останавливает подачу материала в бункер. Одновременно выдаётся соответствующий сигнал на пульт оператора.

#### 1.4. Дозирование, смешение и подготовка масс

# 1.4.1. Дозирование материалов. Классификация дозирующих аппаратов

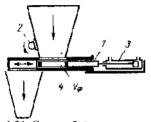
Дозирование отдельных компонентов шихты производят по массе и объёму. От точности дозирования во многом зависит качество продукции. Объёмное дозирование проще по устройству, но точность его работы ниже, чем массовых дозаторов. По режиму работы различают дозаторы циклического и непрерывного действия. Наиболее совершенны автоматические весовые дозаторы, применяемые для дозирования порошкообразных материалов и жидкостей.

Дозаторы классифицируют по методу дозирования, непрерывности и назначению:



Для непрерывного объёмного дозирования порошкообразных материалов применяют тарельчатые, вибрационные, барабанные, качающиеся, винтовые и ленточные питатели.

Для дозирования молотых огнеупорных материалов с постоянным зерновым составом, хорошей текучестью и влажностью не более 4-6% целесообразно использовать автоматические объёмные дозаторы, достоинствами которых являются простота конструкции и высокая надёжность в работе, а недостатком - трудность быстрого изменения нормы отвеса в автоматическом режиме работы линии. Схема объёмного дозатора камерного типа приведена на рис. 1.21.



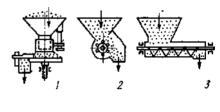


Рис. 1.21. Схема объёмного камерного дозатора: 1 – камеры; 2 – электровибратор; 3 – пневмоцилиндр; 4 – съёмные пластины

Рис. 1.22. Схемы дозаторов: 1 – тарельчатый; 2 – барабанный; 3 – винтовой

Дозатор содержит корпус, внутри которого свободно перемещается камера с фиксированным объёмом V<sub>ф</sub>. На верхней плоскости корпуса дозатора расположено прямоугольное окно для засыпки объёмной камеры; нижняя часть корпуса снабжена аналогичным окном для разгрузки дозатора. Дозирование производится следующим образом. При установке объёмной камеры в исходное положение включается вибратор, обеспечивающий постоянный коэффициент заполнения дозатора. Время работы вибратора составляет 2-5 с в зависимости от текучести материала и нормы отвеса. После остановки вибратора с помощью электромагнитного золотника включается пневмоцилиндр. Объёмная камера быстро перемещается в сторону разгрузочного бункера: происходит дозирование порошкообразного материала. Точность отвешивания этих дозаторов составляет 1,5-2,0 %. Норму отвеса регулируют с помощью съёмных пластин, а точность дозирования – путём оптимального выбора времени работы электровибратора. Основными требованиями для достижения высокой точности объёмного дозирования являются постоянство коэффициента заполнения мерного объёма V<sub>ф</sub> и соблюдение зернового состава порошка. Такие дозаторы установлены на ряде прессов (гидравлических, коленорычажных и т.п.).

Распространённым дозирующим аппаратом непрерывного дей-

ствия является тарельчатый дозатор, применяемый при дозировании порошкообразных материалов крупностью до 20-30 мм. Его производительность колеблется от 1,4 до 14 м $^3$ /ч материала, а точность дозирования составляет  $\pm$  5 %. Дозаторы этого типа имеют крупные недостатки, связанные с расфракционированием порошка и значительным пылеобразованием (рис. 1.22).

Дозаторы барабанного типа применяют при дозировании твёрдых материалов крупностью до 3 мм. Точность дозирования  $\pm$  2 %. Расфракционирования материала в этих дозаторах не происходит.

Для дозирования молотых материалов применяют винтовой (шнековый) дозатор. По конструкции он подобен шнековому транспортёру. Материал внутри желоба перемещается по принципу движения гайки на вращающемся винте. Винтовые дозаторы имеют небольшую производительность и высокую точность дозирования. Недостатками винтовых дозаторов являются сильный абразивный износ материала винта и желоба при подаче абразивных порошков и его залипание при подаче влажных материалов.

На огнеупорных заводах применяют автоматические весовые дозаторы двух типов: порционные для взвешивания отдельных порций материалов и непрерывного действия для взвешивания материалов в потоке, одно- и многокомпонентные. По конструкции все порционные весовые дозаторы имеют характерные узлы одинакового функционального назначения: загрузочное устройство, бункер, рычажную систему, весовой механизм, выпускной механизм и систему управления. Наиболее распространены полуавтоматические порционные дозаторы для порошков типа ДПО-100, ДПО-250 и т.п. Масса одной порции на этих весах 20-250 кг, время взвешивания 40 с (рис. 1.23).

Автоматические весовые дозаторы непрерывного действия включают питатель, подающий материал, измерительное устройство и систему автоматического регулирования. В этой группе дозаторов широко распространены автоматические весовые ленточные дозаторы типа ЛДА (ЛДА-12С, ЛДА-32С; ЛДА-100С, ЛДА-130С) производительностью от 12 до 130 т/ч (рис. 1.24). Дозатор содержит ленточный конвейер с электроприводом. Уравновешенное плечо конвейера опирается на тензорезисторный датчик. Дозатор снабжен лотковым или шиберным вибропитателем. По изображенной на рис. 1.24 схеме работают дозаторы типа 431 ОД, 4312Д и 4195Пр, рассчитанные на нормы отвеса от 50 до 2000 кг с погрешностью дозирования 1,5 % при работе в автоматическом режиме управления.

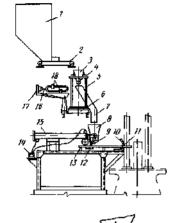


Рис. 1.23. Весовой дозатор ДПО-250: 1 - бункер; 2 - ленточный питатель; 3 - приёмная воронка; 4 - электромагнит; 5 - стойки; 6 - весы; 7 - пересыпное устройство; 8 - засыпная воронка; 9 - поворотное устройство; 10 - упоры; 11, 12 - концевые выключатели; 13 - направляющие; 14 - пневмозолотник; 15 - пневматический подаватель; 16-планка; 17- кронштейн; 18 - груз

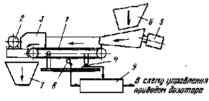


Рис. 1.24. Схема дозирующего устройства конвейерного типа:

1 - ленточный конвейер; 2 - электропривод; 3 - ограждающий кожух; 4 - тензорезисторный датчик; 5 - вибропитатель; 6 - питающий бункер; 7 - разгрузочный бункер; 8 - импульсный датчик скорости ленты; 9 - электронное устройство измерения и регулирования электроприводом дозатора

В зависимости от свойств порошкообразных материалов, зернового состава и других параметров дозаторы выбирают по схеме рис. 1.25.

Жидкие компоненты (вода, раствор ЛСТ, шликер и др.) дозируют объёмными дозаторами. Дозирование жидких компонентов непрерывным способом осуществляют изменением сечения магистрали дросселем, при этом напор необходимо поддерживать постоянным. Для непрерывного дозирования жидкости применяют также насосы-дозаторы с регулируемой подачей (например, автоматический турбинный дозатор).

Надёжность и точность работы дозаторов зависят от состояния весовых механизмов и систем автоматического регулирования. Для безотказной и надёжной работы дозаторов необходимо регулярно

проводить их профилактический осмотр, регулировку и поверку. Поверку осуществляют с помощью образцовых комплектов гирь по утверждённому на предприятии графику.

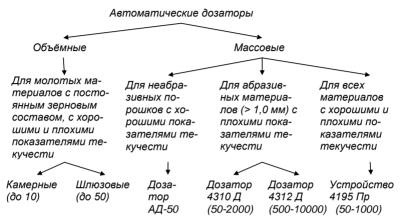


Рис. 1.25. Структурная схема для выбора дозаторов (в скобках указана норма отвеса, кг)

Поверка заключается в установке нулевого положения весовой системы дозатора, испытании под нагрузкой (максимальной, половинной и минимальной) и определении «чувствительности» весового механизма. Чувствительность дозатора должна быть такой, чтобы груз-допуск отклонял стрелку циферблата на одно деление. Весовые дозаторы непрерывного действия проверяют взвешиванием проб материала, отобранных за определенное время работы дозатора в рабочем режиме.

# 1.4.2. Смешение. Общие закономерности смешения масс

Процесс смешения различных материалов должен обеспечить однородность массы по количеству составляющих материалов, зерновому составу и влажности. Смешение зависит от многих параметров и факторов. Скорость и эффективность смешения зависят от формы и размера частиц, общего зернового состава и каждого компонента в отдельности, числа смешиваемых компонентов и их соотношения, плотности смешиваемых компонентов, коэффициента трения, степени

увлажнения и способности к слипанию отдельных частиц, степени измельчения зернового состава в процессе перемешивания. Эффективность смешения характеризуют гомогенностью (однородностью) массы, т.е. степенью равномерности распределения компонентов в объёме полученной смеси. Однородность смеси зависит от системы питания смесителя исходными компонентами шихты, порядка подачи в смеситель твёрдых компонентов и увлажняющей добавки (воды, водного раствора ЛСТ, глинистого шликера и т.п.) и других технологических факторов.

Критериями оценки однородности служат: содержание одного из компонентов, влажность, потери массы при прокаливании, зерновой состав. Контроль процесса смешения ведут по ключевому компоненту – равномерность распределения одного из компонентов в условно принятой двухкомпонентной системе. В основе определения лежат законы математической статистики.

Качество смешивания оценивают коэффициентом неоднородности

где  $\sigma$  - среднеквадратичное отклонение содержания ключевого компонента, определяемое из выражения

где  $C_i$  — массовая доля ключевого компонента в i-той пробе; — среднеарифметическое содержание компонента; n — число взятых проб.

При хорошем смешивании  $V_c$  = 3-4 %, при удовлетворительном  $V_c$  = 6-8 %, при идеальном  $V_c$  = 0.

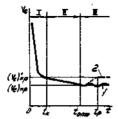
Анализ процесса смешивания показывает, что излишнее время перемешивания не улучшает качество смеси, поскольку происходит доизмельчение составляющих и протекают нежелательные реакции между компонентами смеси. При смешении многокомпонентных смесей вероятность равномерного распределения одного из компонентов с малым содержанием очень низкая. В этом случае рекомендуют многоступенчатое смешивание: компонент, содержащийся в малом количестве, отдельно смешивают с частью основного компонента, а затем полученную смесь — с остальным компонентом. Такой способ смешения применяют при изготовлении многошамотных и

других масс методом совместного помола, при этом совмещают смешивание и тонкое измельчение глины и шамота. Конечная однородность смеси при прочих равных условиях зависит от свойств смешиваемых материалов; чем более тонко они измельчены и меньше разница в их дисперсности и плотности, тем выше однородность полученной смеси.

Однородность готовой смеси в зависимости от времени смешения определяют по величине насыпной плотности материала, свободно насыпанного в сосуд вместимостью 3 л, путём сравнения сформованных в промышленных условиях опытных партий изделий. Однородность смешения в зависимости от продолжительности перемешивания устанавливают также с помощью радиоактивных индикаторов по распределению ключевого компонента смеси, активированного β-радиоактивными изотопами, в качестве которых используют изотопы иттрия, кальция, фосфора, взятых в виде водорастворимых солей YC1<sub>3</sub>, CaC1<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Этим методом установлено оптимальное время смешения хромитового и периклазового порошков, шамотных масс, равное соответственно 150-200 и 250-300 с.

Весь цикл смешения можно условно подразделить на три периода (рис. 1.26). Процессу конвективного смешения соответствует I период, в ходе которого резко снижается коэффициент неоднородности  $V_c$  и наблюдается усреднение объёма смешиваемых компонентов на макроуровне. При дальнейшем смешении происходит процесс усреднения массы на более глубоком уровне, характерном для II периода, который называют диффузионным смешением. На этом процесс смешения, как правило, заканчивают, так как при дальнейшем перемешивании (III период) происходит досмешение.

Высокая однородность готовой смеси ещё не гарантирует получение массы, пригодной для формования. Для стабилизации достигнутого при смешении распределения компонентов в массу вводят временную связку (воду, водные растворы ЛСТ и др.), которые с помощью капиллярных сил, сил адгезии или механического зацепления фиксируют в массе распределение компонентов.



неоднородности в зависимости от времени смешения

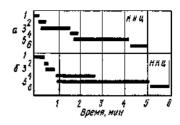


Рис. 1.26. Изменение коэффициента Рис. 1.27. Циклограмма работы смесителей: а - ковшовые изделия, смеситель СП-1000; б - то же, бегуны «Эшверке»: 1 - подача шамота: 2 - полача шликера: 3 - перемешивание: 4 подача глины; 5 - перемешивание; 6 разгрузка; Н - начало нового цикла

Однако введение жидких компонентов в сухую смесь порошков различных фракций вызывает комкование и грануляцию массы, что резко нарушает однородность приготовленной массы. Комкованию подвергаются прежде всего тонкодисперсные фракции смеси, поэтому большое значение имеет последовательность введения различных компонентов в смеситель.

Порядок введения различных фракций порошка и жидких компонентов в смеситель устанавливают циклограммой (рис. 1.27). Как следует из циклограмм, первоначально в работающий смеситель вводят крупную фракцию порошка (операция 1), а затем подают глинистый шликер (операция 2). Процесс смешения продолжают в течение 1 мин (операция 3). В ходе перемешивания крупной фракции с глинистым шликером каждая частичка покрывается плёнкой жидкой фазы. В увлажнённую крупную фракцию порошка вводят тонкомолотую фракцию глины (операция 4) и процесс перемешивания продолжают в течение 2,5 мин (операция 5). В ходе перемешивания происходят равномерное распределение тонкомолотой глины по поверхности крупных фракций порошка и процесс взаимодействия глины с водным шликером, способствующие образованию массы с однородной структурой. При перемешивании вскрываются пластические свойства глины, способствующие созданию прочного контакта между частицами.

В смесителях происходит не только перемешивание, но и обжатие массы, степень которого определяется типом и конструкцией смесителя. Например, в смесительных бегунах масса обрабатывается под давлением до 0,6 МПа и в течение 4 мин перемешивания 100 раз обжимается и 250 раз перелопачивается.

Готовую массу выгружают из смесителя (операция 6) и направляют на формование. Цикл подготовки новой порции массы повторяют. Циклограмма регулирует и управляет работой дозаторов и питателей автоматически. Оператор может изменить длительность отдельных операций, если снижается качество готовой массы. При увеличении длительности отдельных операций возрастает общая продолжительность цикла и, как следствие, снижается производительность смесителя.

При смешении масс могут происходить химические взаимодействия, способствующие дополнительному изменению структуры готовой массы. Например, при смешении динасовых масс кремнезём и гидрат оксида кальция, вводимого в виде известкового молока, реагируют с образованием гидросиликатов кальция, которые, в дальнейшем, влияют на прессование масс и свойство готовых изделий после обжига. Первоначально гидросиликаты кальция образуются в коллоидном виде, и длительное хранение приводит к ухудшению массы, а пористость сырца и готового изделия возрастает.

Периклазовый порошок при смешении взаимодействует с водой, образуя гидраты кальция и магния. Чем ниже температура обжига магнезита, тем интенсивнее происходят процессы гидратации. Гидратация протекает с поверхности порошков. Продуктом взаимодействия являются гидраты оксида кальция  $Ca(OH)_2$  и магния  $Mg(OH)_2$ , получающиеся первоначально в коллоидном состоянии и значительно улучшающие формовочные свойства массы. Длительное хранение готовой массы приводит к кристаллизации гидрата оксида магния в относительно крупные кристаллы брусита. В результате этого формовочные свойства массы ухудшаются. Кроме того, процессы гидратации протекают с увеличением объёма ( $\sim 1,8$  раза), что служит одной из причин появления брака (трещин и посечек) на изделиях в обжиге, а иногда и в процессе сушки, поэтому процесс гидратации проводят до прессования.

В зависимости от физического состояния перемешиваемых материалов и основных способов формования различают: 1) смесители для перемешивания жидких смесей (шликера, водного раствора л.с.т. и др.) – пропеллерные, планетарные, грабельные и др.; 2) смесители для получения пластических масс (керамических, огнеупорных, бетонных

и др.) – лопастные, винтовые и др.; 3) смесители для перемешивания полусухих масс – лопастные, бегунковые, планетарные и другие смесители механического типа.

Способы перемешивания и выбор смесителя определяются целью перемешивания и агрегатным состоянием перемешиваемых материалов. Основным способом подготовки масс в огнеупорной промышленности является полусухой способ смешения.

По принципу действия смесители подразделяют на периодические, когда материал некоторое время перемешивается, а затем выгружается, и непрерывно действующие, в которых процессы загрузки, смешения и выгрузки перемешанной массы происходят одновременно. В смесителях непрерывного действия труднее достигается однородность массы, но производительность их выше, чем периодических.

Смесители периодического действия характеризуются наличием ёмкости, в которую загружается определенная масса шихты. При перемешивании происходят процессы перетирания массы, измельчения, нагревания и т.п. К этому типу относится группа смесительных бегунов тяжелого типа с вращающейся чашей: CM-568, «Эшверке», CM-64 и др., их применяют в основном для подготовки многошамотных масс. Диаметр катков составляет 800-1600 мм, масса 0,8-6 т, ширина 250-450 мм. Бегуны хорошо уплотняют массу, но при этом образуют коржи, которые затем необходимо измельчать. В смесители загружают массу объёмом ~0,7 м<sup>3</sup>. При работе смесителя масса скребками направляется под катки, а вышедшая из-под катков центробежной силой отбрасывается к периферии чаши. Цикл смешения составляет 6-8 мин. В процессе работы важно правильно установить положение скребков, не допуская беспорядочного разбрасывания массы. Бегуны с тяжелыми катками являются громоздкими и тяжелыми, катки быстро изнашиваются.

В смесительных бегунах с неподвижной чашей катки вращаются вокруг оси на шарнирной подвеске (рис. 1.28). Это бегуны легкого типа: СМ-440, «Симпсон», 1A-12A, модели 114 и др. с массой катков от 600 до 1250 кг и вместимостью чаши  $\sim$  0,6 м $^3$ .

Выбор массы катков существенно влияет на качество массы. При смешении в бегунах происходит частичное измельчение, как правило, увеличивается количество тонких фракций. Установить заранее степень доизмельчения при смешении трудно. Готовая масса выгружается через люк в днище чаши.

Одновременное встречное вращение чаши и катков реализовано

в смесителях типа «Эйрих». При сложном движении масса перемешивается и уплотняется. Лёгкие катки смесителя не подвергают массу сильному измельчению. Цикл смешения у этих смесителей достигает 9 мин. Готовая масса выгружается через люк в центре чаши.

Отдельную группу смесителей составляют центробежные бегуны типа 115М и СМ-842, у которых катки свободно вращаются вокруг вертикальной оси. Центробежная сила, развиваемая катком при вращении, обжимает перемешиваемую массу, прижимая её к стенке чаши.

Масса под катки направляется специальными ножами, установленными на вращающемся валу. Смесители 115М и СМ-842 имеют цикл перемешивания 3-4 мин, что в 2-3 раза меньше по сравнению с бегунами «Эшверке», а вместимость замеса  $\sim 0.5~{\rm M}^3$ . При эксплуатации наблюдается снижение качества массы из-за износа скребков и футеровки чаши и налипания массы на внутренние стенки чаши.

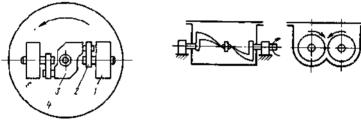


Рис. 1.28. Схемы бегунов с вращаю- Рис. 1.29. Схема смесителя с щимися катками: 1 - каток; 2 - серьга; z-образными лопастями 3 - ведущая траверса; 4 - чаша (стрелкой показано вращение катков)

Для перемешивания карбидкремниевых, смолодоломитовых, периклазоуглеродистых, графитокорундовых и других масс применяют смесители с затообразными валами типа СМ-400, «Анод-4», СМБ-2000 с опрокидывающимся корытообразным корпусом при разгрузке (рис. 1.29). При перемешивании смолосодержащих масс корпус смесителя обогревают паром. Цикл смешения составляет 15-20 мин и более. Смесители этого типа используют для подготовки массы, идущей на изготовление высококачественных изделий.

Для перемешивания порошков различных фракций, например, электротехнического периклаза, применяют смесители небольшой производительности типа ДВХ-1000 вместимостью 2 т (рис. 1.30). Цикл смешения составляет 20 мин. Перемещение осуществляется под

механическим воздействием шнека, имеющего при вращении две степени свободы: вокруг своей оси и по образующей внутренней поверхности конусного бункера.

При работе смесителя в бункере образуются три зоны: нижняя зона A, характеризующаяся наиболее эффективным перемешиванием материала; периферийная зона Б, которая формируется по образующей конусного бункера; центральная зона В – пассивная. При вращении шнека вокруг своей оси происходят рыхление и подъём материала со дна бункера. Однородность смеси определяется временем смешения и частотой вращения шнека. Оптимальная загрузка смесителя составляет 1,4-1,6 т. Готовая масса выгружается через нижнее дозирующее устройство.

Смесители непрерывного действия применяют в огнеупорной промышленности ограниченно, только двухвальные лопастные смесители получили большое распространение для приготовления полусухих и пластичных масс.

Двухвальный лопастной смеситель непрерывного действия (рис. 1.30) имеет корытообразный корпус, закрытый крышкой. В корпусе размещены горизонтальные валы с лопастями, вращающиеся навстречу друг другу через системы электропривода. Лопасти на валу устанавливают так, чтобы получить оптимальное соотношение окружных и осевых скоростей перемещения частиц. Смесители этого типа применяют для приготовления шихты из одного или нескольких компонентов в сухом виде или с увлажнением водой или соответствующей связкой.

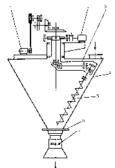


Рис. 1.30. Схема смесителя ДВХ-1000

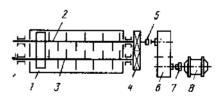


Рис. 1.31. Схема двухвального смесителя: 7 - корпус; 2 - ведущий вал; 3 - ведомый вал; 4 - шестерни; 5 - уравнительная муфта; 6 - редуктор; 7 - муфта; 8 - электродвигатель

Конструктивно смесители лопастного типа выполняют различно: горизонтального и вертикального типа, закрытыми и открытыми, одновальными и двухвальными. Несмотря на простоту конструкции, лёгкость и удобство ухода и обслуживания, они не обеспечивают тщательное и равномерное перемешивание, равномерное увлажнение и уплотнение массы вследствие включения воздуха при перемешивании шихты.

Практикой смешения масс установлены наиболее приемлемые типы аппаратов при производстве различных огнеупоров. В табл. 1.14 указаны рекомендуемые типы смесителей для перемешивания различных огнеупорных масс.

Интенсивные смесители фирмы «Айрих» типа R работают по принципу встречного или поперечных потоков (рис. 1.32). Принцип действия пригоден как для периодического, так и для непрерывного режимов работы.

Таблица 1.14. Области применения основных типов смесителей в произ-

водстве огнеупоров

водетве отпеуноров	П	TT
Массы	Применяемые типы сме-	Предпочтительные
	сителей	типы смесителей
Шамотные с большим со-	Бегуны «Эшверке»	Бегуны СМ-568
держанием тонкой фракции, с	СМ-568, «Витакер»,	
содержанием шамота 80 %	СМ-64, 115М и др.	
(доменные, ковшовые и др.)		
без добавки смеси шамота и		
глины совместного помола		
Шамотные + смесь совмест-	Смесители «Эйрих» без	Бегуны модели 114
ного помола шамота с глиной	катков, 115 М без катков,	
в трубной мельнице	бегуны «Эшверке», СМ-64	
Шамотные общего назначе-	Смесители «Эйрих»,	Бегуны СМ-568,
ния (до 75 % шамота) с не-	СМ-1000, центробежные	модели 114, бегун-
большим содержанием тон-	бегуны 115М, СМ-842	ковый смеситель
ких фракций (стопорные		CM-1000
трубки, сифон, нормальный		
кирпич и т.п.)		
Периклазовые, периклазо-	Бегуны «Симпсона»,	Бегуны модели 114
хромитовые, хромитоперик-	115M, смеситель «Эйрих»	
лазовые		
Динасовые	Бегуны 115M, «Эшверке»	Бегуны модели 114
Смолодоломитовые	Зетобразные смесители:	Планетарный
	СМБ-2000, «Анод-4»,	скребковый смеси-
	планетарный скребковый	тель

Огнеупорные бетоны (с крупностью частиц до 70 мм)	-	Планетарный бетоносмеситель С-951
Тонкодисперсные смеси (каустическая пыль) для брикетирования	-	Бегуны модели 114
Тонкодисперсные смеси су- хого смешивания (например для приготовления плавлен- ных огнеупоров)	Бегуны 1A-11, смесители CM-404	Бетоносмесители С-951, С 773

Смесители типа R с наклонно расположенным смесительным резервуаром, в котором расположен один вал — завихритель с набором рабочих органов, выпускаются объёмом от 3 до 3000 л.





Рис. 1.32. Схема движения поперечных (а) и встречных (б) потоков массы в смесителе типа R

В смесительном резервуаре смесь транспортируется вверх за счёт сил трения со стенками и затем падает вниз за счёт силы тяжести. Смесь подаётся к быстро вращающемуся завихрителю при помощи скребка. В течение одного оборота резервуара смесь на 100 % перемешивается. При этом завихритель вращается со скоростью от 1 до 40 м/с. Вращающийся смесительный резервуар подаёт смесь к завихрителю.

Потребляемая мощность смесителей типа R зависит от консистенции смеси: сухое смешивание требует меньшей мощности, смешение пластичных смесей – большее. Планетарный смеситель фирмы «Айрих» работают с любой скростью без расслоения смеси, кроме того, число оборотов завихрителя можно регулировать в широких пределах. Смесители могут работать и в режиме грануляции.

В огнеупорной промышленности в большинстве случаев используются смесители типа R15, RV15, R19 и RV19. Производительность, достигаемая в результате использования этих смесителей при подготовке сухих масс, приведена в табл. 1.15, при затворении огнеупорного бетона для изготовления изделий — в табл. 1.16.

Таблица 1.15. Смесители для произволства сухих масс\*

Тип	Полезный		Максималь-			
	объём		ная произ-			
	л кг		водитель-			
			ность, т/ч			
R11	250	400	8			
R15	500	800	16			
RV15	675	1100	22			
R19	1125	1800	36			
RV19	1500	2400	48			

<sup>\*</sup>Время подготовки к работе смесителей всех типов 2 мин. время замеса 3 мин

Таблина 1.16. Смесители для затворения огнеупорного бетона \*

Тип	Полезный		Максималь-		
	объём		ная произ-		
	Л	ΚΓ	водитель-		
			ность, т/ч		
R08	75	120	1,44		
R09W	150	240	2,88		
RV11W	350	560	6,72		
RV15	750 1200		14,4		
			_		

<sup>\*</sup>Время подготовки к работе смесителей всех типов 4 мин, время замеса 5 мин

Смешение и гомогенизация являются весьма важными операциями, определяющими свойства материала. В настоящее время, исходя из условий оптимального состава материала, во многих случаях в дополнение к крупной, средней и мелкой фракциям применяют ультратонкую субмикронную фракцию (нанопорошки), и равномерное распределение этой субмикронной фракции является сложной задачей.

Для этой цели наибольшее применение получили смесители «Omni» и «Nouta» (Япония) (рис. 1.33), а в качестве гомогенизаторов – смесители «Айрих» и смесители с нажимными катками (рис. 1.34).



«Chiyoda Machinery Co. Ltd»)

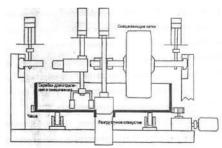


Рис. 1.33. Смеситель «Оmni» (фирма Рис. 1.34. Смеситель с нажимными катками (фирма «Mitsuishi Fukai Co. Ltd»)

С точки зрения качества смеси при выборе смесителя руководствуются двумя критериями: максимально равномерное смешение и максимальная эффективность смешения.

Для того, чтобы не только равномерно смешать все компоненты,

но и создать на поверхности крупных и средних частиц слой покрытия из мелких, сверхтонких частиц и вяжущего, практикуют предварительное смешение мелкой и тонкой фракций в дополнение к этому подбирают последовательность ввода фракций разной крупности и определяют момент добавки вяжущего.

Одна из важных проблем, связанная с процессом смешения — это определение момента окончания. Для оценки момента окончания смешивания используют измеряемые параметры: продолжительность процесса, температура, потребляемая мощность смесителя и др.

Смесители для жидких масс применяют для приготовления шликера, известкового молока, водного раствора л.с.т. и др. В огнеупорной промышленности в основном применяют смесители двух типов: лопастные (горизонтального и вертикального исполнения) и пропеллерные (рис. 1.35). Пропеллерные смесители более компактны и эффективны, просты в устройстве и поэтому получили большое распространение.

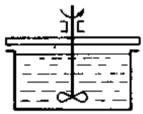


Рис. 1.35. Схема пропеллерной мешалки

# 1.5. Прессование и формование огнеупорных масс

# 1.5.1. Основы теории прессования и формования

Основное назначение процесса прессования и формования – получить полуфабрикат (сырец) заданной формы с необходимыми свойствами. Свойства полуфабриката определяют дальнейшие режимы его обработки – сушку и обжиг. Такие показатели, как прочность, плотность, равномерность распределения частиц по объёму сырца и другие, влияют непосредственно на сушку и обжиг, но не на способ прессования и формования изделий.

При изготовлении огнеупорных изделий применяют три способа:

пластическое формование, полусухое прессование и шликерное литьё. Способы отличаются количеством вводимой в прессуемую массу жидкой связки, содержание которой составляет, мас. %: при пластическом формовании 16-20, полусухом 3-8 и шликерном литье 35-45.

В зависимости от температуры технологического процесса различают формование и прессование при обычных (комнатных) и высоких температурах. Перечисленные выше способы, как правило, применяют при обычных температурах. К высокотемпературным относятся горячее прессование и литьё из расплава.

Большое значение при прессовании и формовании уделяется технологической связке; она смачивает зёрна порошка и способствует образованию между ними контактов, увеличивает пластичность массы и уменьшает силы трения при прессовании, повышает прочность сформованного сырца и др. В технологическую связку вводят поверхностно-активные вещества, способствующие лучшей формуемости масс и придающие спрессованному сырцу требуемые качественные показатели. В качестве таких веществ используют лигносульфонат технический (ЛСТ), поливинилацетаты (ПВАД, ПВС), полиметиленнафталинсульфонаты, полиэтиленоксиды и др.

# 1.5.1.1 Основные принципы подбора зернового состава огнеупорных масс

Плотность сырца зависит от соотношения количеств и размеров зёрен отдельных фракций исходного порошка, способов формования и прессования, величины приложенных усилий и условий формования. Для огнеупорных конструкционных изделий порошки подбирают максимальной плотности, для теплоизоляционных, наоборот, возможно большей пористости.

Рассмотрим укладку частиц шарообразной формы при пяти способах упаковки (рис. 1.36). В зависимости от способа укладки шаров изменяются плотность упаковки и число контактов между шарами (координационное число) (табл. 1.17).

При утряске шаров одного размера фактическое число контактов находится в пределах от 4 до 12 с подавляющим числом контактов 7-8. В результате этого вместо теоретически достижимой пористости 26 % реальная пористость укладки шаров возрастает до 37-42 %, т.е. близка к восьмиточечной укладке.









a

Рис. 1.36. Различные типы укладки шаров:

а - кубическая; б - простая шахматная; в - двойная шахматная; г - пирамидальная; д - тетрагональная

Аналогично ведут себя монофракционные порошки огнеупорных материалов. Например, при укладке встряхиванием зёрен шамота (объёмной массой 2,3-2,4 г/см³) плотность укладки составляет 1,42-1,45 г/см³, что соответствует пористости 37-41 %. Если в промежутках между большими (вмещающими) шарами поместить шары (вмещаемые) меньшего размера, то плотность упаковки повысится (табл. 1.18).

Таблица 1.17. Объём пустот при различных системах укладки шаров

Tuesting 1:17: 00 best if for input pussin inibilit energiality floragini mapes						
Укладка	Число контактов с	Пустотность,				
	соседними шарами	%				
Кубическая	6	47,64				
Простая шахматная	8	39,55				
Двойная шахматная	10	30,2				
Пирамидальная	12	25,96				
Тетрагональная	12	25,95				

Таблица 1.18. Пустотность шаров для пирамидальной и тетрагональной

укладок многофракционной смеси

Шары	Радиус шара	Пустотность смеси, %
Первичные вмещающие	R	25,95
Вмещаемые		
вторичный	0,414R	20,7
третичный	0,225R	19,0
четвертичный	0,175R	15,8
пятеричный	0,117R	14,9

Дальнейшее вмещение шаров не приводит к значительному увеличению плотности, поэтому пористость ~15% считают минимальной при теоретической укладке шаров.

Различают два основных способа укладки, способствующие максимально повысить плотность укладки: 1) непрерывные укладки, основанные на постепенном заполнении всего объёма зёрнами всех размеров (например, как указано в табл. 1.18); 2) прерывистые укладки, при которых между зёрнами заданных фракций промежуточные фракции отсутствуют. При этом крупные зёрна образуют скелет, пустоты которого замещают зёрнами, имеющими меньший размер. Новые пустоты заполняют ещё более мелкой фракцией и т.д.

Укладка реальных частиц порошка заметно отличается от идеальных шаров, но общие закономерности применимы. Чтобы получить плотную укладку зёрен, соотношение размеров его крупной и мелкой фракций должно составлять  $\sim 100$ , а зерновой состав быть прерывистым.

Количественное соотношение крупной и мелкой фракций должно находиться в пределах 65:35, а для трёхфракционных смесей в пределах 55:30:15. В этом случае минимальная пористость укладки двухфракционных смесей при вибрировании составляет ~16%, а трёхфракционных — 9-10%. Если тонкой фракции больше оптимального количества, наблюдается раздвижка скелета крупной фракции; при недостатке приводит к незаполненности пустот скелета крупной фракции. В том и другом случае пористость укладки порошка возрастает.

Оптимальное соотношение отдельных фракций при непрерывной укладке определяют по формуле Андреасена

где  $y_i$  — содержание фракции, %, с размером зерна меньше  $d_i$ ; D — максимальный размер зерна; q — показатель степени, определяемый экспериментально для данного типа смеси и условий упаковки. Величина q находится в пределах от 0,33 до 0,5. Чаще рекомендуют значения q — 0,5. Например, если размер крупной фракции D = 3 мм, то количество фракции размером  $d_i$  = (0,2+0,1) мм (среднее значение  $d_i$  = 0,15 мм) должно быть  $y_i$  =  $(0,15/3)^{0.5} \cdot 100$  = 22 %.

Оптимальное соотношение отдельных фракций, при котором получают сырец с максимальной плотностью, определяют практически. С этой целью к одной из взятых фракций (если смесь состоит из двух компонентов) добавляют порошок, другой фракции с интервалом 2-10 %. Смесь перемешивают и формуют сырец при разных давлениях прессования. Оптимальному соотношению соответствует максимальная плотность сырца.

При трёхкомпонентных массах с выбранным интервалом составляют шихты, вводят технологическую связку и прессуют образцы изделий, на которых определяют плотность. Результаты определения кажущейся плотности наносят на график (рис. 1.37). Точки одинаковой плотности сырца на графике соединяют кривыми. Как следует из рис. 1.37, область составов наибольшей плотности сырца отвечает содержанию крупной фракции шамота от 45 до 60 %, тонкой фракции от 20 до 35 % и глины от 15 до 25 %. В центральных точках этой области отношение тонкой фракции шамота к крупной составляет 1:2, что близко к оптимальному соотношению при упаковке прерывистых систем.

Таким образом, при подборе оптимальных зерновых составов шихты руководствуются следующим: 1) реальные составы шихт должны приближаться к теоретически рассчитанным; 2) состав шихты должен выбираться с учётом технологических требований, предъявляемых к ним в процессе дальнейшей обработки — формуемости, прочности, точности в размерах, спекаемости и др.; 3) фракционный состав шихты должен обеспечивать получение огнеупорного материала с заданными эксплуатационными свойствами (прочности, термостойкости, деформации под нагрузкой, пористости и др.); 4) при выборе фракционного состава необходимо учитывать экономический фактор, включающий энергетические затраты и трудоёмкость процессов измельчения, классификации, транспортирования и т.п.

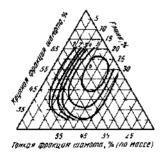


Рис. 1.37. Плотность, г/см<sup>3</sup>, сырца в системе крупная фракция шамота - тонкая фракция шамота - глина (по Р.Я. Попильскому):

1 - 2,08; 2 - 2,10; 3 - 2,12; 4 - 2,14; 5 - 2,16; 6-2,18

1.5.1.2 Влияние давления прессования на свойства сырца

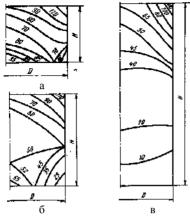
В результате прессования начальный объём сыпучего порошкового тела (массы) уменьшается и формируется сырец с заданными

формой, размерами и свойствами. Такое изменение исходного объёма происходит в результате перемещения и деформации отдельных зёрен и связано с заполнением ими пустот, которые образовались при свободной засыпке массы в пресс-форму. В процессе засыпки массы в форму наблюдается арочный эффект — образование в массе коагуляционных пористых структур, превышающих размеры зёрен порошка из-за расклинивания частиц при засыпке.

В ходе прессования перемещение зёрен массы приводит к возникновению бокового давления на стенки матрицы пресс-формы. Оно в 2-5 раз меньше приложенного к массе давления в основном из-за трения между частицами (межчастичного), расклинивания и других факторов, затрудняющих смещение частиц в направлении приложенного давления. Между боковым давлением  $P_6$  и давлением прессования P существует прямо пропорциональная зависимость, а отношение  $P_6/P$  называют коэффициентом бокового давления, величина которого зависит от плотности сырца, пластичности массы, дисперсности и формы зёрен.

Боковое давление  $P_6$  изменяется по высоте прессуемого изделия, так как возникающие силы трения между частицами массы и пресс-формы противодействуют приложенному давлению. Это так называемое внешнее трение. В итоге от 60 до 90 % общего давления прессования P расходуется на преодоление внешнего трения и происходит уменьшение усилия прессования по высоте сырца (рис. 1.38). В общем случае потери усилия прессования на внешнее трение зависят от коэффициента трения на границе «прессуемая масса - материал пресс-формы», склонности к схватыванию в этой паре, качества обработки внутренней поверхности стенок пресс-форм и торцовых поверхностей пуансонов, наличия смазки, высоты засыпки массы в пресс-форму и размера её внутренней полости.

Таким образом, общее давление P прессования складывается из: 1) давления  $P_n$ , требуемого для уплотнения массы до требуемой пористости или плотности; 2) давления  $P_6$ , расходуемого на трение массы о стенки формы; 3) некоторого избыточного давления  $P_u$ , необходимого для компенсации неоднородностей массы (по влажности, зерновому составу и т.д.); или  $P = P_n + P_6 + P_u$ .



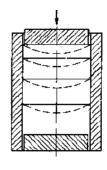


Рис. 1.38. Распределение давления в прессуемом порошке в зависимости от соотношения Н/D, высоты Н и диаметра D по У.Д. Кингери: а - 0,42; б - 0,79; в - 1.66

Рис. 1.39. Схема изменения толщины и формы слоёв одинакового количества массы при прессовании

С наличием внешнего трения связано неравномерное распределение плотности по объёму сырца. Наблюдается падение плотности по высоте сырца в направлении прессования. Из-за сил внутреннего трения одинаковые по массе порции массы 1, 2, 3, 4 спрессовываются по высоте в объёмы тела разной толщины, причём, чем дальше от прессуемого штемпеля, тем больше спрессованный объём (рис. 1.39). Границами этих элементарных объёмов (кроме нижнего и верхнего) являются сферы (пунктирные кривые). При уменьшении толщины прессуемого изделия потери давления на внутреннее трение снижаются, а разница между давлениями прессования в элементах сырца уменьшается.

Неравноплотность по высоте сырца особенно заметна в тех случаях, когда высота сырца больше его гидравлического радиуса (максимального размера сечения, перпендикулярного давлению прессования).

С возрастанием плотности спрессованного сырца при приложении давления изменяется и его пористость. В общем случае зависимость пористости сырца от давления в интервале 10-200 МПа хорошо описывается уравнением Бережного:

(1.22)

где  $\Pi$  – истинная пористость, %; а, b – постоянные, определяемые экспериментально для каждой прессуемой массы; P – давление прессования.

После снятия давления под влиянием упругих сил сырец стремиться расшириться. Расширение сырца по высоте сдерживается силами трения остенки формы, а в поперечном направлении — сопротивлением боковых стенок формы, поэтому действие упругих сил проявляется в расширении сырца по высоте при приложении давления выталкивания. Давление выталкивания тем больше, чем больше усилие прессования, величина силы трения и упругие свойства материала, и составляют 20-35 % усилия прессования.

Самопроизвольное увеличение размеров сырца при снятии с него давления под действием внутренних няпряжний, возникающих в процессе уплотнения массы, называется упругим последствием. Оно наблюдается при выталкивании сырцы из пресс—формы и иногда даже по истечении некоторого времени. Величина упругого последствия зависит от характеристик прессуемости массы (фракционного состава, формы и состояния поверхности огнеупорного порошка, физических и механических его свойств), усилия прессования, смазки, упругих свойств материала пресс—формы и других факторов.

Увеличение содержания в массе тонких фракций, например глинистого компонента в шамотных массах, вызывает увеличение упругого расширения вследствие запрессовки воздуха, содержащегося в прессуемой массе. При приложении к массе давления её сжатие сопровождается закрытием воздухопроводящих каналов и постепенно замедляется выход воздуха из сырца.

Давление запрессованного воздуха может возрастать до  $100 \text{ MH/m}^2$ , если плотность сырца приближается к критическому значению (когда пористость сырца стремиться к нулю).

Упругое расширение сырца снижает плотность, ведёт к анизотропии структуры и является основной причиной образования трещин перепрессовки. Этому же способствует неравномерное уплотнение сырца по его толщине. Суммарный эффект уплотнения характеризуется коэффициентом сжатия (коэффициентом уплотнения)  $K_{vv}$ :

(1.23)

где H – высота засыпки массы в пресс-форму; h – высота спрессованного сырца.

На качество сырца, величину упругого расширения и производительность пресса влияет допустимая скорость прессования, которая на каждом этапе различна. Выделяют три этапа прессования. На I этапе, когда происходит свободное сближение зёрен, скорость прессования достигает 100 мм/с. На II этапе, когда значительная часть пустот заполнена, происходит перемещение зёрен относительно друг друга при значительном трении и сцеплении, скорость прессования снижается до 8-9 мм/с, уменьшается осадка массы. На III этапе уплотнение происходит с частичным разрушением зёрен, а скорость прессования составляет 1-2 мм/с. По существу скорость прессования, т.е. величина перемещения прессующего штемпеля в единицу времени, связана со способностью массы к уплотнению.

### 1.5.1.3 Основные способы повышения равноплотности сырца

Перепады давления и плотности по высоте сырца могут быть снижены пластификацией порошков, повышением их влажности (введением технологической связки), добавок поверхностно-активных веществ, изменением соотношения и зернового состава компонентов в массе, подогревом пресс-формы и др.

На равноплотность сырца влияет режим прессования. В зависимости от направления приложения усилий прессования различают прессование одностороннее и двустороннее (рис. 1.40), по кратности приложения усилий прессования — однократное и многократное, по интенсивности приложения усилий прессования — ударное и плавное.

Двустороннее прессование уменьшает степень неравноплотности сырца, так как расстояние перемещения штампа пресса сокращается вдвое. В связи с этим во всех современных прессах применяют двустороннее прессование при помощи двух подвижных пуансонов.

Двустороннее прессование можно осуществить при одном подвижном пуансоне и плавающей (свободноподвижной) пресс-форме (рис. 1.41). В этом случае неподвижным является нижний пуансон, а пресс-форма может перемещаться относительно пуансонов. Прессование происходит следующим образом. В начальный момент уплотняется масса у верхнего пуансона. Когда боковое давление массы превысит сопротивление порошка сжатию, спрессованная часть массы под верхним пуансоном вместе с ним начнет перемещаться вниз относительно нижнего пуансона. Происходит уплотнение массы у нижнего пуансона. В этом случае верхний пуансон и пресс-форма

составляют как бы единое целое. Когда уплотнится масса у нижнего пуансона на столько, что её боковое давление превысит боковое давление у верхнего пуансона, то снова начнёт перемещаться верхний пуансон, но уже без пресс-формы, увеличивая зону уплотнения у верхнего пуансона. Аналогично циклы будут повторяться много раз в элементарно малые промежутки времени до тех пор, пока сырец не достигнет заданных параметров (толщины или плотности). При плавающей пресс-форме происходит как бы авторегулирование степени уплотнения верхней и нижней частей сырца.

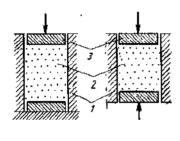


Рис. 1.40. Схема одностороннего (а) и двустороннего (б) прессования: 1 - пресс-форма; 2 - прессуемая масса; 3 - пуансоны

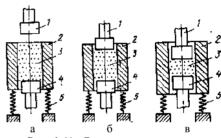


Рис. 1.41. Схема двустороннего прессования с подвижной («плавающей») пресс-формой: а - засыпная форма; б - начало перемещения формы при прессовании; в - конец прессования; 1 - верхний пуансон; 2 - подвижная пресс-форма; 3 - прессуемая масса; 4 - нижний пуансон; 5 - пружины, поддерживающие пресс-форму

При ступенчатом прессовании чередуют стадии нагрузки, когда пуансон давит на массу, со стадиями разгрузки, когда пуансон слегка поднимается и сырец освобождается от давления. Эффективность такого прессования высока, так как позволяет получить равную осадку массы при меньшем конечном давлении. Это позволяет облегчить массу пресса, упростить его конструкцию, снизить износ трущихся деталей, а главное, уменьшить неравноплотность сырца, так как при этом происходит более полное удаление воздуха из сырца в период его разгрузки.

Уменьшить внешнее трение и улучшить процесс уплотнения (повысить плотность и обеспечить равномерное распределение её по объёму сырца) возможно применением смазки. Наибольший эффект

дают активные смазки, изменяющие физические и механические свойства зёрен порошка. Например, ПАВ снижают поверхностную прочность отдельных частиц, облегчая их деформирование и способствуя уплотнению. В качестве смазок применяют стеариновую кислоту и её соли (стеараты цинка, свинца и др.), парафин, технические масла, поливиниловый спирт, глицерин, камфору и т.д. Часто смазку применяют в виде раствора в керосине, бензине и других органических соединениях. Смазкой покрывают также пуансоны и стенки пресс-форм.

Эффективным способом повышения плотности сырца особенно из тонкозернистых масс и крупногабаритных изделий является вакуумирование прессуемой массы. Способ основан на отсосе воздуха через специальные отверстия в пуансонах в процессе прессования. Разрежение в системе поддерживается в период прессования, а затем отключается. Например, на Подольском огнеупорном заводе при прессовании брусьев на 1500-т гидравлическом прессе величина разрежения воздуха в системе составляла 66,65 кН/м². Вакуумирование массы особенно важно при гидростатическом прессовании.

Прессование изделий в огнеупорной промышленности в основном осуществляют или до заданного размера или до заданной плотности. В первом случае чаще применяют прессы коленорычажного типа, во втором – гидравлического.

#### 1.5.2. Полусухое прессование

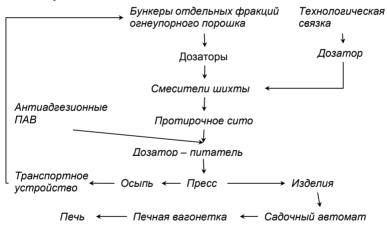
Полусухое прессование широко распространено в огнеупорной промышленности. Основную массу огнеупоров получают этим методом. Полусухим прессованием изготовляют также различные керамические изделия – кирпич, плитку, техническую керамику, силикатный кирпич и др. При полусухом прессовании влажность массы и давление прессования в различных производствах неодинаковы. Так, при производстве обычного строительного кирпича влажность составляет 8-10 % и давление до 20 МПа; силикатного – 7-9 % и до 25 МПа; огнеупорного – 3-9 % и до 200 МПа.

Для получения плотного и высокоплотного сырца из непластичных зернистых порошков применяют различные фракции прерывистой гранулометрии. В производстве огнеупоров используют чаще двух- или трёхфракционные составы.

Рассчитанное количество порошка каждой фракции дозируется в

смеситель в соответствии с циклограммой работы смесителя, устанавливающей последовательность загрузки фракций порошка и технологической связки. Готовая масса пропускается через протирочное сито для измельчения коржей и поступает в приёмный бункер питателя-дозатора пресса. Огнеупорная масса представляет собой трёхфазную систему, состоящую из огнеупорного порошка (твёрдая фаза), технологической связки (жидкая фаза) и воздуха (газообразная фаза). Газообразная фаза при прессовании грубозернистых масс практически удаляется полностью и без особых осложнений, например, при прессовании шамотных масс воздух удаляется до 95 %. В тонкозернистых смесях наблюдается запрессовка воздуха, особенно при больших скоростях нарастания давления, вызывающая в изделиях появление перепрессовочных трещин.

Технологическая схема полусухого прессования огнеупорных изделий приведена ниже:



Технологическая связка (вода, шликер и т.п.) при прессовании участвует в передаче давления и способствует формированию структуры сырца.

Получение равномерной плотности и геометрически заданных размеров изделий зависит от большого количества факторов. Важное значение имеет наполнение пресс-форм массой, т.е. первоначальное образование «скелета» будущего изделия, правильный выбор навески массы и эффективное её распределение в объёме пресс-формы.

Связь между наполнением пресс-форм массой и качеством получаемых при прессовании изделий проявляется в следующем:

- 1) при прессовании в одногнездовой пресс-форме до определённого давления (прессование на гидравлических прессах) изменение количества массы в пресс-форме приводит к изменению толщины (высоты) изделия;
- 2) при прессовании до определённой толщины изделия (при прессовании на механических прессах) разница в количестве массы в пресс-форме ведёт к неодинаковой величине давления прессования, вызывающей разноплотность и деформацию изделия. Кроме того, при больших давлениях прессования и нестабильности процесса снижается надёжность работы прессов;
- 3) при прессовании в многоместных пресс-формах (на прессах с поворотным столом и на прессах с возвратно-поступательным движением стола) в дополнение к указанному выше, имеет место неравномерность распределения массы по отдельным пресс-формам.

При одинаковой высоте пресс-форм, но разном количестве смеси в каждой пресс-форме, изделия имеют одинаковую толщину в сжатом состоянии, но различную после выталкивания. Объясняется это неодинаковой плотностью и величиной упругих деформаций сырца. Неравномерность засыпки приводит к снижению надёжности и долговечности прессующего и выталкивающего механизмов и прессов в целом.

Количество массы, которое должно быть засыпано в пресс-форму дозирующим устройством для получения заданного изделия, определятся по формуле

где Q — навеска массы;  $\rho_{\rm T}$  — плотность беспористого материала; V — объём готового изделия;  $\Pi$  — фактическая пористость изделия;  $K_1$  — коэффициент, учитывающий потери смеси при прессовании и зависящий от точности изготовления элементов пресс-формы,  $K_1$  = 1,005-1,01;  $K_2$  — коэффициент, учитывающий потери массы при термической обработке (прокаливании, обжиге и т.п.),  $K_2$  = 1,01-1,03.

Высоту засыпки пресс-форм массой определяют по формуле

где  $H_3$  – высота (глубина) засыпки;  $H_c$  – высота сырца;  $\rho_c$  – кажущаяся плотность сырца;  $\rho_H$  – плотность засыпки.

Если известна пористость изделия, то плотность сырца может

быть определена по формуле

(1.26)

где П – пористость изделия, %.

В ряде случаев заполнение пресс-форм массой оценивается коэффициентом засыпки

(1.27)

Коэффициент засыпки К связан с параметрами прессования зависимостью

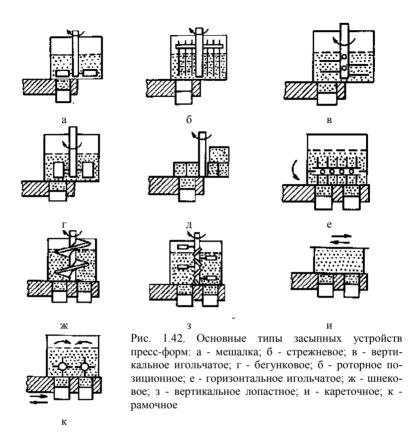
(1.28)

При прессовании полусухим методом применяют дозирование массы в пресс-форму двумя способами: по массе и по объёму. В зависимости от способа дозирования, типа прессового оборудования и характера производства (индивидуальное, мелкосерийное, серийное или массовое) может использоваться и определённое дозировочное оборудование.

Дозирование осуществляют вручную или автоматически. Ручное, как менее эффективное, оправдывается лишь при производстве ограниченного круга изделий, главным образом в индивидуальном производстве, и не имеет широкого применения. Для автоматического дозирования массы применяют дозаторы различной конструкции. Объёмное дозирование получило широкое распространение при полусухом прессовании, и оно основано на свободном гравитационном истечении материала из засыпного устройства в пресс-форму. Требуемое количество массы отмеряют специальным устройством (кареткой) или путём заполнения полости пресс-формы массой, отрегулированной на определённый объём. Глубина засыпки массы в пресс-форму регулируется изменением вертикального положения нижнего пуансона или вместимостью засыпного устройства (каретка).

В зависимости от физико-механических и технологических свойств массы при объёмной засыпке в загрузочных бункерах-питателях применяют ворошители различных конструкций, способствующие повышению сыпучести массы и эффективности засыпки её в пресс-формы.

Для засыпки пресс-форм массой применяют несколько типов засыпных устройств: бункерные, кареточные, лопастные, стержневые, рамочные, роторные, винтовые, бегунковые, пневматические и комбинированные (рис. 1.42).



Питание прессов массами на смоляной связке имеет некоторые особенности вследствие слеживаемости при хранении, залипания, образования комков и т.п. При принятом в России горячем варианте прессования смолодоломитовых огнеупоров, когда масса нагрета до 90-100 °C, оборудование обогревается паром. Смолодоломитовая масса поступает в питатель-дозатор, в котором с помощью вращающегося ножа разрыхляется, и при открывании шибера попадает в пресс-форму. Для получения равноплотных изделий необходимо, чтобы высота массы в питателе-дозаторе была постоянной. Стабилизация уровня массы в дозаторе осуществляется по величине силы тока

в статоре двигателя питателя-дозатора. При уменьшении силы тока включается подача массы в дозатор, и при достижении номинального значения силы тока подача массы выключается.

Таблица 1.19. Техническая характеристикаколенорычажных прессов

Показатели	«Красный	CM-143	ПК-	CM-	КО-
	Октябрь»	CM-143A	630	1085	741
Номинальное прессовое усилие, тс	250	425	630	630	11250
Число ходов ползуна, мин	12	10	6-8,5	6-8,5	5-10
Число одновременно прессуемых изделий размером в плане 230×115		4	4	4	4
MM, IIIT					
Максимальная толщина прессуемых изделий, мм	80	100	100	100	125
Наибольшая высота засыпки, мм	165	185	215	200	260
Производительность по нормаль-	2840	2400	2040	2040	3000
ному кирпичу, шт/ч					
Мощность электродвигателя, кВт	10	23,5	24,7	28	75
Масса, т	16	31,4	27,9	31,5	145

При полусухом прессовании огнеупорных изделий используют в основном две группы прессов: механические (среди которых наибольшее распространение получили прессы коле-норычажного типа, с поворотным столом и фрикционные) и гидравлические.

Колено-рычажные прессы применяют для прессования алюмосиликатных огнеупоров небольших размеров и простой формы. Техническая характеристика некоторых из них приведена в табл. 1.19, а кинематическая схема пресса СМ-143 приведена на рис. 1.43.

В коленорычажном прессе рабочее давление создаёт шатун, непосредственно связанный с коленчатым валом, через систему привода от электродвигателя. Между шатуном и верхними пуансонами имеются два добавочных звена (серьги) в виде шарнирного треугольника, упирающегося в концы штанги. Нижняя серьга заканчивается верхними пуансонами. На зубчатых колесах закреплены кулаки привода каретки и механизма выталкивания, который при возвратно-поступательном движении каретки производит засыпку и выталкивание сырца.

Высоту засыпки массы в пресс-форму в зависимости от изменения её свойств (влажности, зернового состава и др.) регулируют специальным механизмом путём изменения положения нижнего пуансона относительно верхнего уровня стола.

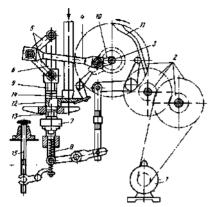


Рис. 1.43. Кинематическая схема коленорычажного пресса СМ-143: 1 - электродвигатель; 2 - шестерни привода; 3 - коленчатый вал; 4 - шатун; 5 - серьга; 6 - штанга; 7 - траверса; 8 - пружины; 9 - верхние пуансоны; 10 - кулак привода каретки; 11 - кулак привода механизма выталкивания; 12 - засыпная каретка; 13 - нижние пуансоны; 14 - засыпной ящик; 15 - механизм регулирования высоты засыпки массы в пресс-форму

Циклограмма работы пресса складывается из засыпки массы в пресс-форму, прессования, выталкивания и съёма изделий. Масса подаётся в пресс-форму кареткой из засыпного ящика. Одновременно своей, передней стенкой каретка сталкивает ранее спрессованное изделие. Пресс обеспечивает двустороннее прессование с тремя паузами.

Один оборот коленчатого вала соответствует одному циклу. Положение верхнего и нижнего пуансонов, каретки и готового спрессованного полуфабриката (сырца) в зависимости от угла поворота коленчатого вала приведено на рис. 1.44. При повороте коленчатого вала на 5° верхний пуансон начинает двигаться вниз. Каретка в этот момент находится в крайнем переднем положении, подавая готовое изделие вперед и засыпая массу в пресс-форму. При повороте вала на 30° верхний пуансон продолжает опускаться вниз, а каретка к этому времени уходит в крайнее заднее положение. Дальнейший поворот коленчатого вала сопровождается прессованием массы в пресс-форме и при угле поворота 308 ° каретка начинает двигаться вперед, одновременно оба пуансона начинают перемещаться вверх. К моменту поворота коленчатого вала на 320 ° спрессованный полуфабрикат (сырец) выдается наверх на уровень стола пресса, и последующий поворот вала до 340 и 350° вызывает выталкивание сырца, и в момент перекрытия кареткой пресс-формы происходит засыпка её массой, при этом верхний пуансон смещается в крайнее верхнее положение.

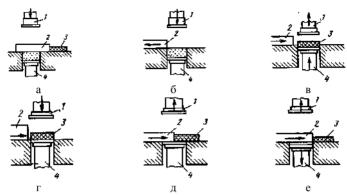


Рис. 1.44. Положения верхних и нижних пуансонов, каретки и изделия в зависимости от угла поворота коленчатого вала (градус): а - 5; б - 30; в - 308; г - 320; д - 340; е - 350; 1 - верхний пуансон; 2 - каретка; 3 - сырец; 4 - нижний пуансон

Пресс СМ-143А отличается от СМ-143 небольшими конструктивными улучшениями. Недостатками прессов являются отсутствие механизмов по уборке осыпи, частый выход из строя станины, отсутствие автоматической регулировки высоты засыпки пресс-форм, а также другие факторы, снижающие его эффективность.

В отличие от прессов СМ-143 и СМ-143А пресс ПК-630 отличается устройством прессующей системы и механизма выталкивания. В прессе ПК-630 сырец до выталкивания разгружается от осевых сил благодаря отходу нижних пуансонов вниз по окончании прессования.

Прессы серии СМ-1085 (а также СМ-1085А, СМ-1085Б) — модернизированные коленорычажные прессы. Они аналогичны ПК-630, но по конструкции несколько улучшены. Автоматизирована и централизована смазка узлов пресса, установлен пневмосъёмник сырца, представляющий собой систему захватов с резиновыми подушками, закрепленными на каретке. В конструкцию пресса введено устройство для предохранения пресса от перегрузки, основанное на принципе использования максимального тока в обмотке электродвигателя. При возрастании силы тока больше допустимого усилия прессования реле максимального тока выключает из зацепления фрикционную муфту с маховиком.

По конструкции все коленорычажные прессы дают возможность получить большое усилие и малую скорость в конце прессования, что соответствует технологическим требованиям при уплотнении массы.

Прессующая коробка имеет возможность свободно перемещаться («плавать») в процессе прессования. Производительность коленорычажных прессов рассчитывают по формуле

где  $\Pi$  — производительность пресса, шт/ч; а — число одновременно прессуемых изделий; n — число оборотов главного вала в минуту.

Винтовые фрикционные прессы находят широкое применение в огнеупорной промышленности при прессовании алюмосиликатных, динасовых, периклазовых и других изделий. Основное усилие прессования у этих прессов развивается за счёт энергии маховика. Доля остальных частей пресса составляет  $\sim 1$ % от общей энергии, развиваемой маховиком. Техническая характеристика некоторых фрикционных прессов, установленных на огнеупорных заводах, приведена в табл. 1.20. Наибольшее распространение получили четырёхколенные фрикционные прессы  $4K\Phi$ -200 Чимкентского машиностроительного завода.

Управление работой фрикционных прессов осуществляется с помощью гидравлических или пневматических устройств. Режим работы прессов регулируют путём изменения силы и количества ударов. При работе фрикционных прессов положение верхнего пуансона не фиксируется, и он движется вниз до тех пор, пока сопротивление прессуемой массы не достигнет усилия прессования. В связи с этим, для получения одинаковых по размерам изделий, необходимо строго дозировать массу в пресс-форму и поддерживать постоянными её технологические параметры (влажность, зерновой состав и др.).

Таблица 1.20. Техническая характеристика фрикционных прессов

таолица 1.20. техническая характеристика фрикционных прессов						
Показатели	4КФ-200	Ф-1238	ФА-128	ФА-127	ФА-124	
Номинальное усилие пресса, тс	200	630	400	250	160	
Кинетическая энергия движущихся	2000	8000	4000	2000	1000	
частей в конце хода, кг∙м						
Ход ползуна наибольший, мм	700	600	500	420	360	
Расстояние между направляющи-	1425	1030	860	720	620	
ми в всету, мм						
Мощность электродвигателя, кВт	11,8	40	28	22	10	
Масса пресса, т	9	40	18,5	12	7,5	

Действие гидравлических прессов основано на законе Паскаля: внешнее давление на жидкость передаётся во все стороны равномерно. По конструкции гидравлические прессы представляют собой цилиндр с поршнем, в который подаётся под давлением жидкость. Для пере-

мещения плунжера пресса в качестве жидкости применяют воду, масло или эмульсии. В последних конструкциях отечественных и зарубежных прессов используют масло (особенно для прессов с индивидуальным приводом). Прессование осуществляется рабочей жидкостью высокого (до 32 МПа) или низкого (до 0,8 МПа) давлений с помощью насосов. Номинальную величину усилия пресса  $P_{\rm H}$ , кH, определяют по формуле:

(1.30)

где  $\rho$  – рабочее давление жидкости в системе, МПа; D – диаметр плунжера пресса, см.

Из-за потерь давления на преодоление трения в рабочем цилиндре действительное усилие, развиваемое прессом, примерно на 15 % ниже номинального. В ходе прессования давление в системе контролируют по манометру.

С целью равномерного поступления рабочей жидкости в систему применяют аккумуляторы, накапливающие её в период уменьшения расхода (в момент холостого хода, выталкивания сырца из пресс-формы и т.п.) и подающие её в рабочий цилиндр пресса, когда расход рабочей жидкости превышает производительность насоса. Кроме главного плунжера в гидравлических прессах имеются и другие плунжеры, выталкиватели, питатели и т.п. Управление работой пресса может быть ручное, полуавтоматическое и автоматическое при помощи различных дистрибуторов (распределителей).

Большим достоинством гидравлических прессов является возможность плавного прессования с малыми скоростями нарастания давления, что важно при прессовании мелкодисперсных порошков, а также при прессовании в несколько ступеней.

Наряду с прессами с поворотным столом получили распространение однопозиционные гидравлические прессы, в частности прессы фирм «Лайс» и «Бухер». Техническая характеристика некоторых гидравлических прессов приведена в табл. 1.21.

Прессы фирмы «Лайс» имеют усилие от 500 до 2500 тс, унифицированную конструкцию засыпных кареток и выдвижных пуансонов, устройств обратного хода кареток и выдвижных пуансонов и т.д. Масса подается в пресс-форму с помощью каретки из специальной воронки с секторным затвором. В процессе прессования можно плавно менять давление и скорость, вводить ступенчатость прессования. Конструкцией пресса предусмотрены автоматический съём изделий,

контроль заполнения пресс-форм массой и отклонения толщины изделий от заданной величины. При каждом цикле верхние штампы дважды очищаются щёткой, встроенной в стол пресса. Пресс имеет фотоэлектрическую блокировку, исключающую травматизм обслуживающего персонала.

Таблица 1.21. Техническая характеристика гидравлических прессов

Параметр	П-907	ПР-7	ДО-	RP-	ΧПΦ		
			242	650	1600	2000	2500
Номинальное усилие пресса, тс	1000	1500	1600	650	1600	2000	2500
Усилие пресса по ступеням, те:							
I	350	60	65			50	
II	1000	660	700			280	
III	-	1500	1600	650	1600	2000	2500
Максимальное число прессова-	6,7	2,5	2,5	2,	1-2	1-2	1-2
ние в минуту							
Число одновременно прессуемых	1-3	1-4	1-4	1	1-6	1-6	1
изделий, шт							
Максимальная высота засыпки	150	300	300	800	500	600	500
массы в пресс-форму, мм							
Мощность электродвигателя, кВт	-	106	92	80	180	180	164
Масса пресса, т	67,3	66	66				

Перед каждым прессованием при подходе каретки к пресс-форме прессующие штампы опрыскиваются из форсунки специальной смазкой (раствором, содержащим коллоидный графит и ПАВ).

В прессах «Лайс» третьего поколения вся схема управления прессом осуществляется с помощью встроенного процессора. Микропроцессор осуществляет опрос всех датчиков системы и подает сигнал на управление. Принцип управления прессом программный. Программа хранится на гибких дисках. Новую программу записывают специальным программатором, входящим в комплект оборудования пресса. В системе управления функционально можно выделить четыре узла: форму, прессующий цилиндр, узлы заполнения и загрузки. Производительность прессов «Лайс» составляет 20-22 т/смену, плотность сырца не ниже 3,1 г/см³, а отклонение в размерах не превышает ±0,8 мм. Двустороннее прессование производится основным плунжером, расположенным сверху над пресс-формой, а подпрессовка – нижним.

В прессах фирмы «Бухер» основная прессующая группа расположена внизу. Система управления имеет модульный принцип, и она

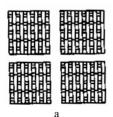
закрыта для пользователя. Операционный принцип управления прессом на уровне функционально-технологических схем является более удобным и надёжным в эксплуатации. Пресс имеет общее усилие 650 тс и производительность 800-900 стаканов в смену. Надежность работы этих прессов во многом зависит от правильности установки величины коэффициента заполнения пресс-формы массой. Например, для периклазографитовых масс он равен 1,8 (отношение высоты засыпки массы в пресс-форму к высоте спрессованного сырца). При отклонении параметров спрессованного изделия по размерам (более чем  $\pm 0,1$  мм) автоматически корректируется засыпка, а при заданных свойствах массы годные изделия выдаются прессом, начиная с 3-4-го цикла прессования.

## Садка сырца на печные вагонетки

Садка спрессованного сырца на печные вагонетки относится и к наиболее трудоёмким в технологии огнеупоров процессам. Садку изделий на печные вагонетки производят по специальным схемам. Схему садки выбирают, исходя из типа печи и марки изделия, режима обжига и размеров печной вагонетки.

Садки огнеупоров на печные вагонетки классифицируют:

- по характеру укладки изделий на печную вагонетку на штабельные и столбиковые (рис. 1.45);
  - по высоте садки изделий низкие (до 1,0 м) и высокие (1,5-2,1 м);
  - по структуре садки одномарочные и многомарочные;
- по расположению агрегатов в технологическом потоке цеха садочное место непосредственно у пресса или садочные места, удалённые от прессов.





б

Рис. 1.45. Схемы садок на вагонетку туннельной печи: а — штабельная (вид сверху); б — столбиковая (вид с торца вагонетки)

Садка состоит из: рядов, выложенных изделиями в одну линию; столбиков, набираемых из нескольких рядов, уложенных друг на друга; слоёв, состоящих из нескольких рядов, уложенных один около другого в горизонтальной плоскости.

В зависимости от сложности форм и размеров изделий различают три типа рядов садок (рис. 1.46). Ряд типа 1, называемый двухъярусным, набирают из прямоугольных или клиновых изделий, уложенных одно на другое «в клетку». Ряд типа II набирают из прямоугольных изделий с примыкающей справа или слева боковой приставкой. Ряд типа III набирают из уложенных в одну линию изделий сложной формы (трубок, стаканов, воронок и др.).

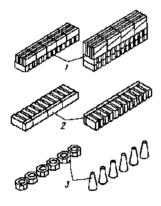


Рис. 1.46. Схема рядов садок: 1 — ряд типа I из прямоугольных и клиновых изделий; 2 — ряд типа II с боковой приставкой; 3 — ряд типа III из фасонных изделий

При расположении печных вагонеток непосредственно вблизи прессов и при прессовании однотипных изделий применяют укладчики Семилукского огнеупорного завода и укладчики конструкции ПКТБ (г. Днепропетровск). При отдалённом расположении садочных мест изделия со стола пресса снимают механически и формируют укреплённый элемент садки (ряд, столбик, слой), который затем транспортируют к садочному месту, где манипулятором укладывают на печную вагонетку.

Штабельную садку набирают из отдельных слоёв и укладывают каждый слой с взаимным разворотом на 90°. На печную вагонетку укладывают от 4 до 6 штабелей. В штабельных одномарочных садках обжигают почти все нормальные и ковшовые изделия. Существует ряд машин для укладки на печные вагонетки штабельной садки. На огнеупорных заводах (применительно к прессам СМ-1085, КО-741 и др.)

разработаны автоматические поточные линии, предназначенные для механизированной укладки в штабельную садку нормальных, ковшевых, ваграночных, воздухонагревательных и других изделий призматической формы. Автоматические поточные линии имеют производительность 2400 шт/ч и могут одновременно принимать до 6 изделий.

Стобиковая садка является более удобной для транспортирования при отдалённом расположении садочных мест от прессов. В этом случае используют агрегаты набора ряда, устанавливаемые около каждого пресса (рис. 1.47), и садочные манипуляторы для укладки столбиков на печную вагонетку (рис. 1.48).

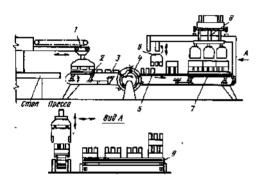


Рис. 1.47. Схема агрегата набора ряда типа АПК: 1 — съёмник пресса; 2 — приёмный стол; 3 — транспортёр; 4 — реброватель; 5 — рядонаборщик; 6 — переукладчик; 7 — стол; 8 — переносчик; 9 — стол пресса

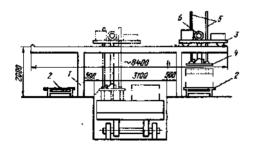


Рис. 1.48. Схема садочного манипулятора: 1 – портал; 2 – конвейер; 3 – приводная тележка; 4 – захватное устройство; 5 – направляющие штанги; 6 – электроталь

В огнеупорной промышленности применяют несколько типов агрегатов набора ряда — АПК (АПК-1, АПК-2), АФ (АФ-1, АФ-2) и др. Их производительность, как правило, согласуется с прессовым агрегатом.

Садочные манипуляторы непосредственно формируют садку на печной вагонетке. Для этого под манипулятор подаётся печная вагонетка так, что в зоне действия захвата оказывается её половина. Поддон с изделиями, уложенными агрегатом набора ряда, подаётся на конвейер манипулятора. Оператор опускает захват, забирает верхние два ряда и переносит их на вагонетку. Одновременно переносится 120 изделий. Контроль за работой и управление манипулятором осуществляет оператор. Манипуляторы имеют производительность до 180 т изделий в смену.

Наряду с садочными манипуляторами находят применение захваты корзиночного типа, подвешенные к тельферу кран-балки. Такая корзина опускается на стоблик, зажимает его и переносит с поддона на печную вагонетку. Управление осуществляется садчиком-оператором. Стабильность работы всех съёмников-укладчиков и садчиков зависит от надёжности работы захватов, которые, сжимают изделие с двух сторон. Сила трения между захватами и изделием должна быть больше массы изделия и инерционных нагрузок. Усилие прижатия захватов к сырцу создается гидро- или пневмоцилиндром. В исходное положение захваты возвращаются пружинами. Существуют пневматические и вакуумные захваты (присоски), но применяют их реже.

# 1.5.3. Пластическое формование

В зависимости от влажности, гомогенности (однородности) и способа предварительной подготовки глинистого сырья получают пластическое состояние материала, которое занимает промежуточное положение между твёрдым и жидкотекучим состояниями. Пластическая масса состоит из частиц глины, покрытых водной плёнкой, пор, заполненных водой, и шамота (инертного материала). Сцепление и пластические свойства глинистой массы зависят от природы связи между глинистой частицей и водной пленкой.

В глинистых пластичных массах различают воду: связанную (адсорбционную), которая адсорбируется в слое толщиной в одну и более молекул на поверхности кристаллов глин и удерживается за счёт электростатических сил, и свободную (капиллярную) сосредоточенную в порах и удерживаемую капиллярными силами. Существует также кристаллизационная вода, но на пластические свойства она не влияет.

Способность массы формоваться определяется её структур-

но-механическими характеристиками. Для характеристики пластических масс вводят понятие «пластическая вязкость»  $\eta_{\text{пл}}$  определяемое из уравнения Бингама-Шведова:

где  $\upsilon$  – скорость деформации; P – напряжение сдвига;  $P_{\kappa}$  – предел текучести. Пластическая вязкость формовочных масс составляет ~  $10^9\,\mathrm{Ha}\cdot\mathrm{c}$ .

Существуют следующие способы формования пластических масс. 1) выдавливание, или протяжка, массы на ленточных прессах; 2) штампование, или допрессовка, заготовок в пресс-формах; 3) вытачивание изделий из заготовок; 4) ручное формование. В огнеупорной промышленности применяют в основном первые два способа.

Для пластического формования массу приготовляют по следующей схеме:



После сухого смешения шихта подаётся во второй двухвальный смеситель, где увлажняется водой из труб, расположенных над смесителем. Время смешения составляет 2-3 мин, а влажность массы в зависимости от вида изделий находится в пределах 16-20 %. Например, влажность массы при прессовании нормального кирпича составляет 16-18 %, а для особосложного фасона — 19-20 %. Вместо воды

рекомендуют использовать для увлажнения водяной пар. Общая влажность материала при этом может быть снижена на 2-3 % при сохранении пластических свойств массы.

Для улучшения структуры сформованного сырца применяют вакуумирование массы в ленточных вакуум-прессах. Характер движения пластической массы в ленточном прессе довольно сложный и зависит от её свойств: влажности, пластической прочности, внутреннего трения, давления, создаваемого шнеком, и противодавления, создаваемого головкой и мундштуком.

Винт пресса является основной его рабочей частью, проталкивающей и уплотняющей массу. Первые по ходу лопасти винта транспортирующие, а собственно уплотнение (прессование) массы происходит последним (выжимным) витком. Для получения равномерности выхода массы из мундштука выжимную лопасть делают двух- или трёхзаходной, но при этом возрастает сопротивление выходу массы и снижается производительность пресса.

В ленточных прессах масса в процессе переработки обогащается воздухом. Он захватывается лопастями в массу и движется вместе с ней. Общее содержание воздуха, попадающего в массу в процессе переработки, доходит до 10 % по объёму, что резко ухудшает качество получаемой заготовки. Для удаления воздуха применяют вакуумирование в ленточных вакуум-прессах (рис. 1.49).

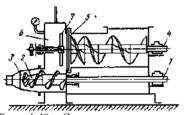


Рис. 1.49. Схема ленточного вакуум-пресса: 1 – главный шнековый вал; 2 – прессующий шнек; 3 – цилиндр; 4 – вал смесителя; 5 – решётка; 6 – вакуум-камера; 7 – ножи

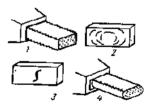


Рис. 1.50. Виды брака при формовании: 1 – «драконов зуб»; 2 – эллиптические трещины; 3 – S-образная трещина; 4 – брус неполного сечения

С этой целью масса, как и в обычном ленточном прессе, выжимается через решётку в виде цилиндриков длиной и диаметром до 20 мм в вакуум-камеру, в которой создаётся разрежение (91-93 кПа) специальным насосом. Обезвоздушенная масса винтовыми лопастями

продавливается через головку пресса и разрезается на заготовки.

Масса в ленточном прессе движется с разной скоростью по сечению бруса. Внутренние слои движутся с большей скоростью, чем периферийные. Вследствие этого между слоями массы возникают напряжения сдвига — отдельные слои как бы движутся относительно друг друга. Эти напряжения вызывают появление дефектов в сформованных изделиях — эллиптических и S-образных трещин. Причиной образования S-образных трещин является процесс движения массы непосредственно за последним витком шнекового вала. При движении массы свободное пространство хотя и заполняется массой, но плотного сцепления частиц глинистой массы всё же не происходит.

Наиболее характерные виды брака показаны на рис. 1.50. «Драконов зуб» представляет собой разрывы на рёбрах выходящего бруса вследствие засорения углов мундштука, недостаточной влажности или малого угла наклона стенок мундштука. Этот дефект устраняют прочисткой и промывкой мундштука и подбором соответствующего угла наклона стенок мундштука. Если заготовка выходит с незаполненными по углам мундштука сечением, то причиной этого является повышенная влажность массы.

Уплотнённый брус, выходящий из ленточного вакуум-пресса, разрезается на заготовки одинаковой толщины. Для резки применяют специальные резательные автоматы, ручные или механические. Режущим инструментом служит туго натянутая струна из рояльной проволоки. Автоматические ротационные резательные машины обеспечивают производительность до 10800 заготовок в час. Пластическая заготовка после резательного автомата отправляется на допрессовочные прессы или на вылёживание. Для придания заготовкам точных геометрических размеров и формы, а также качества их подвергают дополнительному формованию под давлением 1-6 МПа.

Существует много конструкций допрессовочных прессов. Для допрессовки нормального кирпича и простых фасонов применяют эксцентриковые прессы и прессы с коленчатым валом. Для прессования крупных фасонных изделий широкое распространение получили фрикционные прессы. Их применяют для формования воронок, стаканов, трубок, плит и т.п. Для устранения прилипания массы к деталям пресса и пресс-формы применяют смазку из 2 %-ного раствора стеарина в керосине.

Пластическим способом изготовляют в основном сложный фасон, например изделия для сифонной разливки стали.

# 1.5.4. Специальные способы прессования и формования огнеупорных изделий

Шликерное литьё применяют для изготовления изделий из чистых высокоогнеупорных оксидов, шпинелей, карбидов, боридов, нитридов и других материалов с тонкой стенкой, больших по размерам и сложных по форме. Шликером называют суспензию порошка в жидкости, его для приготовления используют мелкие порошки с размером частиц до 30-40 мкм (чаще 5-10 мкм) и жидкость (воду, спирт, четырёххлористый углерод и др.). В шликер вводят специальные добавки, улучшающие его свойства.

Различают следующие способы шликерного литья:

- 1) литьё в пористые формы, в которых материал уплотняется в результате удаления воды (или другой жидкости) в поры формы. Форму для шликерного литья изготавливают из гипса, коррозионностойкой стали, спеченного стеклянного порошка, пластика. По характеру взаимодействия шликера с формой различают сливной, наливной и комбинированный способы литья. Для облегчения удаления полученной заготовки внутреннюю поверхность формы покрывают тонким слоем мыла, графита, талька, бумаги и т.д., препятствующим схватыванию с формуемым материалом. Важную роль в интенсификации литья играют правильный выбор электролитов разжижителей шликеров, а также подогрев шликера, вакуумирование формы и шликера, вибрация отливки и др. Относительная плотность заготовок может достигать 60 %;
- 2) литьё из термопластичных шликеров, при котором материал упрочняется вследствие изменения агрегатного состояния шликера при соприкосновении с холодной формой. В качестве термопластической связки используют парафин, воск, стеарин неполярные органические вещества с низкой температурой плавления (60-90 °C).

Для улучшения смачивания частиц порошка, уменьшения количества связки и вязкости шликера вводят до 1 % ПАВ (олеиновой кислоты). Шликеры готовят смешением порошка со связкой при температуре 80-90 °C в обогреваемых мешалках. Изделия отливают в металлические формы под давлением 0,2-0,5 МПа;

3) специальные виды литья: плёночное на полимерных связках, когда плёнка формируется в результате быстрого испарения растворителя; электрофоретическое и др.

Гидростатическим (изостатическим) прессованием называют

формование порошка в эластичной или деформируемой оболочке в условиях всестороннего сжатия. Если усилие прессования создаётся жидкостью (водой, маслом, глицерином и др.), то прессование называют гидростатическим, а если газом – газостатическим.

При гидростатическом прессовании порошок засыпают в резиновую (или из другого эластичного материала) оболочку, подвергают вибрации и вакуумированию и помещают в рабочую камеру гидростата, в которой, после герметизации, создают требуемое давление жидкостью, накачиваемой насосом высокого давления. Давление жидкости в системе составляет 25-700 МПа. Формуемая масса при этом всесторонне обжимается. Плотность различных участков прессовки практически одинакова. Этим методом получают высокоглинозёмистые изделия размерами 342×457×2490 и 1220×1200×24400 мм, графитошамотные изложницы, тигли, трубки, погружные стаканы, стопор-моноблоки для МНЛЗ и другие изделия.

К недостаткам гидростатического формования относятся трудности выдерживания размеров спрессованного сырца, близких к заданным, необходимость применения механической обработки для получения изделий точных форм и размеров, а также небольшую производительность процесса.

При горячем прессовании прессуемая масса подвергается одновременно уплотнению и упрочнению в результате приложения давления и спекания. В зависимости от условий процесса различают горячее прессование при высоких температурах (> 1400 °C) и низких давлениях (до 25 МПа) и низких температурах (до 1100-1200 °C) и высоких давлениях (70-140 МПа) прессования. Этим методом получают практически беспористые изделия. Материал пресс-форм и способ нагрева формы с предварительно сформованной заготовкой определяют выбор условий и режим прессования. Горячим прессованием изготовляют сравнительно простые по форме изделия (диски, плитки, кольца и т.п.) из оксидных и бескислородных соединений (карбидов, боридов, нитридов и др.).

При вибрационном формовании используют эффект воздействия вибрации на процесс уплотнения. Эффективность виброуплотнения зависит от частоты вибрации, амплитуды колебаний и времени вибрирования. Параметры вибрации должны быть выбраны такими, чтобы уплотняемую смесь превратить в подвижную текучую массу. Под влиянием вибрации частицы смеси уплотняются под действием силы тяжести вышележащих частиц.

Увеличение интенсивности вибрирования выше определённого уровня вызывает расслоение смеси, подсос воздуха у стенок формы, снижает качество сформованного изделия. Оптимум частоты вибрирования зависит от размера частиц и конструкции дебаланса. Чем тоньше фракционный состав уплотняемой смеси, тем выше должна быть частота вибрации и меньше амплитуда колебаний.

Основным агрегатом, используемым для виброформования изделий, является виброплощадка. При прессовании полусухих масс вибрирование масс производят с помощью пригруза.

К разновидностям прессования относится вибротрамбование, применяемое при изготовлении крупногабаритных изделий, например огнеупорных бетонных блоков. Вибраторы могут быть пневматические, гидравлические, электромагнитные, электромеханические и др. Наиболее эффективна вибрация при формовании непластичных порошкообразных материалов, требующих приложения больших давлений прессования.

Кварцевые стаканы для машин непрерывной разливки стали (МНЛЗ) формуют *центрифугированием* – процесс уплотнения смесей в поле центробежных сил. Для этого в станке горизонтально закрепляют металлическую форму, в полость которой заливают концентрированный шликер из кварцевого стекла. С торцов форму закрывают заглушками и в течение определенного времени вращают в станке.

Критическое (минимальное) число оборотов вращения формы должно быть таким, чтобы частицы под действием центробежных сил начали двигаться к стенкам формы. Это соблюдается при условии

где  $n_{\kappa p}$  – критическое число оборотов; g – ускорение свободного падения; r – радиус вращения центра тяжести частицы.

Уплотнение проводят при таком числе оборотов, которое обеспечивает получение необходимой начальной прочности изделий, достаточной для распалубки его и дальнейшего транспортирования.

Методом центрифугирования изготовляют также строительные конструкции, имеющие форму тел вращения (трубы железобетонные, опоры электропередач и др.).

Кроме перечисленных методов, изделия изготавливают взрывным прессованием порошков в контейнерах с использованием энергии взрывчатых веществ, а также прессованием с использованием энергии

ударной волны высокой интенсивности, возникающей при разряде конденсаторов большой ёмкости через электроды, погружённые в жидкость (электрогидроимпульсное прессование) и др.

Изготовление футеровок из неформованных материалов осуществляют следующими методами: трамбованием, заливкой из жидкотекучих масс, набивкой, холодным и горячим трамбованием, виброформованием и др. Использование того или иного метода зависит от типа агрегата, технологических требований к футеровке, вида огнеупорного материала и других технико-экономических условий.

# 1.6. Термическая обработка материалов

#### 1.6.1. Основные понятия

Тепловыми называют процессы, скорость протекания которых определяется скоростью подвода или отвода теплоты. Тепловая энергия передаётся от тел, имеющих более высокую температуру, телам с более низкой температурой.

Геометрическое место точек, имеющих одинаковую температуру, образует изотермическую поверхность. Рассмотрим две изотермические поверхности, имеющие температуры t и t+ $\Delta$ t, расположенные на расстоянии  $\Delta$ X друг от друга. Тогда отношение разности температур  $\Delta$ t к расстоянию между изотермами по нормали  $\Delta$ X называется температурным градиентом (рис. 1.51).

$$\underline{\hspace{1cm}} (1.33)$$

где  $\nabla t$  – градиент температур, показывающий, как быстро изменяется температура на данном отрезке.



Рис. 1.51. К понятию температурного градиента

Тепловая энергия распространяется всегда только в сторону области с меньшей температурой. Количество переносимой теплоты за единицу времени называется тепловым потоком. Различают три способа передачи теплоты: теплопроводностью, конвекцией и тепловым излучением.

*Теплопроводностью* называют процесс распространения теплоты путем непосредственного соприкосновения между частицами тела. В газах, жидкостях и твердых телах распространение теплоты теплопроводностью определяют по формуле:

$$(1.34)$$

где  $q_{\scriptscriptstyle T}$  – плотность теплового потока;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, равный количеству теплоты, которое проходит в единицу времени через единицу поверхности при разности температур в 1 ° на единицу длины,  $Bt/(m\cdot K)$ . Коэффициент теплопроводности зависит от структуры и плотности тела, температуры и давления. Например, при передаче тепла через стенку, чем меньше теплопроводность материала стенки  $\lambda$ , тем меньше тепла уйдёт через стенку. Высокие значения  $\lambda$  имеют металлы, низкие – воздух, теплоизоляционный кирпич, огнеупорная вата.

Конвекцией называют процесс распространения теплоты путём перемещения частиц, а плотность теплового потока, передаваемого конвекцией, определяют по формуле

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, показывающий, какое количество теплоты отдаётся единицей поверхности в окружающую среду в единицу времени при разности между изотермическими поверхностями в 1 °, Вт/(м² К). На величину  $\alpha$  влияют физические свойства жидкости и газа (плотность, вязкость и др.), скорость движения жидкости или газа, характер движения (ламинарное или турбулентное), форма и шероховатость поверхности и т.д.

Лучистым теплообменом называют процесс распространения теплоты в виде электромагнитных волн. Часть её превращается в лучистую энергию, в виде электромагнитных колебаний распространяется в пространстве со скоростью света. Эти лучи, поглощённые снова телом, превращаются в тепловую энергию. Величину теплоты, переданной лучистым теплообменом, определяют по формуле

где  $q_{\pi}$  – коэффициент теплообмена излучением.

Как правило, в передаче теплоты участвуют одновременно все три способа передачи, которые получили название сложного теплообмена. При термообработке огнеупорных материалов обычно рассматривают два случая теплообмена: теплообмен между окружающей средой и нагреваемым (охлаждаемым) материалом — внешний тепло-

обмен; теплообмен между внутренними слоями материала и его поверхностью – внутренний теплообмен.

Основные параметры, при которых происходит термообработка материала, называется тепловым режимом. Тепловой режим определяют: температура, время её воздействия, давление, состав и скорость перемещения газов. Работу тепловых агрегатов (печей, сушил) обычно оценивают по следующим параметрам:

Удельный расход тепла на единицу готовой продукции q:q=Q/G.

Удельный расход условного топлива  $b_v$ :  $b_v = B_v/G$ .

Коэффициент полезного действия  $\eta$ :  $\eta = Q_{nones}/Q_{samp}$ .

Удельный съём с 1 м $^2$  тепловой поверхности  $q_s$ :  $q_s = G/S$ .

Удельный съём с 1 м³ рабочего объёма  $q_v$ :  $q_v = G/V$ , где Q — часовой расход тепла; G — часовая производительность;  $B_v$  — часовой расход условного топлива;  $Q_{none3}$  — полезно затраченная теплота;  $Q_{samp}$  — вся теплота, затраченная в тепловой установке; S — площадь рабочей поверхности установки; V — рабочий объём установки.

Примерные энергозатраты в огнеупорной промышленности при термообработке материалов приведены в табл. 1.22.

Таблица 1.22. Энергозатраты при термической обработке сырья в производстве огнеупоров

		Энергия
Сырьё	Процесс	потребления,
		ГДж/т
MgO (~95 %)	Однократный обжиг природного магнезита	10,8
MgO (~98 %)	Двукратный обжиг природного магнезита	13,9
MgO-CaO (~98 %)	Однократный обжиг природного доломита	11,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кальцини-	Переработка природного боксита методом	12,6
рованый, 99,8 %)	Байера	
$Al_2O_3$ (плавленый	Электроплавка кальцинированного при-	12,6
бурый, 94-97 %)	родного боксита	
$Al_2O_3$ (плавленый	Электроплавка кальцинированного глино-	19,7
белый, 98-99,8 %)	зёма полученного методом Байера	
MgO, MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Обжиг изделий в туннельной печи	5,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	Обжиг глинозёмистых и алюмосиликатных	6,5
	материалов	

# 1.6.2. Установки по термической обработке огнеупорных материалов

В производстве огнеупорных материалов применяют различные типы печей и сушилок, которые различаются по назначению, конструкции, принципу отопительных систем и другим признакам. Однако единой классификации тепловых установок нет.

По *характеру термообработки* тепловые установки разделяют на печи для обжига и на сушила.

По *принципу действия* тепловые установки делят на непрерывно действующие и периодического действия.

По *технологическому признаку* тепловые установки подразделяют на следующие группы:

- печи для обжига кусковых и зернистых материалов (глины, магнезита, доломита, дунита и др.) вращающиеся, шахтные, кипящего слоя;
- печи для обжига огнеупорных изделий и других видов технической керамики туннельные, кольцевые, многокамерные, горновые муфельные и др.;
- печи для плавления огнеупорных материалов электродуговые, циклонные, индукционные и др.;
- сушила. По виду обрабатываемого материала они разделяются на агрегаты для сушки изделий и сушки сыпучих и кусковых материалов. По конструкции сушильного пространства туннельные, шахтные, барабанные, камерные. По способу подачи материала распылительные, конвейерные, пневматические, размольно-сушильные. По схеме движения материала и сушильного агента противоточные, прямоточные, с рециркуляцией и др.

# 1.6.3. Сушка огнеупорных материалов

Сушку огнеупорных материалов производят в сушилах, в которых тепловые процессы связаны с удалением влаги, химически не связанной с материалом. При сушке изменяются технологические и физико-химические свойства материалов и изделий: снижается влажность изделий, повышаются механическая прочность и пористость изделий.

Для изделий с высокой влажностью (при пластическом формовании) условно весь процесс сушки делят на три периода. В начальный

(I) период сушки происходят прогрев материала от начальной температуры до температуры насыщенного воздуха, равной температуре мокрого термометра, и удаление воды. В этот период происходит максимальная усадка изделия, и большая скорость удаления влаги в этот период может привести к браку (разрушению) изделий, особенно сырца пластического формования. Затем скорость сушки снижается (II период), продолжается процесс усадки сырца и удаления влаги из пор. При этом температура поверхности сырца растёт быстрее, чем центра.

На III стадии усадка сырца отсутствует, а его температура становится равной температуре теплоносителя. Остаточная влага при этом полностью не удаляется из изделий и называется равновесной. Если удаление влаги с поверхности сырца идёт быстрее, чем её подвод из внутренних слоёв, то вследствие перепада влажности и большей усадки наружных слоёв, чем внутренних, возникают напряжения. Возникшие напряжения могут вызвать появление трещин и других дефектов сушки.

Изделия, полученные полусухим прессованием, имеющие небольшую влажность и сравнительно крупные зёрна отощителя (шамот, корунд, крупные фракции периклаза), обладают высокой скоростью удаления влаги и практически не дают усадки. Поэтому их сушат при форсированных режимах конвективной сушки, т.е. большими массами сухого и горячего теплоносителя.

Основными технологическими характеристиками процесса сушки являются: время сушки, температура и влажность входящего и выходящего сушильного агента, начальная и конечная влажность сырца. Сочетание этих показателей и их изменение за время сушки сырца принято называть режимом сушки. Оптимальным режимом сушки считается такой, при котором достигается получение изделий хорошего качества, в минимальные сроки и при минимальных затратах тепло- и энергоресурсов.

Основные параметры сушки некоторых огнеупорных материалов приведены в табл. 1.23.

Время сушки зависит от массы изделия и колеблется от нескольких часов до суток.

В огнеупорной промышленности для сушки изделий широко применяют туннельные сушила (рис. 1.52). Сырец на вагонетках продвигается в туннеле, а сушильный агент перемещается навстречу движущемуся материалу.

Таблица 1.23. Параметры сушки огнеупорных изделий

таолица 1.23. параметры сушки отне	1 1					
	Влажность, %		Температура су-			
Изделия			шильного агента,			
			°C			
	начальная	конечная	на входе	на выходе		
Шамотные пластического	18-22	4-5	100-120	35-40		
формования						
Шамотные полусухого формования	5-9	2-3	120-140	30-35		
Динасовые	3-9	1-2	150-200	40-60		
Периклазовые (периклазовые,						
хромитопериклазовые, периклазо-	2-4	0,6-1,0	80-120	40-50		
хромитовые)						

По мере движения вагонеток с изделиями по туннелю повышается температура сырца и снижается температура сушильного агента, а также возрастает его влагосодержание. Работа туннельных сушил зависит от способа садки сырца на вагонетки и способа подвода и отвода сушильного агента (воздуха). Увеличение скорости движения сушильного агента и его рециркуляция способствуют улучшению качества сушки.



Рис. 1.52. Туннельное сушило со сосредоточенным подводом и отводом сушильного агента

Наиболее эффективной конструкцией считается совмещение сушил с печью. Для этого туннельное сушило устраивают в одну линию с печью, а садку спрессованного сырца производят на печные вагонетки, которые последовательно проходят сушило и печь. В качестве теплоносителя используют горячий воздух или топочные газы, смешанные с атмосферным воздухом для получения необходимой температуры.

Для сушки мелкокусковых, сыпучих материалов и порошков применяют сушила непрерывного действия — барабанные, пневматические и распылительные. Наибольшее распространение в огнеупорной промышленности получили барабанные сушила (рис. 1.53), со-

стоящие из сушильного барабана, к торцам которого примыкают с одной стороны топка со смесительной камерой и загрузочной течкой, а с другой — разгрузочная камера для высушенного материала. Барабан установлен с уклоном 1-5 ° в сторону разгрузочной камеры и вращается со скоростью 0,5-0,8 мин<sup>-1</sup>. Отработанные газы проходят очистку от пыли в системе очистки, состоящей из циклонов.

В зависимости от направления движения потока горячих газов и высушенного материала барабанные сушила разделяют на два типа: прямоточные, когда направления движения газов и материала совпадают, и противоточные, когда движения газов и материалов противоположны. Если требуется глубокая сушка материала, то применяют противоточное движение газов и материала. Прямоток применяют при сушке глин, чтобы недопустить потери пластических свойств. Топливом служит природный газ и мазут. Температура в топке барабана может доходить до 1000 °C. Температура отходящих газов из барабана составляет 110-120 °C, а материал имеет температуру 70-80 °C.

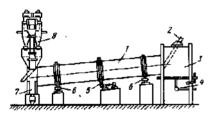


Рис. 1.52. Сушильный барабан: 1 — стальной барабан; 2 — течка для загрузки материала; 3 — топочная камера; 4 — горелка; 5 — привод барабана; 6 — опорные ролики; 7 — разгрузочное устройство; 8 — система пылеочистки газов

Для улучшения теплообмена внутренняя полость барабана заполняется различными насадками.

Распылительные сушила применяют для получения тонкодисперсного однородного порошка. С этой целью шликер распыляют до капель размером 0,5-1,0 мм в башне сушила. Сюда же подается теплоноситель. Высушенный материал удаляется с пода башни, а отработанные газы проходят через систему очистки от пыли.

# 1.6.4. Обжиг огнеупорных материалов и изделий

#### 1.6.4.1 Топливо и его свойства

Для обжига огнеупорных материалов применяют природное и искусственное топливо в твёрдом, жидком и газообразном состоянии. Вид топлива определяет способ его сжигания. Топливо состоит из

горючей (углерод, водород, кислород, сера и азот) и негорючей (зола и влага) частей.

Основной характеристикой топлива является его теплотворная способность – теплота сгорания. *Теплотой сгорания* топлива называют количество тепла, выделяющееся при полном сгорании твёрдого и жидкого топлива, и обозначают буквой  $Q_{\rm H}$  и относят к 1 кг, а газообразного – к 1 м<sup>3</sup> и выражают в килокалориях (ккал) или килоджоулях (кДж): 1 ккал = 4,19 кДж.

Существует высшая  $Q_e$  и низшая  $Q_n$  теплота сгорания топлива. Первую  $(Q_e)$  определяют количеством тепла, которое выделяется при сгорании единицы количества топлива, включая теплоту водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания. На практике пользуются низшей теплотой сгорания  $(Q_n)$ , т.е. теплотой сгорания топлива без учёта теплоты водяных паров.

В технике для оценки различного топлива применяют понятие *условного топлива* — это такое топливо, теплота сгорания которого равна  $29300 \ кДж/кг \ (7000 \ ккал/кг)$ .

Наиболее подходящим топливом для шахтных пересыпных печей является металлургический кокс. Он практически не содержит летучих веществ и при сгорании даёт мало золы. Средняя массовая доля в коксе (фракция > 25 мм): углерода 96; водорода 0,4; азота и кислорода 2,1; серы 1; летучих 1; влаги 4; золы 10;  $Q_{\rm H} = 27900~{\rm kДж/kr.~B}$  шахтных печах применяют также коксик, представляющий собой мелкую фракцию (5-25 мм) металлургического кокса.

Мазут — продукт переработки нефти, горючая часть которого состоит из углерода и водорода. Мазут характеризуется вязкостью, зольностью, содержаниями влаги и серы, температурами вспышки и застывания, теплотой сгорания и плотностью.

Для сжигания в промышленных печах применяют топочный мазут по ГОСТ 10585-75. При транспортировании мазута по трубам его подогревают до 50-70 °C. Теплота сгорания мазута составляет 39900-40500 кДж/кг.

Природный газ состоит в основном из метана СН<sub>4</sub> (90-98 %) и тяжёлых углеводородов. Воздух с природным газом (4,5-13,5 %) образует взрывоопасную смесь. Теплота сгорания природного газа  $Q_n$ =33500-41900 кДж/м³. Искусственное газообразное толучают на коксохимических заводах при коксовании углей. Коксовый газ состоит из метана, водорода, оксида углерода и примесей. Теплота сгорания коксового газа составляет  $Q_n$  = 14660-20100 кДж/м³.

## 1.6.4.2 Горение топлива и устройства для его сжигания

Чтобы топливо воспламенилось, необходимо его нагреть до определённой температуры – температуры воспламенения. У водорода она равна 600 °C, метана – 650-700 °C, мазута – 550-600 °C, кокса – 600-700 °C. Если обеспечить постоянный подвод воздуха к топливу, то происходит полное горение. При недостатке воздуха наблюдается неполное горение, т.е. химический недожог топлива. Причинами химического недожога топлива могут быть недостаточное количество воздуха, неравномерное распределение воздуха, плохое перемешивание горючих элементов топлива с воздухом и др.

При известном химическом составе топлива количество теоретически необходимого воздуха ( $V_{\rm B}^{\rm T}$ ) для полного сгорания единицы топлива и образовашееся при этом количество продуктов сжигания ( $V_{\rm CM}^{\rm T}$ ) определяют по формулам: для жидкого топлива ( $M_{\rm CM}^3$ /кг):

$$V_{_{\mathrm{B}}}^{^{\mathrm{T}}}=0,85\;(Q_{H}/4190)+2; \qquad V_{_{\mathrm{CK}}}^{^{\mathrm{T}}}=1,11\;(Q_{_{\mathrm{H}}}/4190); \qquad (1.37)$$
 для газообразного при  $Q_{H}>17000\;\mathrm{к}\mathrm{Д}\mathrm{ж}/\mathrm{m}^{3}\,(\mathrm{m}^{3}/\mathrm{m}^{3})$ :

$$V_B^T = 1,09(Q_H/4190) + 0,25;$$
  $V_{cж}^T = 1,14(Q_H/4190) + 0,25;$  (1.38) для газообразного при  $Q_H \le 17000$  кДж/м³ (м³/м³):

$$V_{B}^{T} = 0.875 (Q_{H}/4190); \qquad V_{CX}^{T} = 0.725 (Q_{H}/4190) + 1.0.$$
 (1.39)

Для полного сгорания требуется несколько большее количество воздуха, чем рассчитанное по приведенным формулам. Отношение практически необходимого количества воздуха  $V^{\rm I}_{\rm B}$  к теоретическому  $V^{\rm I}_{\rm B}$ , называется коэффициентом избытка воздуха и обозначается  $\alpha$  (альфой):

(1.40)

Различные виды топлива в зависимости от конкретных условий сжигаются при разных коэффициентах избытка воздуха; например газообразное при  $\alpha=1,0-1,5$ .

Сжигание топлива при больших значениях  $\alpha$  невыгодно, поскольку возрастают потери тепла с уходящими из печи газами, и снижается температура горения.

Одной из важнейших характеристик топлива является температура горения. Различают теоретическую  $t_{\rm T}$  и действительную  $t_{\rm R}$  температуру горения. Теоретическую температуру горения до 1800 °C

где  $Q_{\scriptscriptstyle H}$  – теплота сгорания топлива, кДж/кг;  $V^{\scriptscriptstyle T}_{\scriptscriptstyle \text{CM}}$  – практический объём продуктов сжигания топлива, м<sup>3</sup>/кг; Cp – теплоёмкость продуктов сгорания, кДж/(м<sup>3</sup>·К).

Действительная температура горения топлива всегда ниже, так как топливо сгорает не полностью, и часть его расходуется на нагрев материала кладки печи, химические реакции при обжиге, потери через кладку и др.

Отношение  $t_{\rm д}/t_{\rm T}$  называется пирометрическим коэффициентом печи, который для шахтной печи равен 0,7-0,8; для вращающейся 0.6-0.7.

Жидкое топливо сжигают путём распыления с помощью форсунок, а газообразное — факельным способом. Горение жидкого топлива состоит из следующих основных стадий: распыления жидкого топлива до тонкодисперсного состояния, испарения, смешивания парообразного топлива с воздухом, воспламенения и горения смеси.

По способу распыления топлива различают форсунки, работающие за счёт энергии распыливающей среды (I тип) и сжатия распыляемого топлива (II тип). В свою очередь форсунки I типа бывают низкого и высокого давления (рис. 1.54). В форсунках низкого давления жидкое топливо распыляют воздухом. Давление жидкого топлива составляет 0,147-0,245 МПа. Иногда воздух перед подачей в форсунку подогревают. Форсунки низкого давления в отличие от форсунок высокого давления дают короткий факел.

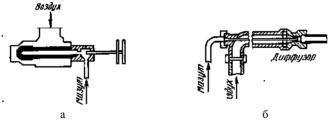


Рис. 1.54. Форсунки: а – низкого давления; б – высокого давления

В форсунках высокого давления жидкое топливо подают под

давлением 0,3-1,2 МПа, а воздуха или пара — 0,196-0,78 МПа. Эти форсунки менее экономичны, чем форсунки низкого давления. К форсункам II типа относятся механические форсунки, снабжённые наконечниками различной конфигурации, среди которых наибольшее распространение получили форсунки с винтовыми или тангенциальными каналами.

Устройства для сжигания газообразного топлива называют горелками. Они бывают неполного смешивания, когда газ и воздух смешиваются на выходе из горелки, и полного смешивания топлива и воздуха, когда газ и воздух смешиваются в самой горелке. При выходе из горелки газо-воздущная смесь воспламеняется, и горение происходит полностью. В зависимости от свойств газообразного топлива, степени подогрева воздуха и газа и производственных условий газовые горелки бывают самых разнообразных конструкций и размеров. Пылевидное топливо сжигают также в горелках.

# 1.6.4.3 Печи для обжига кусковых материалов и изделий

Для обжига кусковых огнеупорных материалов (глин, магнезита, доломита, дунита и др.) применяют главным образом вращающиеся и шахтные печи.

Схема вращающейся печи приведена на рис. 1.55. Вращающаяся печь представляет собой цилиндрический корпус (трубу) из толстой листовой стали с внутренней футеровкой огнеупорными материалами. Корпус печи с укреплёнными на нем бандажами опирается на ролики, покоящиеся на фундаменте. На корпусе находится венцовая шестерня, которая с подвенцовой шестерней, редуктором и электродвигателем приводит корпус во вращение. Холодный конец печи сочленён через уплотняющее устройство с пылевой, а горячий конец — с выгрузочной камерой (откатной головкой печи).

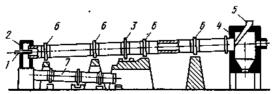


Рис. 1.55. Вращающаяся печь: 1 – горелка; 2 – головка печи; 3 – шестерня привода; 4 – пылевая камера; 5 – течка; 6 – бандажи; 7 – холодильник

Сырьё через питатель поступает внутрь барабана, который расположен под углом к горизонту 3-5°, и при вращении перемещается вперёд, непрерывно пересыпаясь, что обуславливает непрерывное нагревание поверхности обжигаемого материала. Скорость вращения печи составляет 0.5- $4.0~{\rm Muh}^{-1}$ . Обожжённый материал, покидая печь, поступает в холодильник.

Размеры вращающихся печей колеблются в широких пределах в зависимости от типа материала, обжигаемого в печи. Печи для обжига глины на шамот, магнезита, доломита имеют диаметр 2,5-4,5 м, а длина печей достигает 170 м. Чем больше диаметр вращающейся печи, тем выше скорость движения материала и часовая производительность.

Топливо и воздух для горения подают в горелку или форсунку. Продукты сгорания, перемещаясь внутри печи, нагревают материал, сами при этом охлаждаясь. Из печи они поступают в пылевую камеру, а затем через котёл-утилизатор в газоочистительную систему и после очистки направляются дымососом в дымовую трубу и в атмосферу.

Высокая температура отходящих газов (до 1000 °C) осложняет систему их очистки. Обычно применяют двухстадийные схемы очистки с установкой на первой стадии батарейных циклонов, а на второй – электрофильтров. Для снижения температуры отходящих газов перед очисткой их пропускают через котёл-утилизатор.

Газоотводящий тракт вращающихся печей по обжигу огнеупорных материалов выполняют по схеме: пылевая камера  $\rightarrow$  котёл-утилизатор (КУ-80, КУЧ25 и др.)  $\rightarrow$  группа циклонов (типа ЦН-24, НИИОГаз)  $\rightarrow$  электрофильтр (типа УГ-2-4-74, ПГДС-3-73, ГПК-3-42 и др.)  $\rightarrow$  дымосос  $\rightarrow$  дымовая труба. Транспорт уловленной пыли осуществляют по схеме: шлюзовые, ячейковые или шнековые питатели  $\rightarrow$  винтовые (шнековые) конвейеры от циклонов и электрофильтров  $\rightarrow$  бункеры  $\rightarrow$  баллоны  $\rightarrow$  пневмотранспорт  $\rightarrow$  бункеры.

Эффективная работа газоочистных устройств зависит от параметров пылегазового потока: его температуры, состава и влажности, концентрации пыли в газовом потоке и удельного электрического сопротивления пыли перед электрофильтром.

Коэффициент полезного действия (к.п.д.) системы пылеочистки составляет: для первой стадии (циклонов) 75-80 %, для электрофильтров – до 97-98 %. Остаточная запылённость газа, как правило, не более  $0,15 \, \text{г/m}^3$ . При отоплении печей по обжигу магнезита природным газом улавливание пыли в электрофильтре протекает нормально, в то

время как при сжигании мазута электроды покрываются плотным трудноотряхиваемым слоем каустической пыли, что снижает кампанию электрофильтра до 25-30 дней, после чего необходимо очищать электроды. В процессе эксплуатации наблюдается зарастание не только электродов электрофильтра, но и всего тракта пылеочистки вращающихся печей по обжигу магнезита. Зарастание слоем каустической пыли связано с образованием сложных соединений оксида магния (пыль) с продуктами газовой фазы (фтор, сернистые соединения, пары воды).

Для эффективной работы циклонов очень важно своевременно откачивать пыль из бункеров: недопускать подсосов воздуха через затворы, шлюзы, фланцевые соединения; не снижать температуру в циклонах ниже точки росы; регулярно производить осмотр и контроль состояния наружной теплоизоляции, показания приборов.

Пылеунос из вращающихся печей зависит от следующих основных факторов: конструкции печи, зернового состава обжигаемого сырья, скорости газов, режима ведения обжига и др. Например, пылеунос при обжиге во вращающихся печах составляет, кг/т обожжённого материала: глины 75, доломита 120-175; магнезита 145-157; магнезита и каустического магнезита 190-200. При обжиге только пыли, уловленной в системе пылегазоочистки, пылеунос возрастает в 2-2,5 раза.

Обожжённый материал по пересыпному устройству поступает в холодильник печи, где охлаждается до 80-100 °C.

В шахтной печи нагрев обжигаемого материала происходит по схеме противоточного движения газов и материала. Нижняя часть шахты, начиная от разгрузочного устройства до нижнего ряда горелок (форсунок), представляет собой зону охлаждения, в которой слой обожжённого материала охлаждается воздухом, поступающим затем в зону обжига. Длительность обжига зависит от вида обжигаемого материала, конечной температуры нагрева, размера кусков загружаемого материала, исходной влажности, количества и скорости воздуха и вида топлива и других факторов.

Размеры печей зависят от вида обжигаемого материала, размеров кусков исходного сырья, температуры обжига, поперечного сечения шахты, профиля печи. Высота существующих печей составляет, м: для обжига шамота 8,0-12, магнезита и доломита 10-12, извести 8,0-20,0. Диаметр печей для обжига огнеупорных материалов составляет 1,7-3,5 м, а отношение высоты печи к диаметру находится в пределах 4-6.

Известны различные конфигурации шахты, как в плане, так и по вертикальному профилю. Наибольшее распространение имеют шахты круглого очертания в плане. В квадратных и прямоугольных шахтах затруднён поток материала в углах, что обусловливает неравномерный его обжиг. Продольный профиль шахты чаще всего выполняют цилиндрическим.

Материал выгружают устройствами с вращающимся подом, с подвижной решёткой или валкового типа. Наибольшее распространение получило выгрузочное устройство с движущейся колосниковой решёткой.

На обжиг влияют размеры кусков, гранул или брикетов, их прочность и однородность зернового состава. Брикеты или гранулы, рассыпающиеся в печи или, наоборот, сильно спекающиеся между собой, а также образующие свары, непригодны для обжига в шахтной печи.

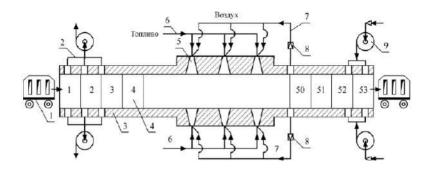
Топливом в шахтных печах служит природный газ. В печах, работающих по пересыпному способу, применяют твёрдое топливо.

Туннельные печи широко распространены в настоящее время в огнеупорной промышленности. Рабочим пространством туннельной печи является сквозной канал, заполненный вагонетками, на которых установлены обжигаемые изделия (рис. 1.56).

Туннельную печь по длине условно делят на три зоны: подогрева (I), обжига (II) и охлаждения (III). Зона подогрева через шлюзовую камеру стыкуется с туннельным сушилом. В рабочем состоянии туннель полностью загружен вагонетками.

Очередная вагонетка подаётся к загрузочному торцу печи и проталкивается толкателем в печь через определённый интервал, при этом весь состав вагонеток, находящийся в туннеле, перемещается на расстояние одной вагонетки, а с другого конца печи выталкивается вагонетка с охлажденными изделиями.

Основными размерами рабочего пространства туннельных печей являются высота печи, ширина и длина. Высоту рабочего канала печи считают от пода вагонетки до свода печи, а полную высоту печи - от головки рельсового пути до свода (замка свода, если свод арочный). При малой высоте и большой ширине свод печи делают плоским (подвесным). Печи с высоким рабочим пространством имеют арочный свол.



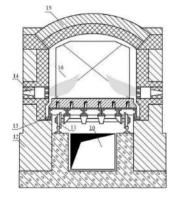
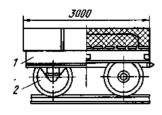


Рис. 1.56. Туннельная печь.

1 — вагонетка с материалом; 2 — отработавшие продукты сгорания; 3 — печной туннель; 4 — позиции вагонетки в туннеле; 5 — газовая горелка; 6 — газообразное топливо; 7 — первичный воздух; 8 — эжектор; 9 — дутьевой вентилятор; 10 — смотровой канал; 11 — ходовая часть вагонетки; 12 — футеровка туннеля; 13 — песочный затвор; 14 — горелка; 15 — футеровка свода; 16 — обжигаемый материал

Вагонетка представляет собой металлическую раму, установленную на колеса (рис. 1.57). Диаметр колес зависит от размеров вагонетки и находится в пределах 250-1050 мм. Рама опирается на оси колес с помощью букс. Под вагонетки футеруется огнеупорным материалом толщиной 250-525 мм с применением слоя из теплоизоляционного материала. Верхний слой футеровки в зависимости от температуры обжига выполняется шамотным, периклазохромитовым кирпичом или из огнеупорного бетона.

Высота садки изделий на вагонетку зависит от формы и вида обжигаемых изделий. При обжиге периклазовых, периклазохромитовых, периклазошпинелидных и других основных огнеупоров высота садки принимается 0,6-1,0 м, шамотных и динасовых изделий -1,6-2,0 м. Вместимость вагонетки зависит от способа садки изделий и определяется количеством изделий, температурой обжига, прочностью садки и объёмными изменениями в процессе обжига.



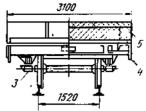


Рис. 1.57. Типовая вагонетка туннельной печи 3×3,1 м: 1 – рама; 2 – скат; 3 – подшипник; 4 – нож; 5 – огнеупорная футеровка

Вместимость, плотность садки на вагонетку и некоторые технологические параметры обжига приведены в табл. 1.24, а параметры наиболее распространённых туннельных печей России – в табл. 1.25.

Таблица 1.24. Примерные значения длительности обжига в туннельных печах и плотности садки по массе обожжённых изделий (на 1 м $^3$  объёма канала печи)

,	, ,	Плотность		Вмести-
Изделия	ность об-	садки, т/м <sup>3</sup>	пода до	мость ти-
	жига, ч		свода печи,	пового ва-
			M	гона, т
Шамотные, простые, фасонные	30-45	0,65-0,75	2,1	13
Шамотные сталеразливочные	40-50	0,50-0,55	1,1	10
Динасовые	140-150	070-0,80	1,9	13
Периклазовые, периклазохро-	70-80	0,75-0,85	1,1	8
митовые				

Ответственным конструктивным элементом туннельной печи является затвор, разделяющий рабочую зону печи от подподового пространства. Затворы бывают песочные (рис. 1.58) и водяные (гидравлические), обладающие большей плотностью.

При эксплуатации туннельных печей наибольшему износу подвергается футеровка вагонеток. В процессе работы она должна сохранять достаточную механическую прочность при температурах обжига, обеспечивать минимальные потери тепла и иметь максимальный срок службы.

Таблица 1.25. Параметры наиболее распространённых туннельных печей России

	Температура	Габариты,	Производи-	Расход
Изделия	обжига,	MM	тельность,	условного
	°C		тыс.т./год	топлива,
				T/T
Периклазовые	1750	3,1×1,1×156	50-70	0,14-0,16
Шамотные	1450-1500	3,0×2,1×120	120*	0,07-0,085
	1450-1500	2,24×1,8×100	70	0,085
	1450-1500	3,0×1,9×63	60-70	0,07-0,09
		3,0×2,1×66		
Высокоглинозёмистые	1750	3,2×1,1×156	60-82	0,13
Каолиновые и	1600	3,2×1,6×135	25	0,22
высокоглинозёмистые				
Легковесные	1400-1500	3,2×1,6×135	22	0,8-0,1
шамотные				
Карбидкремниевые	1450-1500	2,4×1,8×100	20	0,34
Динасовые	1400-1450	3,0×2,05×180	50-60	0,14
	1400-1450	3,0×3,1×243	30-40	
Корундовые,	1740-1780	0,95×0,7×27	0,7-0,9	1,06
муллитокорундовые				
Муллитокорундовые,	1400-1500	15,76×1,56×0,6**	1,5×1,7	0,9
алюмосиликатные на				
фосфатной связке				

<sup>\*</sup> Нормальный ассортимент

<sup>\*\*</sup> Диаметр

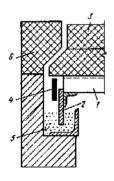


Рис. 1.58. Песочный затвор между стенами печи и вагонетками:

1 — рама вагонетки; 2 — нож; 3 — футеровка вагонетки; 4 — защитная обмазка; 5 — песчаная засыпка; 6 — футеровка печи

При охлаждении огнеупорных изделий образуется большой объём горячего воздуха, используемый в качестве теплоносителя в сушилах.

К печам периодического действия относятся камерные, используемые для обжига шамотных, динасовых и других изделий. Они имеют низкую производительность, садка изделий производится вручную; печи имеют большой удельный расход топлива (при обжиге шамота 200, для динаса 400 кг/т). Камерные печи применяют ограниченно при обжиге особо сложных изделий, выпускаемых индивидуально.

Кольцевые печи работают на принципе перемещения зоны огня. Газокамерные печи по принципу работы подобны кольцевым, но обжигательный канал разделён стенками на отдельные камеры. Камеры соединены между собой газоходами. Газокамерные печи относятся к печам непрерывного действия. Садку и выгрузку изделий в кольцевых и газокамерных печах производят вручную. Эти печи практически не поддаются механизации и автоматизации и постепенно заменяются туннельными.

Перспективной считается *тизнельная кольцевая печь*, разработанная в Восточном институте огнеупоров. Печь имеет сплошной под роторного типа. Садку и выгрузку изделий производят через проём в туннеле, расположенный между зонами сушки и охлаждения. Печь предназначена для обжига крупноразмерных огнеупорных изделий, посаженных на под в один ряд. Однорядная садка и хорошая герметизация позволяют получать высокое качество и равномерность обжига.

Для подачи воздуха в печь и удаления продуктов сгорания печи оборудуются тяго-дутьевыми устройствами: вентиляторами и дымососами. Центробежные вентиляторы подразделяют на три группы: вентиляторы низкого (до 1 Па), среднего (до 3 кПа) и высокого (до 15 кПа) давления. Размер вентилятора характеризуется его номером, показывающим диаметр рабочего колеса в дециметрах. Центробежные вентиляторы высокого давления (обозначаются ВВД или Ц8-18) отличаются узким кожухом и относительно малыми размерами входных и выходных отверстий. Их применяют в качестве воздуходувок во вращающихся печах.

Для удаления запыленных дымовых газов с высокой температурой (200-250 °C) применяют центробежные вентиляторы – дымососы, отличающиеся от вентиляторов усиленными деталями рабочего колеса, наличием броневого листа по образующей спирального кожуха и водяного охлаждения подшипников.

Удаление дымовых газов в атмосферу осуществляют через дымовую трубу с помощью системы боровов.

## 1.6.4.4 Общие сведения о спекании огнеупорных изделий

Для большинства огнеупорных материалов обжиг является завершающей стадией технологического процесса. В обжиге окончательно формируются основные свойства огнеупорных материалов и изделий; протекают сложные физико-химические процессы, приводящие к спеканию исходного материала. В процессе спекания сырец превращается из конгломерата слабосвязанных частиц в единое твёрдое тело.

Основным признаком спекания является повышение плотности и механической прочности материала в обжиге. Чаще всего для количественной оценки процесса спекания принимают изменение плотности и прочности готового материала. По А.С. Бережному, степень спекания выражают уравнением:

(1.42)

где  $(\Pi_1$  - $\Pi_2$ )/ $\Pi_1$  – относительное изменение пористости;  $(F_2 - F_1)/F_1$  – относительное изменение прочности;  $C_1$  и  $C_2$  – постоянные коэффициенты.

Выделяют четыре стадии обжига (рис. 1.59). На участке А происходит термическое расширение изделия. Пористость и плотность огнеупорного изделия остаются практически без изменений. На участке Б протекает процесс спекания, сопровождающийся с ростом температуры изменением пористости, плотности и линейной усадки изделий. На участке В изменение названных параметров достигает максимального значения. Этот интервал температур часто называют интервалом спекшегося состояния. Участок  $\Gamma$  соответствует увеличению пористости и снижению плотности изделия за счёт образования закрытой пористости. В этом интервале температур наблюдается «пережог» материала, сопровождающийся вспучиванием и короблением изделия. Температура обжига для каждого огнеупорного материала будет различной, так же как и интервалы соответствующих участков.

Основной движущей силой процесса спекания является свободная поверхностная энергия частиц на границе фаз. В обжиге происходит уменьшение межфазовой поверхности раздела, а, следовательно, и свободной поверхностной энергии системы. По характеру процессов, протекающих в обжиге, различают: спекание при отсутствии жидкой фазы и жидкофазное спекание.

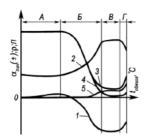


Рис. 1.59. Изменение линейной усадки (1), плотности (2) и пористости (3) огнеупорных материалов в процессе обжига

Жидкофазное спекание является наиболее распространённым в технологии огнеупоров. Жидкая фаза образуется за счёт легкоплавких примесей или специально вводимых в небольшом количестве (2-5 %) добавок. Жидкая фаза при высоких температурах обжига смачивает частички (зёрна) огнеупорного материала и стягивает их капиллярными силами. При большом содержании расплава он заполняет поры. Этот процесс может сопровождаться деформацией изделия. Свойства образующегося расплава (вязкость, поверхностное натяжение и др.) и температура обжига влияют на процесс спекания.

При отсутствии расплава при высоких температурах происходит твёрдофазное спекание за счёт пластической деформации огнеупорных частиц, испарения вещества и его конденсации на внутренней поверхности огнеупора, диффузионного перемещения вещества в твёрдых телах.

Процессы, основанные на диффузионном массопереносе вещества, являются наиболее распространёнными. Главную роль в процессах диффузии играют вакансии, а направление и интенсивность этого процесса зависят от разницы концентраций вакансий между отдельными участками кристалла. Диффузионное спекание интенсифицируют повышением температуры обжига, увеличением дисперсности частиц, введением спекающих добавок и другими факторами.

Режим обжига зависит как от формы и размеров изделий, так и от состава и свойств масс, из которых они сформованы. На режим обжига в туннельной печи влияют вид садки изделий и скорость проталкивания вагонетки. Условно выделяют три периода в зависимости от времени обжига: нагрева, выдержку и охлаждение.

Нагрев изделий сопровождается объёмными изменениями или интенсивным массообменом, которые могут сопровождаться разрушением изделий, поэтому скорость нагрева на отдельных этапах на-

грева ограничивают. Допустимую скорость нагрева изделия предварительно рассчитывают, исходя из теплофизических и других свойств сырца. Например, быстрое удаление остаточной влаги из сырца может привести к разрушению вследствие резкого увеличения давления пара во внутренних слоях обжигаемого изделия. Быстрое удаление газообразных продуктов при разложении карбонатов магния, кальция и других (декарбонизация  $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$  и т.п.) приводит к нарушению структуры исходного соединения, появлению трещин и внутренних напряжений и в конечном итоге к разрушению материала.

Максимальная температура обжига и продолжительность выдержки при этой температуре определяются достижением требуемой степени спекания или завершения химических реакций и фазовых превращений. При повышении температуры можно сократить время обжига. С технико-экономических позиций более выгоден относительно короткий по времени обжиг при более высоких температурах. Однако для огнеупоров, содержащих жидкую фазу, реализовать это положение трудно из-за деформации изделий, так как вязкость расплава при повышении температуры резко снижается. На продолжительность обжига влияют также форма и размеры изделия. С увеличением размеров возрастает продолжительность выдержки для выравнивания температуры по сечению изделий.

Охлаждение большинства огнеупорных изделий протекает без существенных физико-химических процессов. Снижение температуры в изделиях сопровождается термическим сжатием и затвердеванием жидкой фазы. Полиморфные превращения (например, в динасовых огнеупорах) осложняют процесс охлаждения, поскольку полиморфные превращения  $SiO_2$  проходят с большими объёмными изменениями.

На протекание физико-химических реакций в обжиге влияет характер газовой среды. Окислительная среда способствует окислению переходных оксидов, образованию сернистых соединений при окислении пирита, выгоранию горючих компонентов шихты и т.п., поэтому газовую среду устанавливают экспериментальным путём для каждого вида огнеупора.

# 1.6.5. Электроплавка огнеупоров

## 1.6.5.1 Классификация промышленных электропечей

В зависимости от способа превращения электрической энергии в тепловую промышленные электротермические установки (печи) классифицируют на: электрические печи сопротивления; дуговые электрические печи сопротивления; печи индукционного, диэлектрического и электронного нагрева. В огнеупорной промышленности чаще всего применяют дуговые электропечи, источником тепловой энергии в которых является электрическая дуга. Дуга характеризуется большой плотностью тока и малым падением потенциала. Плотность тока в дуге составляет от 10 до  $10^5 \, \text{A/cm}^2$ .

В зависимости от расположения электродов по отношению к расплаву различают дуговые печи прямого, косвенного и смешанного типа. В печах прямого нагрева дуга горит между электродами и расплавом; косвенного — между электродами. В печах при смешанном нагреве электроды погружены в расплав и основная часть тепла в расплаве получается за счёт прохождения через него тока. В огнеупорной промышленности применяют дуговые печи прямого и смешанного нагрева, причём при прямом нагреве расплав получается более чистым по содержанию углерода.

Техническая характеристика некоторых промышленных дуговых электропечей приведена в табл. 1.26. Дуговые электропечи состоят из сварного стального кожуха, металлического водоохлаждаемого свода, электрододержателей, механизма передвижения электродов, системы водоохлаждения, трансформатора и защитной футеровки, в качестве которой используют гарнисаж. Печи, работающие на выпуск, имеют дополнительно механизм наклона печи и летки.

Система водяного охлаждения предназначена для охлаждения свода, кожуха и днища печи. В процессе работы в целях предотвращения аварий необходимо вести постоянный контроль за работой системы водоохлаждения и не допускать соприкосновения расплава и воды. Даже кратковременное прекращение водяного охлаждения элементов печи вызывает значительную опасность. С целью предотвращения аварий печи снабжают аварийной или резервной системой охлаждения.

## 1.6.5.2 Основы технологии плавки. Плавка на блок и выпуск

Плавленые огнеупорные материалы и изделия получают в основном по двум технологическим схемам: плавкой на блок и на выпуск (рис. 1.60).

Таблица 1.26. Характеристика дуговых электропечей

	· ·					
Показатель	ОКБ	ОКБ	ОКБ	ДС-0,5	PK3-6	ОКБ
	2130	2126A	2126			955H
Установленная, кВ-А	2800	2000	1800	1800	8000	1200
Пределы вторичного напря-	114-25	116-243	123-244	122-242	120-318	70-117
жения, В	7					
Максимальный ток на элек-	6300	4800	4300	4300	11000	10000
тродах, А						
Диаметр распада электродов,	1200	850	800	600	1100-	700
MM					1300	
Диаметр электродов, мм	300	250	250	150	300	400
Диамерт кожуха печи, мм	3700	2400	2200	1500	5000	-
Расход воды на охлаждение,	38	15	28-32	18-20	120	25
$\mathrm{M}^3/\mathrm{H}$						
Масса расплава по выпуску, т	3,0-3,5	0,5-0,6	0,3-0,5	0,3-0,5	5	-

Огнеупорные материалы на основе периклаза и хромита плавят на блок в дуговых электропечах ОКБ-995Н с выкатной ванной. Футеровкой кожуха печи служит гарнисаж — непроплавленная шихта между кожухом и расплавом в печи. Кожух печи имеет воздушное или водяное охлаждение. Подготовка печи для плавки на блок состоит в том, что на подину ванны печи засыпают слой недоплава с размерами кусков не более 60 мм с таким расчётом, чтобы высота подины была ниже линии разъёма верхнего и нижнего кожухов на 100-150 мм. После засыпки подины ванны, по её центру делают треугольное углубление на 100-120 мм, вершины которого соответствуют расположению электродов. В углубление закладывают кокс или бой электродов массой до 60 кг и устанавливают верхнюю съёмную часть кожуха печи.

Розжиг печи производят на I ступени печного тарисформатора, при этом электроды перемещают ручным управлением.

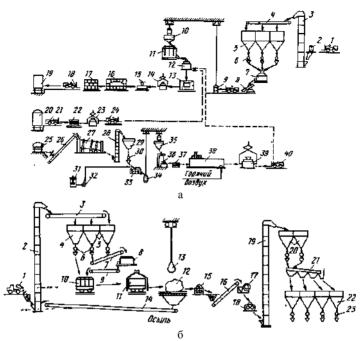


Рис. 1.60. Схема производства плавленых огнеупоров на выпуск (а) и на блок (б): 1, 18, 21, 24, 40 — автокары; 2, 9, 34 — кюбели; 3, 28 — элеваторы; 4, 26 — транспортерные ленты; 5 — бункеры исходных материалов; 6, 30 — дозаторы; 7 — смеситель; 8 — гранулятор; 10 — приёмный бункер; 11 — электропечь; 12 — литейная форма; 13 — отжиг изделий в термоящиках; 14 — разборка формы; 15 — механическая обработка изделий; 16 — стендовая сборка и маркировка; 17 — упаковка и отправка потребителю; 19, 20 — железнодорожный вагон; 22 — графитовые плиты; 23 — сборка формы; 25 — железнодорожная платформа; 27 — сушильный барабан; 29 — бункер песка; 31 — мешалка жидкого стекла; 32 — насос; 33 — смесительные бегуны; 35 — расходный бункер формовочной массы; 36 — формовочная машина; 37 — сформованные плиты; 38 — туннельное сушило; 39 — сборка литейных форм и транспортирование

Начало розжига печи фиксируется образованием электрической дуги между электродами и кусками электродного боя или кокса. Первую загрузку материала в ванну производят при достижении устойчивой силы тока 3-4 кА на каждой фазе. При достижении силы тока 7-8 кА печь переводят на автоматическое управление. Во время плавки перед очередной загрузкой материала плавильщик осуществляет

подвалку нагретого материала в кратеры вокруг электродов. В ходе плавления возможно резкое осаждение шихты с выбросом газа из расплавленной массы. Выбросу предшествуют свечение сквозь верхний слой шихты и зависание корки, резкое колебание тока. Для предотвращения выброса материал обрушивают деревянными сухими шестами диаметром 50-60 мм и длиной  $\sim 4$  м. Признаком окончания плавки служит выход электродов из расплава, после чего печь отключают и кратеры блока засыпают прокалённым материалом. Охлаждение блока ведут в специальной камере в течение 120-150 ч.

В процессе наплавления происходит кристаллизация расплава снизу и с боков блока. Примеси в ходе кристаллизации мигрируют в периферию блока. В зависимости от скорости отвода тепла наблюдается различный характер кристаллизации расплава и образуется зональность в охлажденном блоке.

Для получения качественного периклаза наплавление блока массой 3-4 т ведут со скоростью 18-24 мм/ч и продолжительностью плавки 60-80 ч. При этом расход электродов составляет 45-90 кг/т готового материала.

После охлаждения и очистки от осыпи блок подают на специальную площадку, где его разбивают на куски и сортируют. По условным сортам блок разделывают на основе внешних признаков по специальным картам, образцам и данным экспресс-анализа. Например, плавленный периклаз марок ППК-95 и ППК-93 в виде кусков поставляют потребителям для производства набивных масс и изделий, другую часть подвергают дальнейшей переработке по схеме (рис.1.61).

По приведённой схеме производят порошки ПППл-96, ПППл-95, ПППл-93. Дефицитными являются крупные фракции 5-3 и 3-1 мм, наибольший выход которых достигается путём оптимальной загрузки потока дробления и грохочения в количестве 1,5 т/ч при ширине щели щёковой дробилки 5 мм и угле наклона инерционных грохотов 5-10 °. Магнитной сепарацией на барабанном ПБСЦ-63/50 и валковом 8ЭВС-13-16/0 сепараторах из плавленого периклаза отделяют металлическое железо, снижение содержания которого в пересчете на  $Fe_2O_3$  составляет 0,1-0,4%.

Для плавки огнеупорных материалов на выпуск применяют более мощные печи. Плавка на выпуск характеризуется высокой концентрацией мощности в объёме расплава. Плавкой на выпуск производят следующие основные типы промышленных плавленолитых огнеупоров: бадделеитовые (БК4-33: БК4-41, БК4-33, БК4-41; БК-33Б,

БК-416), хромокорундовые (ХК-20), хромалюмоцирконовые (ХАЦ-30, ХАЦ-45), глинозёмистые (Кор-95, МК-1), периклазошпинелидные (МШЛ), алюмо-силикатные и другие.

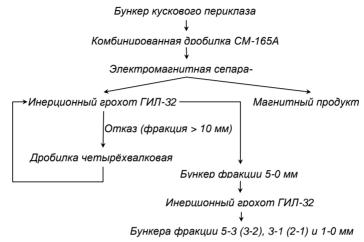


Рис. 1.61. Технологическая схема переработки плавленого блока

Для плавки огнеупорных материалов на выпуск применяют более мощные печи. Плавка на выпуск характеризуется высокой концентрацией мощности в объёме расплава. Плавкой на выпуск производят следующие основные типы промышленных плавленолитых огнеупоров: бадделеитовые (БК4-33: БК4-41, БК4-33, БК4-41; БК-33Б, БК-416), хромокорундовые (ХК-20), хромалюмоцирконовые (ХАЦ-30, ХАЦ-45), глинозёмистые (Кор-95, МК-1), периклазошпинелидные (МШЛ), алюмо-силикатные и другие. В качестве исходного сырья для их производства используют соответствующие материалы: технический глинозём марок ГО, Г1, Г2 и др.; цирконовый концентрат марок КЦЗ, КЦП; кварцевый песок; концентрат хромитовой руды; периклазовые порошки марок ПМИ-90, ПМИ-88 и др., а также специальные добавки: кальцинированную соду, оксид бора и другие.

Процесс плавки на выпуск состоит из следующих стадий: розжиг печи, подача шихты в печь, плавка в электропечи, проплавление колошника, выпуск материала в изложницу, кристаллизация отливки, остывание и разделка изделий. Розжиг печи ничем не отличается от

розжига при плавке на блок.

Особое внимание уделяют подготовке шихты к плавке. С целью снижения пыления и уноса с печными газами тонкодисперсной шихты её гранулируют или брикетируют с использованием временных связок, например водным раствором лигносульфоната технического.

Процесс плавки отрабатывается так, чтобы в электропечи наплавлялось столько расплава, сколько необходимо для заполнения форм. При наплавлении расплава в печи больше, чем требуется для заполнения форм, разливку необходимо прекращать. После наплавления требуемого количества расплава прожигают отверстие диаметром 50-100 мм в лётке печи с использованием стальных толстостенных трубок диаметром 15-17 мм, через которые подают кислород под давлением до 1,5 МПа. По окончании выпуска расплава из электропечи отверстие лётки забивают пробками, изготовленными из электродной массы с песком или углеродистого материала, смешанного с глиной.

В процессе плавки огнеупорных материалов могут наблюдаться отклонения; от нормального хода, связанные с нарушением загрузки материала в печь, недосмотром за состоянием колошника, попаданием в ванну электропечи большого количества углерода или влаги, перебои в энергоснабжении и другие причины.

При плавке огнеупорных материалов в дуговых электропечах выделяется значительное количество газов и происходит пылеунос плавимого материала. Для улавливания пыли применяют циклоны и электрофильтры, в которых удаётся уловить до 99 % выносимой пыли.

Разливку расплава ведут в литейные формы, изготовляемые из чугуна, графита или огнеупорного материала. Литейные формы устанавливают в специальные термоящики. Над заливочным отверстием формы устанавливают прибыльную надставку, объём которой достигает 100 % объёма отливаемого изделия. Собранную форму засыпают теплоизолирующим материалом.

В процессе охлаждения отливки происходит кристаллизация расплава, уменьшается его объём, и появляются внутренние напряжения. Снятие внутренних напряжений (отжиг) в отливках ведут в специальных печах с регулируемым графиком охлаждения. Температура первой зоны, куда поступают отливки, составляет 1350-1420 °С и постепенно снижается по длине печи. В зависимости от размера отливок охлаждение изделий длится 2-6 сут, а остаточная величина напряжений в охлаждённых изделиях составляет 5-9 Н/мм².

После охлаждения изделия подвергают механической обработке (резке, шлифовке, сверлению отверстий и т.п.) алмазным инструментом, который охлаждают водой (расход 0,06-0,2 л/с). Готовые изделия маркируют, упаковывают и отправляют потребителем.

Плавленый периклазохромит, синтетических хромит получают расплавлением исходных материалов в дуговых печах ОКБ-955H. Хромитовую руду используют с низким содержанием  $SiO_2$ . Процесс плавки хромитсодержащих шихт аналогичен получению плавленого периклаза. Если продолжительность плавки периклаза на блок из брусита составляет от 27 до 56 ч; из спеченного периклаза 11-23 ч; то плавка периклазохромита составляет 11-23 ч, а хромконцентрата 11-16 ч. Наплавленные блоки охлаждают в течение 50-60 ч (периклаз и периклазохромит) и примерно 120 ч (хромконцентрат).

Принципиальная технологическая схема производства плавленых порошков синтетического хромита приведена на рис. 1.62.

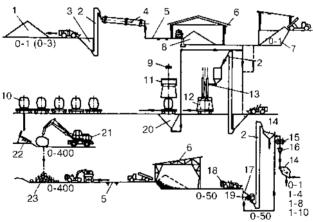


Рис. 1.62. Схема производства плавленых порошков синтетического хромита: 1 — концентрат хромита; 2 — ковшевой элеватор; 3 — приёмный бункер; 4 — сушилка; 5 — мостовые весы; 6 — промежуточный склад; 7 — спеченный магнезит; 8 — сухой концентрат; 9 — подъёмный механизм; 10 — участок охлаждения; 11 — снятый кожух; 12 — электродуговая печь; 13 — телескопическая течка; 14 — грохот; 15 — валковая дробилка; 16 — конусная дробилка мелкого дробления; 17 — грохот; 18 — ковшевой погрузчик; 19 — щёковая дробилка; 20 — бункер приёмки осыпи; 21 — экскаватор с долотом; 22 — разгрузка; 23 — плавленый синтетический хромит фракции 0-400 мм

Плавка хромитовой руды и хромитового концентрата имеет ряд особенностей, связанных с термодинамической неустойчивостью оксидов хрома и железа при высоких температурах в контакте с углеродом электродов. Режим плавки и загрузки шихты к каждому электроду устанавливают так, что в плавильном пространстве существует тонкий слой расплава, обеспечивающих удаление газов и доступ кислорода воздуха в зону плавки.

Охлаждённый блок раскалывают, дробят на фракции, мм: 1-10, 1-8, 1-4, 0-1, которые применяют для изготовления формованных и неформованных огнеупоров.

Электроплавленая шпинель относится к огнеупорам системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Плавку шпинели ведут при температурах не ниже 2200 °C. Процесс плавки — периодический. В качестве исходных сырьевых материалов применяют технический глинозём и периклазовые порошки (кальцинированный, каустический или «намертво» обожжённый магнезит). Электроплавку ведут в дуговых печах «на блок», но чаще — «на слив».

В отечественной и зарубежной практике выплавляют три типа алюмомагниевой шпинели, отличающиеся между собой соотношением  $MgO/Al_2O_3$ : стехиометрического состава (содержание  $MgO\ 22-23$ %), с избытком оксида магния ( $MgO\ 32-33\ \%$ ) и шпинель, обогащённую глинозёмом ( $MgO\ 9-10\%$ ).

При плавке шпинели «на слив» процесс ведётся двумя способами. По первому исходные компоненты шихты — периклазовый порошок и технический глинозём тщательно смешивают в смесителе и подают в приёмный бункер дуговой печи, из которого с помощью дозатора шихта поступает в печь. После расплавления шихты расплав подаётся в V-образную изложницу, на стенки которой трамбованием предварительно наносят слой шпинли толщиной 200-250 мм.

По второму способу исходные компоненты предварительно не смешивают, а подают в печь на плавку раздельно. Первоначально плавят более тугоплавкий компонент (периклазовый порошок), после чего подают менее огнеупорный, но более тяжёлый технический глинозём. При таком способе получения расплава технический глинозём с  $T_{\rm nn}=2050$  °C поступает в расплавленный периклаз с  $T_{\rm nn}=2800$  °C, перегревается и под действием силя тяжести опускается через расплав перемешиваясь с ним (гравитационное перемешивание). После гомогенизации расплава его сливают в изложницу. Средний химический состав электроплавленой шпинели с избытком MgO содержит, %: MgO 34,68; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 58,78; CaO 0,77; SiO<sub>2</sub> 0,70; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,71;  $\Delta m_{\rm прк}$  0,16.

# 1.7. Складирование и транспортирование огнеупорных материалов

Назначение. Классификация. Склады предназначены для хранения и компенсации неравномерности подачи и отгрузки материалов, обеспечения ритмичной работы предприятия. Склады сырья требуются по технологическим условиям. Огнеупорные заводы снабжаются несколькими видами сырья, и их складирование производят раздельно. На сырьевых складах иногда корректируют состав исходного сырья, частично усредняют во время перегрузки и штабелирования материалов.

По действующим нормативам разгрузка железнодорожного состава должна быть произведена за 1,5-2 ч. Выполнение этих условий требует быстрой разгрузки вагонов. С этой целью склады оборудуют приёмными устройствами в виде эстакад, бункеров, скреперных установок, конвейеров, кранов и т.п. Длину разгрузочного фронта устанавливают в зависимости от скорости разгрузки и штабелирования материала. Объём штабеля определяют по его геометрической форме и принимают с коэффициентом заполнения 0,9, учитывающим неполноту засыпки при эксплуатации.

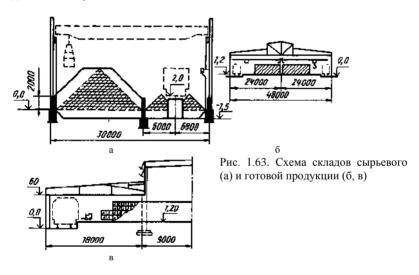
Запасы на складах определяют на основе многолетней практики эксплуатации заводов: для сырья, поступающего из ближайших месторождений собственным транспортом предприятия, не более 10-12 дней; транспортом МПС – месячный запас.

Промышленные склады классифицируют по следующим признакам:

- 1) характеру деятельности материальные (снабженческие), внутрипроизводственные и сбытовые. К внутрипроизводственным складам относят межцеховые и внутрицеховые. На сбытовых складах хранится готовая продукция завода;
- 2) по виду и характеру хранимых материалов универсальные и специализированные. К последним относятся склады шихтовых и формовочных материалов, твёрдого и жидкого топлива, смазочных, строительных и других материалов;
- 3) по типу здания закрытые, полузакрытые, открытые и специальные. К специальным относятся бункерные сооружения для хранения различных сыпучих материалов, жидкостей и др.;
- 4) по месту расположения и масштабу действия центральные (общезаводские), участковые и прицеховые;

5) по степени огнестойкости – сгораемые, трудносгораемые и несгораемые.

Из-за ограниченности территории сырьевые склады заглубляются на 1,0-1,5 м ниже уровня земли (рис. 1.63, а). С учётом заглубления пола вместимость склада увеличивается. Предусматривается также установка подпорной стенки высотой до 2 м от уровня земли. Склады готовой продукции сооружают отдельным зданием (рис. 1.63, б) или пристраивают к печному отделению (рис. 1.63, в). Высота склада, если исходить из габаритов железнодорожного состава, должна быть не менее 5,5 м, а при наличии мостового крана может достигать 10,8 м.



Кроме площадей для укладки изделий в штабели, предусматривают дополнительно площади для комплектации изделий, установки готовой продукции у железнодорожных путей, хранения упаковочных материалов, поддонов и контейнеров и другие вспомогательные и служебные помещения.

Все операции разборки садки, пакетирования и упаковки продукции в основном проводятся на складе. На огнеупорных заводах приняты две разновидности пакетов — бесподдонных и на поддонах (рис. 1.64). Пакеты на поддонах представляют собой сплошной штабель высотой до 500 мм; для устойчивости пакета отдельные слои

укладывают друг на друга с перевязкой. Пакеты обвязывают металлической или полимерной лентой с помощью специальных пакетировочных машинок. Пакеты без поддонов имеют высоту до 700 мм и выполнены с окнами под вилы электропогрузчика. В большинстве случаев огнеупорные изделия укладываются в пакетах в положении «на плашку».

Перспективным следует считать механизированный способ образования пакета. Разборка садки в этом случае осуществляется разгрузочными машинами, выполненными аналогично садочному манипулятору, но работающими в обратном порядке.

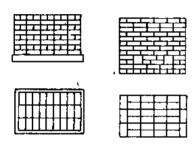


Рис. 1.64. Схемы пакетов обожжённых огнеупорных изделий на поддонах (а) и без поддонов (б)

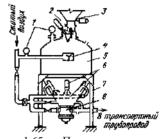


Рис. 1.65. Пневмогидравлическая схема однокамерного насоса ТА-23А: 1 — манометры; 2 — клапан с пневмоцилиндром; 3 — задвижка с пневмоцилиндром; 4 — пневмораспределитель; 5 — камера; 6 — коллектор с шестью соплами; 7 — опора; 8 — разгрузочная камера

Существуют и другие способы пакетирования, например в термоусадочную плёнку, погрузка в разборные контейнеры и др.

Пневматический транспорт среди других видов занимает особое место. Он предназначен для перемещения сыпучих мелкозернистых и пылевидных материалов на расстоянии от десятков метров до 1,5-2 км. Транспортирование материала происходит за счёт движения по трубопроводам воздуха (газа) с определённой скоростью, в который поступает дисперсный материал. Пневматический транспорт применяют для перемещения цемента, песка, пыли из пылеулавливающих установок, мелкокускового порошкообразного материала (золы, шлака, каустического магнезита, зерна, муки, опилок и т.п.).

Транспортирование осуществляют пневмокамерными насосами. Они просты по устройству, стабильны и экономичны в работе, надёжны в эксплуатации. Пневмокамерные насосы бывают с одной или двумя камерами. Пневмогидравлическая схема пневмокамерного насоса ТА-23А приведена на рис. 1.65. Она включает камеру, укреплённую на опоре. В конической части камеры расположен коллектор с соплами, обеспечивающий равномерную подачу сжатого воздуха в камеру. Транспортируемый материал поступает из бункера в камеру через загрузочный клапан. Подачу материала в камеру регулируют дисковой задвижкой. Клапан и задвижка приводятся в действие с помощью пневмоцилиндров. Пневмораспределитель обеспечивает подачу воздуха в пневмоцилиндры загрузочного клапана, дисковой задвижки и разгрузочную камеру. При загрузке материала в камеру насоса дисковая задвижка и загрузочный клапан открыты, и сжатый воздух из пневмолинии не поступает в камеру. При наполнении камеры материалом задвижка и загрузочный клапан перекрываются, воздух через сопла поступает в камеру насоса и одновременно в камеру. Воздух, поступая в камеру, поднимает в ней давление, аэрирует материал и увлекает его через сопло камеры в транспортный трубопровод.

Производительность насоса составляет 20-40 т/ч; дальность подачи по горизонтали 400 м, по вертикали 35 м; внутренний диаметр трубопровода 150 мм; объём камеры 1 м $^3$ , рабочее давление воздуха 0,6 МПа, расход воздуха 20-25 м $^3$ /мин.

В последние годы получил распространение пневмотранспорт в плотном слое, имеющий более высокие технико-экономические по-казатели. При этом снижается удельный расход сжатого воздуха в 2-4 раза; увеличивается производительность в 2-3 раза; снижается скорость воздушного потока в 2-4 раза; отсутствует забивка транспортной трубы и измельчение материала в процессе транспотирования; снижается износ трубопроводов.

Двухкамерные насосы (TA-29) работают по тому же принципу, что и однокамерные, но обеспечивают более ритмичную работу.

Разновидностью пневматического транспорта являются пневможёлоба (аэрожёлоба) с пористым днищем. Транспортирование порошкообразного сухого материала в аэрожелобах происходит за счёт продувания через слой материала воздуха (газа), вследствие чего нарушаются контакты частиц друг с другом и пористым днищем и даже при незначительных наклонах желоба частицы под действием горизонтальной составляющей силы тяжести начинают перемещаться.

#### Глава 2. СВОЙСТВА ОГНЕУПОРОВ

#### 2.1. Огнеупорность

Огнеупорностью называется свойство материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур (1580 °С и выше). Огнеупорность материалов определяют в условиях, установленных стандартом (ГОСТ 4069-69). С этой целью из испытуемого материала, измельчённого в порошок, полностью проходящий без остатка через сетку № 02 по ГОСТ 6613-86, приготавливают образец в виде трёхгранной усеченной 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. Эту температуру определяют стандартным пироскопом (конусом Зегера) устанавливаемым вместе с испытуемым образцом в лабораторную электрическую криптоловую печь.

Стандартные пироскопы (ПК) представляют собой усечённые пирамиды таких же размеров, как 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. В соответствии с ГОСТ 21739-76 нумерация и температура падения пироскопов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Пироскопы по ГОСТ 21739-76

Номер ПК	Температура падения ПК, °C	Номер ПК	Температура падения ПК, °C	Номер ПК	Температура падения ПК, °C
158	1580	171	1710	185	1850
161	1610	173	1730	188	1880
163	1630	175	1750	192	1920
165	1650	177	1770	196	1960
167	1670	179	1790	200	2000
169	1690	183	1830	-	

Температура падения пироскопа (огнеупорность) выражается его номером, умноженным на 10. Например, ПК 161 соответствует температуре  $161 \times 10 = 1610$  °C. Если испытуемый образец деформируется в интервале температур падения двух смежных пироскопов, то его

огнеупорность обозначают двумя номерами, написанными последовательно, например ПК 165-167.

Огнеупорность материала зависит от химического и минерального состава образца. Процесс размягчения огнеупорного материала при нагревании складывается из плавления отдельных компонентов огнеупора и продуктов их взаимодействия, скорость протекания которых зависит от условий испытаний (скорости подъёма температуры, газовой среды и др.). Например, скорость подъёма температуры в печи до 1000 °С не регламентируется, в интервале 1000-1500 °С должна быть 10-15 °С/мин, а при температуре >1500°С – 2,5-5 °С/мин. Контроль температуры в печи ведут оптическими пирометрами 1-го класса по ГОСТ 8335-81.

## 2.2. Макроструктура огнеупорных изделий

Макроструктура - это структура огнеупоров, видимая невооружённым глазом или при небольшом увеличении. В первом приближении о макроструктуре судят по излому, а также по таким свойствам, как газопроницаемость, пористость, удельная поверхность, и другим показателям.

## 2.2.1. Газопроницаемость

Газопроницаемость огнеупорных изделий зависит от количества канальных пор, их размера и формы. Наибольшая газопроницаемость соответствует размеру пор 20-100 мкм.

Единица газопроницаемости в СИ выражается в квадратных метрах ( $\rm M^2$ ). Эта газопроницаемость получается при прохождении в 1 с в нормальных условиях через образец с поперечным сечением 1  $\rm M^2$ , длиной 1 м газа объёмом 1  $\rm M^3$ , вязкостью 1  $\rm \Pi a \times c$  при перепаде давления 1  $\rm \Pi a$ . Практической единицей служит 1 мкм², равный  $\rm 10^{-12}~M^2$ .

Газопроницаемость характеризуется коэффициентом K, мкм<sup>2</sup>:

(2.1)

где Q — расход воздуха, см $^3$ /с; 1 — высота образца, см; S — площадь сечения, см $^2$ ;  $\Delta p$  — перепад давления, Па;  $18,4\times10^2$  — коэффициент, учитывающий вязкость воздуха при 20 °C.

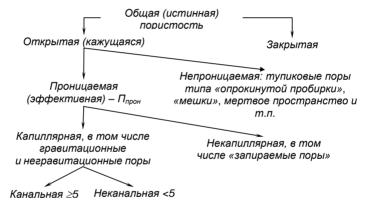
Газопроницаемость по ГОСТ 11573-98 определяют на изделиях нормальных размеров ( $230 \times 113 \times 65$  мм) или выпиленных из них ци-

линдрических образцах диаметром 50 или 36 мм, которые закрепляют в специальные держатели. Поверхности (боковые), не участвующие в фильтрации воздуха, тщательно обмазывают разогретой при 70 °C замазкой на основе парафина и канифоли.

Средние коэффициенты газопроницаемости огнеупорных изделий находятся в следующих пределах, мкм $^2$ : шамотных 0,2-1,0; динасовых 0,1-1,2; периклазовых 0,6-1,2; хромопериклазовых 0,8-2,5.

#### 2.2.2. Пористость

Пористостью огнеупорных материалов называют отношение объёма пор в огнеупоре к его общему объёму. Классификация пористости по принципу проницаемости:



Поры в огнеупорных изделиях не одинаковые. Одна часть пор – открытые, они могут заполняться жидкостью, другая часть – закрытые, недоступные для жидкости. Поры имеют разную форму и размеры.

*Отварытую пористость* определяют как отношение объёма открытых пор образца (насыщаемых жидкостью при проведении испытания) к его объёму и вычисляют по формуле

(2.2)

где  $\Pi_{\text{отк}}$  — открытая пористость, %;  $a_1$  — масса абсолютно сухого образца,  $\Gamma$ ;  $a_2$  — масса того же образца, насыщенного водой,  $\Gamma$ ; V — объём образца, см $^3$ .

Общую (истинную) пористость определяют отношением суммарного объёма закрытых пор (недоступных для жидкости при проведении испытания) и открытых пор образца к его объёму и вычисляют по формуле

где  $\Pi_{\text{общ}}$  – общая пористость, %;  $p_{\text{каж}}$  – кажущаяся плотность материала,  $r/\text{см}^3$ ; p – истинная плотность материала,  $r/\text{см}^3$ .

Водопоглощение – отношение массы воды, поглощенной образцом (материалом) при полном насыщении, к массе сухого образца:

(2.4)

где B – водопоглощение, %;  $a_2$  – масса образца, насыщенного водой, г;  $a_1$  – масса абсолютно сухого образца, г.

Кажущаяся плотность — отношение массы абсолютно сухого образца к общему объёму образца, включая объём всех его пор. Кажущуюся плотность определяют по формуле

(2.5)

где  $\rho_{\text{каж}}$  – кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости, применяемой для насыщения и гидростатического взвешивания, г/см<sup>3</sup>;  $a_3$  – масса насыщенного жидкостью образца, взвешенного в жидкости, г.

Если  $\rho_{\text{ж}} = 1$ , то между открытой пористостью, кажущейся плотностью и водопоглощением существует зависимость:

(2.6)

Пористость изделий играет значительную роль при службе огнеупоров. Большая открытая пористость изделий снижает их шлакоустойчивость, так как при этом улучшаются условия разъедания огнеупора за счет химического взаимодействия со шлаком. Пористость огнеупорных изделий находится в следующих пределах, %: динасовых 20-25; шамотных 24-30; высокоглинозёмистых 10-30; периклазовых < 25; периклазохромитовых < 23. Поры в изделиях имеют очень сложную форму. Под влиянием высоких температур и длительного времени форма пор изменяется.

#### 2.2.3. Удельная поверхность

В огнеупорных материалах выделяют два вида удельной поверхности: внешнюю и полную. Полная удельная поверхность состоит из внешней, включающей суммарную поверхность частиц, и поверхности открытых пор внутри частиц. Удельную поверхность выражают в квадратных сантиметрах (метрах) на 1 г вещества  $S_g$  и на 1 см<sup>3</sup> объёма тела  $S_V$ , которые связаны между собой выражением:

(2.7)

где  $\rho_{\text{каж}}$  – кажущаяся (объёмная) плотность, и могут быть определены по формулам

(2.8)

(2.9)

где  $\Pi$  — открытая пористость, %; K — газопроницаемость, мкм²; A — коэффициент, учитывающий форму пор (в среднем приблизительно численно равен 7).

Полную удельную поверхность порошков и изделий определяют адсорбционными методами по теории Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Например, полная удельная поверхность шамотных изделий ( $\Pi_{\text{отк}}=23~\%,~\rho_{\text{каж}}=2.0~\text{г/см}^3$ ) составляет 0,14 м²/г; динасовых ( $\Pi_{\text{отк}}=16.6~\%,~\rho_{\text{каж}}=1.9~\text{г/см}^3)-0.1~\text{м}^2/\text{г}$ ; периклазовых ( $\Pi_{\text{отк}}=22~\%,~\rho_{\text{каж}}=2.8~\text{г/см}^3$ )  $-0.18~\text{m}^2/\text{г}$ .

### 2.3. Термомеханические свойства

#### 2.3.1. Прочность при обыкновенной температуре

Прочность огнеупоров характеризует его способность сопротивляться разрушению под действием внешних сил, вызывающих деформации и внутренние напряжения, т.е. наибольшим напряжением, при котором материал разрушается. Различают прочность на сжатие (ГОСТ 4071.1-94), изгиб и на раскалывание при диаметральном сжатии (ГОСТ 10180-78).

Предел прочности при сжатии определяется при комнатной

температуре и характеризует свойство образца противостоять сжимающим усилиям. Он зависит от свойств исходного сырья, зернового и химического составов порошков исходного сырья, качества приготовления массы, прессования, сушки, обжига и охлаждения изделий. В связи с этим по пределу прочности при сжатии косвенно можно судить о качестве технологического процесса производства огнеупоров.

Для расчёта предела прочности при сжатии  $\sigma_{cж}$ , МПа, надо разрушающую силу P, МН, разделить на первоначальную площадь сечения образца A, cм²:

(2.10)

Для испытания огнеупоров на прочность при сжатии используют образцы — кубы с размером ребра, равным толщине изготовляемого изделия. Для обычных огнеупоров  $\sigma_{\text{сж}}$  составляет 20-59 МПа, для плотных — 50-100 МПа. Механическая прочность некоторых огнеупорных изделий равна, МПа: динасовых 17,5-25; шамотных > 25; высокоглинозёмистых > 45; периклазовых > 40; хромопериклазовых и периклазохромитовых > 25.

Предел прочности при изгибе более точно характеризует прочностные свойства огнеупорных изделий. Определение ведут на изделиях стандартной формы в виде кирпича. Расстояние между опорами при испытании составляет 200 мм, а давление прилагают со скоростью 5-6 МПа/с. Расчёт прочности производят по формуле

(2.11)

где  $\sigma_{\text{изг}}$  – предел прочности при изгибе,  $\Pi a$ ; P – максимальная нагрузка в момент разрушения, H; l – расстояние между опорами, m; b и h – ширина и толщина изделия соответственно, m.

При диаметральном сжатии цилиндрические образцы испытывают сложные напряжений, и по своему характеру они близки к разрывным. Величину разрывной прочности образцов вычисляют по формуле

(2.12)

где  $\sigma_{\text{разр}}$  – предел сопротивления разрыву, Па; d – диаметр образца, м; l – длина его образующей, м; P – разрушающая нагрузка, H.

Преимуществом метода является то, что при испытании партии образцов одного и того же материала наблюдается меньший разброс

значений.

Ориентировочно можно считать, что предел прочности при изгибе в два-три раза, а прочность при разрыве в пять-десять раз меньше предела прочности при сжатии.

### 2.3.2. Прочность при высоких температурах

Прочность при высоких температурах определяет пригодность огнеупоров как конструкционного материала для службы в различных условиях. Она характеризуется степенью размягчения под постоянной нагрузкой и выражается температурой, при которой наблюдается деформация изделий. Температура деформации огнеупорных материалов под нагрузкой определяется в основном химико-минералогическим и зерновым составом, строением огнеупоров, соотношением между кристаллическими и стекловидными фазами и др.

Температуру деформации под нагрузкой определяют по ГОСТ 4070-2014. Стандартное испытание огнеупорных материалов проводят при нагревании под нагрузкой 0,2 МПа на образцах высотой 50 и диаметром 36 мм, которые высверливают из изделий. Образцы помещают в криптоловую печь и нагревают по специальному режиму. По результатам наблюдений строят диаграмму «температура — деформация»: по оси абсцисс откладывают температуру, по оси ординат — изменение высоты образца (рис. 2.1).

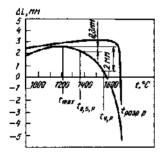


Рис. 2.1. График деформации под нагрузкой при высоких температурах

После испытания по графику устанавливают: точку максимального расширения образца и соответствующую температуру ( $t_{max}$ ) и точки, отвечающие деформациям образца на 0,6 и 4 % и соответствующие им температуры ( $t_{0.6:p}$  и  $t_{4:p}$ ). Деформацию образца на 0,6 % и соответствующую ей температуру  $t_{0.6:p}$  называют температурой начала

деформации. В огнеупорах она зависит от содержания и состава жидкой фазы. Чем больше образуется жидкой фазы, чем меньше её вязкость, тем больше величина деформации. При деформации под нагрузкой 0,2 МПа по ISO 1893-1989 фиксируют температуру, соответствующую деформации образца, %: 0,5; 1; 2; 5.

В соответствии с ГОСТ 4070-2000 (ISO 1893-1989) для теплоизоляционных изделий температуру деформации под нагрузкой определяют при нагрузке 0,05 МПа и фиксируют температуру, отвечающей деформации изделия, равной, %: 0,5; 1; 2 и 5.

Температура начала деформации некоторых огнеупоров под нагрузкой 0,2 МПа составляет, °C: динасовые (96%  $SiO_2$ ) 1600; периклазовые (92 % MgO) 1550; шамотные (40 %  $A1_2O_3$ ) 1400.

Для оценки влияния длительного воздействия высоких температур и нагрузок применяют метод определения ползучести. Ползучесть — это вид необратимой пластической деформации огнеупоров под действием нагрузки. Она зависит от величины приложенной нагрузки, размера зёрен, величины пористости, количества примесей, времени и др. Ползучесть является решающим фактором при выборе огнеупоров, работающих длительное время под нагрузкой при высоких температурах, например в воздухонагревателях доменных печей.

Ползучесть огнеупоров определяют при сжатии либо при изгибе и выражают в единицах скорости деформации  $\varepsilon$ , мм/(мм·ч) — относительное изменение размеров образца в мм за время в часах или секундах и опрееляют по формуле

(2.13)

где  $\Delta l$  – линейное изменение образца, мм; l – начальная длина образца, мм;  $\tau$  – время испытания, ч.

Скорость деформации при температуре 1600 °C и нагрузке 0,2 МПа составляет, мм/(мм·ч): алюмосиликатные (39,1 %  $A1_2O_3$  и времени испытания  $\tau = 50$  ч)  $-1,2\cdot10^{-1}$ ; динасовые (96,23 %  $SiO_2$  и  $\tau = 50$  ч)  $-6\cdot10^{-4}$ ; периклазовые (93,0 % MgO и  $\tau = 6$  ч)  $-1,3\cdot10^{-2}$ .

#### 2.3.3. Постоянство объёма при высоких температурах

При эксплуатации огнеупорных изделий постоянство объёма при высоких температурах имеет большое значение для предотвращения нежелательных изменений в кладке в процессе службы, т.е. необратимых изменений объёма огнеупорных изделий, называемых в зависимости от уменьшения или увеличения его дополнительной усадкой или ростом.

Дополнительную усадку или рост по ГОСТ 5402.1-2000 (ISO 2478-87) определяют по разности объёмов образцов, измеренных до и после обжига при заданной температуре, а затем пересчитывают полученную объёмную усадку (или рост) на линейную в процентах. Для испытания готовят образцы размером по сечению  $30\times30$  и по высоте 60-100 мм. Продолжительность выдержки образцов в печи при конечной температуре 2 ч.

Дополнительную объёмную усадку или рост  $\Delta V$ , %, вычисляют по формуле

(2.14)

где  $V_0$  и  $V_1$  – объём образцов до и после обжига, см<sup>3</sup>.

Дополнительную линейную усадку или рост  $\Delta L$ , %, вычисляют по формуле

(2.15)

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%.

#### 2.4. Некоторые теплофизические свойства огнеупоров

#### 2.4.1. Температурный коэффициент линейного расширения

Температурным коэффициентом линейного расширения (т.к.л.р.) называется свойство материала увеличивать свои линейные размеры при нагревании его на 1 °C, отнесенное к первоначальной длине испытываемого образца, и определяют по формуле

где  $\alpha$  — температурный коэффициент линейного расширения,  $K^{-1}$ ;  $\Delta l$  — изменение размеров образца, мм;  $l_0$  — первоначальный размер образца, мм;  $t_2$ — $t_1 = \Delta t$  — интервал температур, соответствующий изменению размеров  $\Delta l$ , °C.

Значения среднего коэффициента линейного расширения для разных огнеупоров в интервале температур 20-1000 °C приведены ниже,  $\times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>: шамотные 4,5-6,0; корундовые (99 % A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 8,0-8,5; периклазовые 14-15; динасовые 11,5-13; хромопериклазовые 10,0.

Зная величину  $\alpha$ , можно рассчитать величину температурного шва кладки. Длину температурного шва огнеупорной кладки в миллиметрах на 1 м длины рассчитывают по формуле

(2.17)

где L — величина температурного шва в направлении расширения кирпича, мм/м;  $\alpha$  — т.к.л.р.,  $K^{-1}$ ; t — максимальная температура службы, °C. Например, т.к.л.р. периклазовой кладки  $\alpha$  =  $14\times10^{-6}$ , температурный шов при  $t_{max}$  = 1800 °C составит: L =  $14\times10^{-6}\times1800\times10^3$  = 25,2 мм/м

Термический коэффициент объёмного расширения  $\beta$  принимают приблизительно равным утроенному линейному

(2.18)

Это соотношение справедливо для аморфных тел и кристаллов с кубической решёткой.

#### 2.4.2. Теплопроводность

Способность материалов, в том числе и огнеупоров, проводить тепло называется теплопроводностью. Она выражает количество тепла, которое проходит через стенку площадью 1 м², толщиной 1 м в 1 ч при разности температур на противоположных поверхностях стенки 1°С. Эта величина теплопроводности  $\lambda$ , Вт/(м×K), получила название коэффициент теплопроводности. Теплопроводность огнеупорных материалов определяется теплопроводностью твёрдой фазы и теплопередачей через поры.

Коэффициент теплопроводности зависит от химического состава и молекулярного строения материалов, его структуры, пористости и

характера пор, температуры, до которой нагрето изделие. Материалы, простые по химическому составу и строению, более теплопроводны, чем сложные. Так, MgO и CaO имеют большую теплопроводность, чем  $SiO_2$  и  $A1_2O_3$ , а последние в свою очередь обладают большей теплопроводностью, чем муллит  $3A1_2O_3\cdot 2SiO_2$  и силикаты  $2CaO\cdot SiO_2$  и  $CaO\cdot SiO_2$ .

Примеси в огнеупорных материалах, образующие вторую фазу, уменьшают теплопроводность, если она и характеризуется более высокой теплопроводностью, чем основная фаза.

Высокопористые огнеупорные материалы можно представить как двухфазные системы, состоящие из твёрдого вещества, образующего междупоровые перегородки, и воздуха, заполняющего поры огнеупора. Для таких огнеупорных материалов теплопроводность зависит от составляющих фаз и характера структуры и определяется той фазой, которая является сплошной средой. Огнеупоры, содержащие большое количество пор, имеют малое значение коэффициента теплопроводности и обладают высокими теплозащитными свойствами. При температуре 500 °C она определяется зависимостью

(2.19)

где  $\lambda_{\Pi}$  — теплопроводность пористого материала,  $\mathrm{Br}/(\mathrm{M}\cdot\mathrm{K});\ \lambda_0$  — теплопроводность материала с нулевой пористостью;  $\Pi$  — общая пористость в долях единицы; а — коэффициент, значение которого зависит от пористости (при  $\Pi$  = 0,1 a = 1,5; при  $\Pi$  = 0,2-0,25; a = 2,6).

Теплопроводность огнеупорных материалов определяют по ГОСТ 12170-85 при стационарном тепловом потоке и температурах нагрева на горячей поверхности испытуемого плоского образца от 400 до  $1350~^{\circ}\mathrm{C}$ .

Теплопроводность, Вт/(м·К), распространённых материалов колеблется в очень широких пределах: 0,024 для воздуха при 0 °С и 0,078 при 1000 °С; для шамотных, динасовых и периклазовых при 1000 °С соответственно составляет 1,51, 1,63 и 3,5. Каолиновая вата в интервале 100-600 °С имеет теплопроводность  $\sim$  0,116 и 0,2 Вт/(м·К) при объёмной плотности 200 и 400 кг/м³ соответственно. Теплопроводность насыпных зернистых материалов до 1000 °С практически не зависит от материала частиц и определяется их размером, а при температуре до 100-200 °С не зависит и от размера частиц и составляет  $\sim$  0,23 Вт/(м·К).

Нанопористые материалы с порами менее 100 нм имеют теплопроводность ниже, чем у воздуха. Это объясняется тем, что в такой

структуре диамерт пор материала меньше средней длины свободного пробега молекулы газа (длдя воздуха она равна 60 нм при 0 °C). Поэтому молекулы будут сталкиваться только со стенками пор без переноса энергии путём упругих ударов (столкновений) между собой, что позволяет снизить теплопроводность материала до сверх низких значений.

### 2.4.3. Термическая стойкость

Термическая стойкость характеризует способность огнеупоров противостоять, не разрушаясь, резким изменениям температуры. Около 1/3 огнеупорных материалов разрушается вследствие недостаточной их термостойкости. Разрушеншие огнеупорных изделий происходит в результате возникновения в них внутренних напряжений, связанных с появлением градиента температуры по сечению изделия. При этом величина внутренних напряжений в огнеупорном материале, при прочих равных условиях, зависит от его прочности, упругости, теплопроводности, термического расширения, а также от геометрических характеристик изделия и условий теплового нагружения.

Термостойкость оценивается в форме критериев и обозначается буквой R. Величину R определяют по формуле

(2.20)

где  $P_b$  – предел прочности огнеупора, МПа;  $\mu$  – коэффициент Пуассона (для огнеупоров имеет значение в пределах 0,2-0,3);  $\alpha$  – коэффициент температурного линейного расширения,  $K^{-1}$ ; E – модуль упругости (модуль Юнга), МПа.

Термостойкость, кроме того, зависит от темплопроводности ( $\lambda$ ) и температуропроводности ( $\alpha$ ). Эти показатели вводят в критерий термостойкости и получают критерии

(2.21)

(2.22)

Физический смысл критериев термостойкости означает разрушающий градиент температур ( $\Delta T$ ) и имеют размерность [град]. Чем больше значение R или  $\Delta T$ , тем выше термостйкость.

Большое влияние на термостойкость оказывает хими-

ко-минеральный, а также зерновой состав порошков, из которых изготовлен огнеупор (чем крупнее зерновой состав шихты, тем больше около крупных зёрен разрывов и микротрещин).

Термостойкость огнеупорных изделий определяют несколькими методами. Условно их делят на две группы: метод определения термостойкости по разрушающей разности температур ( $\Delta T$ ) при медленном создании в изделии разрушающего температурного градиента; метод резких теплосмен (воздушных или водных).

Первые методы требуют применения сложной аппаратуры, изготовления образцов высокой точности обработки, что делает их мало пригодными для массового контроля продукции, и они, как правило, применяются при разработке новых материалов и изучении их характеристик. Метод резких теплосмен получил широкое применение для технического контроля в производстве огнеупорных материалов благодаря универсальности, простоте аппаратурного оформления и неплохой воспроизводимости результатов.

Во всех странах, кроме США, испытания на термостойкость проводят на отдельных образцах, имеющих форму нормального кирпича. Температура нагрева в стандартах установлена от 950 до 1400 °C. Охлаждение образцов и изделий производится обычно в проточной воде, реже — на воздухе.

В России определение термостойкости ведут в соответствии с ГОСТ 7875.1-94 или 7875.2-94. Для испытания берут или выпиливают изделия размерами 230×113×65 мм, высушивают и взвешивают. Нагревают их в специальной электропечи с нагревателями из карбида кремния SiC. Изделия вводят в разогретую до 1300 °C печь торцом на глубину 50 мм (по длине) и выдерживают в течение 10 мин при этой температуре. Затем изделия вынимают из печи и опускают нагретым концом в бак с проточной водой (температурой 5-25 °C) на глубину 50 мм на 5 мин, после чего изделия выдерживают 5-10 мин на воздухе. Нагрев и резкое охлаждение повторяют до тех пор, пока образец не потеряет 20 % массы. Один нагрев и охлаждение составляют теплосмену.

Термостойкость по теплосменам  $TC_{1300\text{-вода}}$  некоторых огнеупоров равна: динасовых 1-2; шамотных 10-25; высокоглинозёмистых 15-20; периклазовых 1-2; периклазохромитовых 5-20.

Для определения термостойкости огнеупорных легковесов стандартной методики в настоящее время нет.

Используют и другие методы определения термостойкости, на-

пример испытание с охлаждением нагретого изделия воздухом или испытание трубок с быстрым нагревом изнутри или снаружи и др.

#### 2.4.4. Температуропроводность

Температуропроводность a, ( $\text{м}^2/\text{c}$ ) характеризует скорость распространения температуры и определяется по формуле:

$$a = \lambda/c \rho_{\kappa a \nu c}, \tag{2.23}$$

где  $\lambda$  — теплопроводность,  $B\tau/(M\cdot K)$ ;  $\rho_{\kappa a ж}$  — кажущаяся плотность,  $\kappa \Gamma/M^3$ ; с — теплоёмкость Дж/( $\kappa \Gamma \cdot K$ ).

Характеристика теплофизических свойств распространённых видов огнеупоров приведена в табл. 2.2.

	изические свойства	

Огнеупорные изделия	Теплопровод- ность, Вт/(м·К) при температуре, °С		Теплоёмкость, кДж/(кг·К) при температуре, °С			Кажущаяся плотность,г/см <sup>3</sup>	Температуропроводность, м²/с при температуре, °C,×10 <sup>-6</sup>			
	20	500	1000	20	500	1000	Кпло	20	500	1000
Шамотные	1,16	1,34	1,51	0,83	1,0	1,08	2,0	0,7	0,67	0,7
Динасовые	1,16	1,40	1,63	0,79	0,96	1,0	1,9	0,77	0,77	0,86
Периклазовые	5,82	4,66	3,5	0,92	1,08	1,08	2,6	2,42	1,66	1,25
Корундовые	29,1	10,04	5,82	0,83	1,0	1,08	3,8	9,2	2,74	1,42

### 2.4.5 Теплоаккумулирующая способность

Способность огнеупора брать (аккумулировать) на себя при нагревании и отдавать при охлаждении теплоту выражается теплоак-кумулирующей способностью b,  $\text{Bt} \cdot c^{0.5} / (K \cdot \text{м}^2)$ 

$$b = \sqrt{\lambda c \rho_{\text{Ka} \text{K}}} \ , \tag{2.24}$$

где  $\lambda$  — теплопроводность,  $B \tau / (M \cdot K); \ c$  — удельная теплоёмкость Дж/(кг·К);  $\rho_{\text{каж}}$  — плотность, кг/м³.

Коэффициент аккумуляции тепла огнеупора является комплексной характеристикой и в большей степени отражает способность материала к длительной работе. Величина в непосредственно связана с рабочей температурой эксплуатации. Для каждого вида огнеупора в интервале температур от 500-600 до 1000-1200 °C её изменератур от 500-600 до 1000-1200 °С её изменератур от 500-600 от 600 °С её изменератур от 500-600 от 600 °С её изменератур от 500-600 от 600 °С её от 6

нение колеблется в пределах  $\pm 10$  %. Средняя величина коэффициента аккумуляции  $b_{cp}$  от рабочей температуры эксплуатации огнеупорных изделий может быть представлена графически (рис. 2.2) и выражена уравнением

$$b_{\rm cp} = 0.093 \exp(0.004 \cdot T),$$
 (2.25)

где  $b_{cp}$  — среднее значение коэффициента аккумуляции тепла огнеупором в интервале 600-1200°C,  $B \cdot c^{0.5} / (M^2 \cdot K)$ ; T — рабочая температура эксплуатации огнеупора, °C.

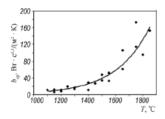


Рис. 2.2 Зависимость  $b_{cp}$  от T

# 2.5. Сопротивление разрушению под действием шлаков, металлов и газов

Значительная часть огнеупорных материалов (до 70 %) разрушается химическим путём в результате взаимодействия со шлаками, металлами и газами. Скорость и характер процессов взаимодействия определяют продолжительностью службы огнеупорной кладки.

В процессе эксплуатации под воздействием расплавов шлаков, металлов и при градиенте температур в толще кладки огнеупорные изделия приобретают зональное строение. Каждая зона имеет свои физико-химические свойства, вследствие чего при колебании температур в тепловых агрегатах в изделиях возникают внутренние напряжения, которые при определённых условиях могут вызвать разрывы в изделии и его разрушение в виде скалывания и шелушения.

Образование зон в изделиях связано с миграцией легкоплавких расплавов, поступающих в огнеупор из рабочего пространства металлургических агрегатов под влиянием разности температур в кладке. Наиболее сильное разрушающее воздействие на огнеупор оказывают расплавы шлаков. Разрушение огнеупоров шлаками носит сложный характер, и оценить их стойкость (шлакоустойчивость) каким-то одним показателем трудно, так как при повышении температуры взаимодействие огнеупора со шлаком резко увеличивает скорость хими-

ческих реакций и уменьшается вязкость шлаков.

Шлакоразъедание зависит от химико-минерального состава огнеупора и шлака, структуры огнеупора, вязкости шлака и условий воздействия шлака на огнеупор (скорости движения, направления движения, давления шлака и др.), а также от их смачиваемости шлаком: чем выше смачиваемость, тем ниже их шлакоустойчивость. Например, углерод плохо смачивается шлаками и весьма слабо взаимодействует, поэтому введение его в корундовые, периклазовые, шамотные и другие огнеупоры способствует повышению их стойкости.

Шлак, контактирующий с огнеупорной футеровкой, вступает в химическое взаимодействие (процесс коррозии), в результате чего образуется расплав шлака и огнеупора, который глубоко проникает в футеровку и образует поверхностный слой определенной толщины. При движении он смывается потоком шлака или стекает. Этот процесс удаления продуктов взаимодействия называется эрозией.

Шлаки и огнеупоры подразделяют на основные, кислые и нейтральные. Основные металлургические шлаки содержат 50-75 % основных оксидов CaO, MgO, FeO и др. Кислые шлаки содержат до 70 %  $SiO_2$  и других кислотных оксидов. Как правило, основные огнеупоры (периклазовые, доломитовые и др.) хорошо противостоят основным шлакам, а кислые (динасовые) — действию кислых шлаков. Нейтральные огнеупоры (корундовые, хромитовые) примерно одинаково сопротивляются действию кислых и основных шлаков.

Огнеупоры, как пористые материалы, впитывают расплав, количество которого зависит от объёма открытых пор, их размера и текстуры. Пропитка увеличивается с уменьшением пористости и размера пор. Шлаки достигают при наличии градиента температуры такой глубины, при которой они застывают. Для металлургических шлаков эта температура равна  $\sim 1450~^{\circ}\mathrm{C}$ .

Количественно взаимодействие огнеупоров с расплавами описывается следующими правилами: химический состав огнеупора и особенно его связка должен соответствовать основности шлака. Поэтому оксиды CaO и MgO широко используют при футеровке конвертеров, электросталеплавильных и других печей. Для повышения стойкости изделий необходимо получать изделия с прямой связью между кристаллами. Исходные материалы в этом случае должны содержать как можно меньше примесных оксидов.

Металлы в меньшей степени разрушают огнеупоры. Основным продуктом окисления стали является FeO, в марганцовистых сталях,

кроме монооксида железа, образуется MnO. Продукты раскисления и окисления стали взаимодействуют с огнеупором.

Газовая фаза влияет на стойкость огнеупоров тогда, когда она способствует образованию легкоплавких продуктов взаимодействия. Газы, содержащие CO и  $CO_2$  разрушают огнеупоры в результате физического и химического воздействия. При наличии в шлаке оксидов железа восстановительная среда способствует переходу их в закисную форму, которая является более агрессивной, например, к динасовым и алюмосиликатным огнеупорам. Кроме того, CO, проникая в огнеупор, разлагается при  $400\text{-}600\,^{\circ}\text{C}$  по реакции  $2\ CO \rightarrow CO_2 + C$ . Образовавшийся сажистый углерод отлагается в порах огнеупора, при этом оксиды железа и само железо являются катализаторами этой реакции.

Разрушение огнеупорных материалов газами зависит от их общей пористости и характера их распределения.

Прогнозирование стойкости огнеупорных материалов в зарубежной и отечественной практике производят с помощью индексов устойчивости (i). Например, индекс устойчивости ковшового шамотного кирпича определяют по формуле

$$i_{\rm k} = \frac{2\Pi}{\rho_{\rm waw}} + 2V + \frac{3500}{\sigma_{\rm cw}} + 200\Gamma,$$
 (2.26)

для периклазохромитового огнеупора, применяемого в металлургических печах,

$$i_{M} = \Pi + 4SiO_{2} + \frac{210}{\sigma_{MRE, 1260}^{0}C},$$
 (2.27)

для доломитопериклазовых огнеупоров на смоляной связке для кладки конвертеров

$$i_{\text{\tiny KOH}} = \frac{\Gamma \times 10^5}{\sigma_{\text{\tiny MSL} 1100}^{\,0} \text{\tiny C}},\tag{2.28}$$

где  $\Pi$  – открытая пористость, %;  $\rho_{\text{каж}}$  – кажущаяся плотность, г/см³; V – остаточное линейное изменение после нагревания в течение 2 ч при 1500 °C, %;  $\Gamma$  – газопроницаемость, н $\Pi$ м;  $\sigma_{\text{сж}}$ ,  $\sigma_{\text{изг}}$  – пределы прочности при сжатии, изгибе при определенной температуре,  $\Pi$ a;  $\text{SiO}_2$  – содержание диоксида кремния в изделиях, %.

## 2.6. Правильность формы, точность размеров и постоянство свойств излелий

Правильность форм и точность размеров определяют качество кладки стен и сводов. Если изделия имеют значительные отклонения от требуемых по размерам, наблюдается неплотности в кладке и снижается строительная прочность элементов печи. Поэтому нормативные документы на готовые изделия строго регламентируют допуски по размерам и правильность форм, например для установок вакуумирования стали требуются шлифовка и сортировка по допускам.

В зависимости от величины отклонения от установленных размеров, кривизны (стрелы прогиба), отбитости углов, наличия отдельных выплавок, трещин, посечек и т.п. огнеупорные изделия делятся на сорта. Допуски по размерам зависят от класса, сорта изделий и их габаритов. Они тем меньше, чем выше класс и сорт изделий, и тем больше, чем больше размеры изделий.

При наличии у изделий отбитости углов и притуплений рёбер кладка стен получается менее плотной и ровной, что увеличивает проникновение в неё шлаков и металла.

Трещины и посечки снижают качество огнеупоров, так как являются механически слабыми местами и могут облегчить разрушение огнеупорных изделий при колебаниях температуры, при ударах, а также являются местами наибольшего проникновения расплавов в огнеупор. В связи с этим их размеры и количество также ограничиваются нормативными документами.

Легкоплавкие примеси, содержащиеся в сырье в концентрированном виде, образуют выплавки. В алюмосиликатных огнеупорах (шамотных) выплавки получаются при наличии в глине зёрен пирита FeS; в динасовых изделиях – при наличии включений слюды и т.п.

#### Глава 3. ТЕХНОЛОГИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ОГНЕ-УПОРОВ

#### 3.1. Технология динасовых огнеупоров

### 3.1.1. Определение

К динасовым относятся огнеупорные изделия, содержащие  $SiO_2$  не менее 93 %. Оксиды кальция и железа (минерализаторы) с кремнезёмом при высоких температурах образуют расплав, под воздействием которого кварц частично или полностью переходит в тридимит и кристобалит. Этот переход сопровождается уменьшением плотности, и для качественного динаса плотность должна быть не более 2,37, а для высококачественного — 2,34-2,35 г/см $^3$ . Таким образом, фазовым составом и огнеупорной основой динасовых изделий является кремнезём в форме тридимита, кристобалита и небольшого количества остаточного кварца, связанных высококремнезёмистым стеклом. Огнеупорность динаса составляет 1690-1720 °C.

Динасовые огнеупоры применяются в печах чёрной и цветной металлургии, коксохимической и стекольной промышленности, в различных нагревательных печах.

## 3.1.2. Сырьё

Для производства динаса применяют кремнезёмистое сырьё с содержанием  $SiO_2$  не менее 98 %, известь, минерализующие добавки и органические (клеящие) вещества. Основными кремнезёмсодержащими материалами, используемыми в производстве динаса, являются кварциты, горные породы, состоящие из зёрен кварца, сцементированные кварцевым цементом. По микроструктуре кварциты делятся на кристаллические и цементные. Кварцит, поступающий в производство, должен быть однородным, без включений жильного кварца, оксидов железа, слюды, пирита, сланцев и т.п. Примеси снижают качество кварцита, особенно оксид алюминия, содержание которого для различных марок кварцитов регламентируется не более 1,3 % (табл. 3.1). Содержание значительного количества локально сконцентрированных примесей может вызвать при обжиге появление выплавок.

Природные кварциты представляют собой твёрдые и плотные горные породы; их твёрдость по шкале Мооса равна 7, а пористость не превышает 0,1-2,5 % для плотных и 4-13 % для пористых. При нагре-

вании кварциты перерождаются, переходя в лёгкие модификации с более низкой плотностью, при этом истинная плотность кварцитов снижается с 2,65 до 2,35 г/см $^3$ . Эти переходы сопровождаются разрыхлением кварцитов, снижением их прочности и увеличением пористости.

Таблица 3.1. Основные требования к кварциту

Tuomique 5.1. O enobible Tpeoobaniss it it is in the paper.					
Показатели	K-98-100	K-97-100	ПКК8-97	ПКК-972	
	К-98-45	K-97-45			
Массовая доля SiO <sub>2</sub> , не менее	98,0	97,0	97,0	95,0	
Массовая доля $Al_2O_3 + TiO_2$ , не	1,1	1,3	0,9	2,0	
более					
Массовая доля Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	0,6	0,7	0,2	0,2-0,35	
Массовая доля СаО, не более	-	0,5	-	-	

Кварциты для изготовления динасовых изделий должны иметь плотный раковистый излом без видимых включений. Кроме химического состава, кварциты должны удовлетворять технологическим требованиям. В основу классификации положены: плотность кварцитов и отношение их к обжигу, т.е. скорость перерождения в лёгкие модификации. Критерием скорости перерождения является истинная плотность кварцитов после их обжига при 1450 °С и выдержке при этой температуре 2 ч. В технологии предпочтение отдают плотным медленно перерождающимся кварцитам, мало разрыхляющимся в обжиге. Пористые кварциты могут служить вспомогательным сырьём и используются в тонкомолотом виде. Запасы кварцитов для производства динаса в России практически неограничены. Месторождения кварцитов имеются на Украине (Овручевское и Антоновское), Урале (Первоуральское), Сибири (Анджеро-Судженское) и др. Ниже приведены группы кварцитов по скорости перерождения:

	1 1
Группа кварцитов	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>
Весьма медленно перерождающиеся	> 2,50
С замедленной скоростью перерождения	2,45-2,50
Со средней скоростью перерождения	2,40-2,45
Быстро перерождающиеся	< 2,40

Минерализующие добавки вводят в шихту в количестве 1-2 % для повышения термостойкости в обжиге и облегчения перерождения кварца в тридимит. Наибольшее распространение получил железистый минерализатор, который совместно с CaO и SiO<sub>2</sub> в обжиге образует расплав при температуре  $1100\,^{\circ}$ C.

Их готовят отдельно и вводят в шихту в виде известково-железистой смеси (ИЖС) с разным соотношением оксидов кальция и железа или известкового молока (ИМ). Цель подготовки добавок — получение их в тонкодисперсном состоянии (в виде водного шликера или в сухом виде), для лучшего распределения в шихте.

Обожжённую комовую известь подают в гасильный барабан с избытком воды. Выходящее из барабана известковое молоко процеживается через сито, для удаления непрореагировавших частиц и может использоваться самостоятельно или применяться для получения ИЖС.

Железосодержащая добавка (окалина прокатных цехов, пиритные отходы, конвертерные шламы) измельчается до фракции менее 0,2 мм мокрым способом с известковым молоком (при использовании ИЖС) или в сухую с комовой известью (при использовании сухих минерализаторов). Измельчение проводят в шаровых или вибрационных мельницах периодического или непрерывного действия.

Готовая ИЖС должна содержать не менее 26 % CaO, 10-11 % оксидов железа и 3,0 % по сухой массе ЛСТ.

Клеящие добавки (ЛСТ или аналоги) используются для повышения связанности массы, а после сушки — прочности сформованного сырца. Они поступают в произвотство в виде жидкого концентрата или сухого порошка, разводятся горячей водой до заданной концентрации раствора, позволяющей их дозировать, и подаются в коррекционные мешалки, в которых готовится раствор ИЖС или направляют для увлажнения шихты (при использовании технологии сухих минерализаторов).

Известь выполняет следующие функции: придает массе некоторую связанность, что даёт возможность прессовать её на прессах (в данном случае известь выполняет роль пластификатора); при сушке известь связывает зёрна кварцита и придает прочность сырцу (выполняет роль цемента); в ходе обжига CaO образует с SiO<sub>2</sub> и другими добавками жидкую фазу, которая активно участвует в формировании каркаса огнеупора (известь – минерализотор при превращении кварца в тридимит). Поэтому правильное её распределение в массе - главное требование при подготовке массы. Для производства динаса применяют свежеобожженную известь, содержащую CaO > 90 %, MgO < 5 %, другие примеси < 5 %. При гашении водой известь должна давать пластичное тесто, не содержать ни недожога, ни пережога. В случае недожога известь плохо гидратируется вследствие наличия карбона-

тов кальция ( $CaCO_3$ ) и других, а при пережоге образовавшиеся оксиды CaO и MgO менее активны по отношению к воде и трудно получить качественное известковое молоко. Известь должна гаситься в течение 10 мин. Качество извести должно удовлетворять требованиям  $\Gamma OCT$  9179-77.

#### 3.1.3. Схема производства динаса

Принципиальная схема производства динасовых огнеупоров приведена на рис. 3.1.

Переработка кварцитов. Она включает дробление, обогащение, измельчение, рассев и тонкий помол кварцитов, поступающих в производство. Дробление и измельчение кварцитов проводят в несколько стадий. Грубое дробление осуществляют в щёковых дробилках с размерами входной щели 1200×1500×300 мм. Максимальный размер кусков кварцита при этом не должен превышать 1 м в одном измерении. На среднее дробление в щёковых и конусных дробилках типа КСД-2200Б кварцит поступает в кусках размером не более 300 мм в поперечнике. После дробления кварцит поступает на виброгрохот СМД-121А для промывки водой и последующего разделения на классы. В результате промывки в виде шлама удаляются в основном глинистые и другие примеси. К тому же мокрые кварциты в дальнейшем меньше выделяют пыли при измельчении.

Помол кварцита производят на бегунах с самоотсевом с тяжёлыми катками массой до 6 т и размерами отверстий в броневых ситах 6 мм. Зерновой состав кварцитов бегунного помола составляет, мас. %: остаток на сите 6 мм не более 7, фракции 3-2 мм не менее 20. При помоле в бегунах для снижения пылевыделения разбрызгивают воду, и порошок увлажняется до влажности 1,8-2,0 %. Степень измельчения кварцита и производительность бегунов регулируют диаметром отверстий броневых сит и количеством подаваемого материала.

Тонкодисперсную фракцию кварцитового порошка <0,09 мм получают помолом, как правило, в двухкамерных трубных мельницах «отказа» после рассева порошка на вибрационных ситах. Содержание частиц кварцита после помола размерами <0,09 мм должно быть не менее 80 %. Тонкость помола регулируют загрузкой шаров в камеры, размерами шаров и крупностью загружаемого кварцита. Приготовленные молотые материалы хранятся раздельно в бункерах.

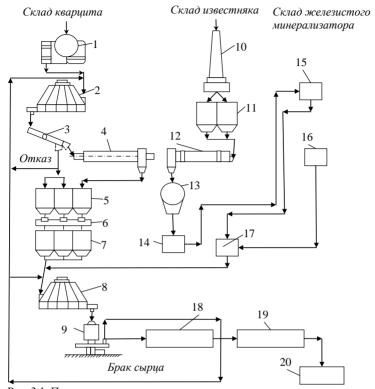


Рис. 3.1. Принципиальная схема производства динаса:

1 – дробильные машины; 2 – помольные машины; 3 – рассеивающие устройства; 4 – трубомельница; 5 – бункеры молотых материалов; 6 – дозаторы; 7 – бункеры шихты; 8 – смесители; 9 – пресс; 10 – шахтная печь; 11 – бункеры извести; 12 – гасильный барабан; 13 – шаровая мельница; 14 – мешалка ИЖС; 15 – вибросито; 16 – раствор ЛСТ; 17 – мешалка известково-железистого шликера; 18 – сушилка; 19 – печь, 20 – склад готовых изделий

*Шихта*. Динасовой шихтой называют смесь сухих порошков различной крупности. Оптимальный зерновой состав, обеспечивающий хорошую укладку зёрен кварцита и формуемость масс, содержит как крупные (до 3 мм), так мелкие (< 0.088 мм) зёрна кварцитового порошка. Минимальная пористость динасового сырца достигается при содержании фракции 3-1 мм 20-25 %, фракции 1-0.5 мм -10-20 % и

фракции < 0.5 мм - 50-60 %. Сильное влияние на плотность сырца и количество тридимита в изделиях оказывает содержание в тонкой фракции зёрен размером < 0.088 мм. Чем тоньше зерновой состав, тем большая часть кварца превращается в тридимит в обжиге. При крупном зерновом составе увеличивается содержание кристобалита.

*Подготовка минерализаторов*. В производстве динаса наибольшее распространение получил известково-железистый минерализатор, состоящий из водной суспензии извести, железистых добавок и ЛСТ.

Оксид кальция на заводах получают обжигом в печах природных известняков:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
.

По химическому составу обожженная известь должна содержать CaO не менее 90 %,  $CaCO_3 + MgCO_3$  – не более 5 %, количество полуторных оксидов ( $Fe_2O_3$ ,  $A1_2O_3$ ) и  $SiO_2$  – не более 5 %.

Известь вводят в виде суспензии гидрата кальция, получаемой путём гашения CaO водой:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

и при избытке воды такая суспензия получила название «известкового молока». Процесс гашения извести сопровождается большим выделением тепла. Гашение извести проводят в специальном барабане с последующим помолом непогасившихся мелких (< 0,5 мм) кусочков извести в шаровой мельнице. Плотность приготовленного известкового молока должна находиться в пределах 1,20-1,25 г/см<sup>3</sup>.

Для приготовления известково-железистого минерализатора суспензию известкового молока смешивают с железистыми компонентами в соотношении 2:1 по объёму и измельчают дополнительно в трубной мельнице. Приготовленную смесь перекачивают в корректировочную ёмкость, в которую вводят в виде раствора плотностью 1,3 г/см³ ЛСТ в количестве 3,0 % на сухую массу. Готовая известково-железистая смесь содержит, %: СаО не менее 26, оксидов железа 10-11, ЛСТ 3-4, остальное — вода. Ёмкости для хранения известково-железистой смеси оборудуются непрерывно действующими пропеллерными мешалками для предотвращения оседания твёрдых частиц гашеной извести и железистой добавки.

Приготовление динасовых масс. Динасовую массу готовят на смесителях интенсивного перемешивания (СИП) СМ-1500 (типа «Айрих»). Производительность смесителей составляет 4-5 т/ч.

При приготовлении динасовых масс в таких смесителях длительность приготовления масс сокращается на 30-35 % и снижается домол

кварцита. Загрузка компонентов массы в смеситель осуществляется автоматически. Первоначально загружается кварцитовый порошок, в который вводится расчётное количество известково-железистой смеси. Общее время смешения массы в смесителях составляет 8-10 мин. Влажность динасовых масс находится в пределах, %: 5,0-5,5 для обычных изделий, 7-8,5 для легковесных и 4-4,5 для плотных и высокоплотных изделий, изготавливаемых на гидравлических прессах.

Прессование изделий. Динасовая масса, из которой прессуют изделия, представляет собой смесь измельчённого кварцита требуемого зернового состава с введённой известково-железистой смесью (минерализатором). Динасовые массы являются непластичными, жёсткими, и их прессование затруднено.

Для прессования динасовых изделий применяют механические, фрикционные и гидравлические прессы. Можно пользоваться также вибрационной трамбовкой. На механических прессах прессовое давление достигает 25-200, а на гидравлических – до 1200 МПа. При прессовании динасового сырца коэффициент заполнения формы принимают равным 1,45-1,50. Равномерная плотность спрессованного сырца достигается поддержанием на оптимальном уровне массы в питателе пресса, которое обеспечивается автоматическим регулятором (например, у прессов «Лайс»). На фрикционных прессах масса перед засыпкой в форму взвешивается из расчёта получения необходимой плотности сформованного сырца. Кажущаяся плотность спрессованного сырца должна быть не менее 2,30 г/см<sup>3</sup>.

Наиболее распространёнными видами брака при прессовании динасового сырца являются: наружные и внутренние трещины, заусенцы, сыпучесть углов и кромок, перекос и кривизна изделий, отбитость и притуплённость углов и рёбер, низкая кажущаяся плотность, несоответствие размерам и др. Увеличение влажности массы выше нормы, тонких фракций в зерновом составе, давления и скорости прессования, неравномерность заполнения форм массой, отсутствие отверстий для выхода запрессованного воздуха чаще всего являются причинами перепрессовки изделий, которая обусловливает разрывы сплошности массы и появление продольных трещин, расположенных перпендикулярно направлению прессования сырца.

Фасонные изделия сложной формы и больших габаритов изготовляют вручную с использованием трамбовок и разборных форм. Сформованный динасовый сырец имеет низкую механическую прочность (не более 1,5 МПа). Применяя высокие давления прессования (>

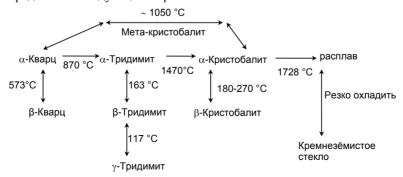
 $100~\mathrm{M}\Pi a)$  и введением в шихту пластифицирующих добавок, можно повысить прочность сырца до 3,0-5,0 МПа.

Сушка. Сушат динасовый сырец в туннельных сушилах с противоточным движением теплоносителя. В процессе сушки из сырца удаляется влага и влажность сырца снижается с 4,0-5,0 до 0,5-1,0 % происходит кристаллизация  $Ca(OH)_2$  и образуются гидросиликаты кальция, предел прочности при сжатии сырца возрастает до 10-15 МПа.

Температура теплоносителя (горячего воздуха), подаваемого в сушила, зависит от массы сырца и составляет 180-200 °С для изделий массой до 8 кг и 100-120 °С для изделий массой свыше 40 кг. Время сушки зависит от массы, ассортимента изделий и периодичности проталкиваний вагонеток, температуры теплоносителя и колеблется в пределах от 7-9 ч для нормальных изделий до 20-36 ч для изделий массой до 40 кг при периодичности проталкивания 0,5-1 ч. Фасонные изделия, формуемые трамбованием, сушатся в течение 72 ч с периодичностью проталкивания до 4 ч. Высушенный сырец при простукивании стальным молотком должен издавать чистый (не глухой) звук.

Обжиг. Обжиг динасовых изделий является наиболее сложным и дорогим технологическим переделом производства. В ходе обжига протекают разнообразные физико-химические процессы, которые идут в твёрдой и жидкой фазах и сопровождаются большими объёмными эффектами. Изменение объёма связано с перестройкой кристаллической решетки  $\beta$ -кварца в тридимит и кристобалит, в результате чего плотнность уменьшается с 2,65 (для  $\beta$ -кварца) до 2,33-2,35 г/см $^3$  (для тридимита и кристобалита).

Схему превращения кремнезёма в лёгкие модификации можно представить следующим образом:



Горизонтальные полиморфные превращения протекают медленно и являются практически необратимым, в то время как переходы в пределах одной модификации (вертикальные переходы) происходят сравнительно легко и являются обратимыми. Например, при нагревании до 800 °С природный  $\beta$ -кварц переходит при 573 °С в  $\alpha$ -кварц, а при охлаждении от указанной температуры вновь принимает форму  $\beta$ -кварца.

В присутствии минерализаторов, дисперсная часть образует расплав при высоких температурах,  $\alpha$ -кварц превращается в  $\alpha$ -тридимит путём растворения  $\alpha$ -кварца в расплаве и кристаллизации из него  $\alpha$ -тридимита. В отсутствие минерализатора сухое перерождение, характерное для крупных зёрен шихты, идёт образование  $\alpha$ -кристобалита. Указанные фазовые переходы сопровождаются изменениями объёма. Эти изменения для некоторых фаз таковы, %:

β-кварц  $\rightarrow α$ -кварц +0,82; β-тридимит  $\rightarrow γ$ -тридимит +0,20; α-кварц  $\rightarrow α$ -тридимит +16,0; β-кристобалит  $\rightarrow α$ -кристобалит +2,80; α-кварц  $\rightarrow α$ -кристобалит. +15,4.

Под влиянием фазовых переходов спекание динаса при обжиге происходит без уплотнения, чаще с разрыхлением и увеличением пористости. Динас упрочняется в обжиге благодаря образованию кристаллического каркаса из тридимита. Обжиг динаса в основном ведут в туннельных печах, которые по лёгкости обслуживания, возможности автоматизации всего процесса обжига являются наиболее прогрессивными печами. Техническая характеристика туннельной 243-м печи приведена ниже:

Длина печи, м	243
Ширина печного канала, м	3,2
Высота печного канала в зоне обжига, м	1,435
Число позиций, шт	81
Температура обжига, °С	1390-1425
Число обжиговых позиций, шт	24-26
Длина вагона, м	3,1
Ширина вагона, м	3,0
Затвор	Гидравлический
Расход газа на обжиг, м <sup>3</sup> /ч	780-850
Давление газа, кПа	4,3
Расход воздуха на горение, м <sup>3</sup> /ч	8000-10000
Число проталкиваний вагонов (прогонок) в сутки	12-14

Садку сырца производят на печные вагоны с исправной футе-

ровкой, ходовой частью и металлической арматурой. От тщательности подготовки подины и укладывания рядов сырца в горизонтальных плоскостях зависит качество обожжённых изделий. Садочное место должно быть оборудовано стационарными габаритными шаблонами для ограничения размеров столбиков и ёлок. Сырец в садке укладывают с подсыпкой песком каждого ряда так, чтобы исключить завалы ёлок и столбиков по вертикали при проталкивании вагонов в печи и обеспечивают устойчивость садки.

Характеристика садки сырца на туннельные вагоны приведена ниже:

Число ёлок, шт	2
столбиков, шт	5
Длина ёлок, длина столбиков, мм	1100
Расстояние между ёлками (ширина камеры горения), мм	350
Высота садки, мм	1200-1260
Ширина ёлок, мм	2800
столбиков, мм	500
Расстояние между столбиками (ширина сквозных каналов), мм	80
Высота подсада из двух рядов нормальных кирпичей, уло-	222
женных на ребро, мм	

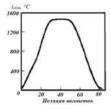
Садка должна хорошо омываться газами, иметь хорошо развитую поверхность, доступную газовым потокам, и в то же время быть устойчивой.

Режим обжига на каждом предприятии устанавливается опытным путём для каждого типа печи, вида применяемого кварцита, ассортимента изделий и других факторов. На рис. З.2. приведена кривая обжига динаса в 243-м туннельной печи Первоуральского динасового завода при 10-11 проталкиваниях вагонеток в сутки. Скорость подъёма температуры при нагревании до 1200-1300 °C, как правило, не превышает 20-25 °/ч, при более высоких и до конечной, равной 1420-1440 °C, не должна превышать 3-5 °/ч. Большая скорость подъёма при высоких температурах приводит к неравномерному росту ёлок и появлению брака изделий.

До температуры 600 °C охлаждение динаса ведут с максимально возможной скоростью, ниже 600 °C и особенно в интервале 300-100 °C скорость охлаждения резко уменьшают, так как при этом происходят обратимые полиморфные превращения тридимита и кристобалита, сопровождающиеся объёмными изменениями. При обжиге динаса существенное значение имеет атмосфера в печи. Восстановительная

атмосфера способствует появлению расплава в изделиях при более низкой температуре (~ 1100°C) и тем самым устраняет внутренние напряжения в сырце. делает пламя более «мягким».

Свойства изделий. По фазовому составу динасовые изделия состоят, мас. %: из тридимита 40-60; кристобалита 20-40; остаточного кварца 1-6 и стекловидной фазы 10-14. Соотношение этих минералов в зависимости от числа обжигов меняется (рис. 3.3), и возрастает количество тридимита.



Содержание, % 100 80 40 20 Число обжигов

туннельной печи

Рис. 3.2 Кривая обжига динаса в 243-м Рис. 3.3. Изменение минерального состава динаса в процессе обжига: 1 тридимит; 2 – кристобалит; 3 – кварц; 4 - стекло

Огнеупорность динаса зависит от химического состава и при содержании SiO<sub>2</sub> 95-98 % она составляет 1710-1730 °C. Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа колеблется в пределах 1650-1670 °C. Присутствие кварца, а также слабо сформированного тридимитового сростка, снижает температуру деформации. Предел прочности при сжатии динасовых изделий в нормальных условиях колеблется в пределах 20-60 H/мм<sup>2</sup>. Термостойкость динаса при испытании по стандартной методике (нагрев до 1300 °C и охлаждение в проточной воде) не превышает 1-2 теплосмены вследствие больших объёмных изменений при температурах < 600 °C. При колебаниях температуры не ниже 600 °C термостойкость динаса высокая, так как расширение его в области высоких температур незначительное.

Динас является материалом кислым, поэтому он хорошо противостоит кислым металлургическим расплавам. Оксиды железа и кальция, присутствующие в большом количестве в силикатном расплаве, интенсивно разрушают динасовый огнеупор путём оплавления. Повышение плотности динаса в этом случае будет способствовать возрастанию его шлакоустойчивости.

## 3.2. Технология алюмосиликатных огнеупоров

# 3.2.1. Технология шамотных, каолиновых и полукислых огнеупоров

 $extit{Шамотными}$  называют огнеупоры, содержащие  $A1_2O_3$  от 28 до 45 % и изготовляемые из смеси огнеупорных глин и/или каолинов и инертного обожжённого заполнителя (шамота), изготовленного из глин или каолинов.

Полукислые огнеупоры содержат  $A1_2O_3 < 28 \%$  и  $SiO_2 > 65 \%$ .

В зависимости от исходного сырья различают: шамотные; шамотно-каолиновые и каолиновые, изготовляемые из каолинов с добавкой глины; полукислые (кварцеглинистые и кварцекаолиновые), содержащие примеси кварца и изготовляемые на глинистой связке.

По количеству шамота (инертного обожжённого заполнителя) в шихте различают: бесшамотные, малошамотные (до 30%), шамотные (от 40 до 65%) и многошамотные (> 80%) изделия.

В зависимости от влажности шамотных масс различают изделия, изготовляемые из пластичных (содержание влаги > 15%) и полусухих масс (содержание влаги до 10%).

Cырьё. Для производства шамотных, каолиновых и полукислых огнеупоров исходным сырьём служат природные огнеупорные глины и каолины. Огнеупорные глины имеют огнеупорность  $> 1580\,^{\circ}\mathrm{C}$ . В России наиболее распространены три типа глин: каолинитовые, гидрослюдистые и монтморилонитовые. Комбинация их образует ряд промежуточных типов глин. Каолинитовые и гидрослюдистые глины имеют близкий химический состав, но каолинитовые спекаются при более высокой температуре.

Каолинит — минерал состава  $Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$ , имеет плотность 2,28-2,59 г/см³, твёрдость по шкале Мооса около 1; цвет от белого до светло-желтого. Кроме каолинита, характерного для каолинитовых глин, в других типах глин встречаются монтморилонит  $Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot nH_2O$ , монотермит  $0.2R_2O\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2\cdot 1.5H_2O$  + аq (где R — R, R). Кроме огнеупорных глин, в промышленности применяют каолины: первичные, оставшиеся на месте их образования, и вторичные, перенесённые водным или воздушным потоком в другое место и переотложенное.

Огнеупорные глины менее чистое сырьё и отличаются от каолинов повышенным содержанием примесей, они более высокодис-

персны. Например, каолины содержат щелочных оксидов не более 1 %, а огнеупорные глины – до 3-5 %; содержание оксидов CaO и MgO соответственно 1-1,5 и 3-4 %. Их плотность находится в пределах 2,5-2,8 г/см<sup>3</sup>. Первичные каолины, как правило, содержат в качестве примеси свободный кварцевый песок, который сравнительно легко удаляется при обогащении. Глины трудно поддаются обогащению.

Глины — это совокупность грубодисперсных и коллоидно-дисперсных частиц, состоящих главным образом из водных силикатов алюминия. При затворении водой они переходят в пластическое состояние и легко поддаются формовке. После обжига глина теряет свою пластичность. По минеральному составу глины крайне неоднородны и содержат различные примеси. Несмотря на это, они обладают многими общими свойствами. Главнейшие из них: водозатворяемость, пластичность, связующая способность, значительная усадка и усушка.

Благодаря общности свойств, всякую глину условно рассматривают состоящей из глинистого вещества и неглинистой части. Глинистое вещество — это каолинит, галлуазит, пирофиллит, монтморилонит и другие глинообразующие минералы пластинчатого строения. Неглинистая часть, в зависимости от месторождения глины, содержит мелкие частицы кварца, полевого шпата, слюд, пирита и других веществ. Содержание неглинистой части в огнеупорных глинах составляет обычно не более 6-7 %.

Обычно глины состоят из отдельных комочков, представляющих собой агрегаты глинистых частичек. При смешивании сухой глины с водой глинистые частички адсорбируют на своей поверхности воду, создавая вокруг себя сольватную оболочку, что вызывает набухание глины. Эта водная сольватная оболочка называется плёночной водой. Некоторый избыток воды заполняет пространство между отдельными комочками глины, благодаря чему она превращается в глинистое тесто — дисперсную систему, состоящую из глины и воды. При дальнейшем прибавлении воды глиняное тесто переходит в суспензию.

В технологии определённое значение имеют пластичность и связующая способность глин. Как правило, чем выше пластичность, тем лучше связующая способность. По количеству песка, %, связываемого глиной, выделяют четыре группы по связующей способности:

 Связующие
 50

 Пластичные
 20-50

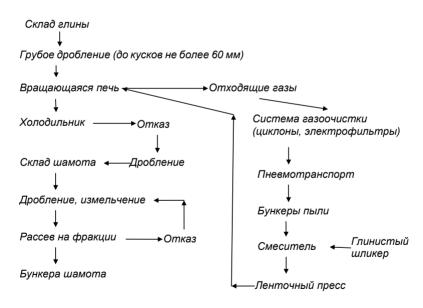
 Тощие
 20

 Камнеподобные (сухарные и сланцы)
 Не образуют теста

и не связывают

К высокопластичным глинам относятся часов-ярские; к пластичным — кумакские, латненские, мойские, нижне-увельские; к среднепластичным — аркалыкские, белкинские, суворовские; к малопластичным и непластичным — положский каолин, туманянские камнеподобные глины, еленинский каолин. Из числа известных месторождений наиболее крупными являются Часов-Ярское, Латненское, Боровичско-Любытинское, Богдановическое, Белкинское, Суворовское, Нижне-Увельское, Мойское, Аркалыкское, Трошковское огнеупорных глин, Владимировское, Просяновское, Еленинское, Кыштымское и другие месторождения каолинов.

Производство шамота. Шамот получают обжигом глины до пористости не более 5 %. Наибольшее распространение в промышленности получили вращающиеся печи. Схема обжига глины во вращающейся печи по сухому способу приведена ниже:



Глина со склада подается на грубое дробление в дробильные вальцы, где измельчается на куски не более 60 мм и транспортирующими устройствами направляется на обжиг во вращающуюся печь.

Во время обжига в печи происходят существенные изменения

глины, связанные с потерей массы, усадкой и изменением минерального состава. Из глины по мере её движения во вращающейся печи постепенно удаляется свободная, а затем и химически связанная вода. Каолинит, лишенный влаги, необратимо теряет пластичность.

Заметное спекание глин наблюдается при температурах > 800 °C и сопровождается уменьшением пористости. Усадка глин в обжиге составляет 3-16 %. Температура обжига зависит от типа глин и составляет, °C: каолинитовых 1350-1450, монотермитовых 1100-1200.

Для обжига глины получила распространение вращающаяся печь с длиной корпуса 60 м и диаметром  $3\times3,6$  м. Производительность таких печей находится в пределах 12-16 т/ч. Печь расходует до 2300 м $^3$ /ч природного газа и до 10000 м $^3$ /ч первичного воздуха. Из вращающейся печи шамот поступает в холодильник, заканчивающийся сеткой с размером ячейки 10 мм. Фракция > 10 мм подвергается измельчению и совместно с основной частью шамота фракции 10-0 мм направляется в силосные башни или склад на хранение. Шамот, полученный во вращающейся печи, не подвергается дроблению.

При движении материала в печи дымовыми газами уносится много частиц тонких фракций из разных зон печи. Пылеунос зависит от свойств глины, режима обжига, размеров печи, скорости движения дымовых газов и других факторов и колеблется от 14 до 25 %, поэтому дымовые газы обязательно очищают, перед их сбросом в атмосферу.

Отходящие газы очищаются от пыли в системе газоочистки, включающей циклоны и электрофильтры. Пыль, уловленную в циклонах и электрофильтрах, перерабатывают в смесителе с глиной, получаемой от осыпи в пылевой камере, увлажняют глинистым шликером и уплотняют в ленточном прессе. Готовые брикеты загружаются в печь.

Для обжига глины на шамот применяют и другие тепловые агрегаты, например, шахтные печи.

Зерновой состав шамота влияет на свойства изделий, особенно когда его содержание превышает 70-75 % в шихте. Различают два типа зерновых составов: непрерывный, в котором нет резкой разницы между отдельными фракциями; переход от крупной к средней и тонкой более или менее непрерывный; прерывный, с более или менее резким переходом от одной фракции к другой, от крупной к средней и от средней к тонкой.

При производстве шамотных изделий пластическим способом шамот не классифицируют, так как его содержание в массе меньше,

чем глины, и зёрна шамота полностью окружены глинистым веществом. При производстве многошамотных изделий размер зёрен и соотношение отдельных фракций оказывают влияние на плотность укладки. В этом случае шамот фракционируют на две-три фракции, отличающиеся между собой размерами в 10-20 раз. По верхнему пределу крупности выделяют три типа шамота с размером зерна, мм: 5-4, 4-3 и 3-2 в зависимости от размера изготовляемых изделий и требуемых свойств. Размер и содержание тонких фракций (< 0,1 мм) определяют опытным путём. Мелкие фракции влияют на плотность укладки и способствуют спеканию, но затрудняют прессование изделий.

Для большинства изделий шамот не разделяют на фракции, но нормализуют содержание зёрен < 0.5 мм (35-45 %), иногда и < 0.063 мм (15-20 %). Зерновой состав шамота, часто используемого предприятиями, следующий:

Фракция, мм	> 3	3-2	2-0,5	< 0,5
Содержание, %	2-5	3-10	35-45	35-50

К общепринятым относят также следующие положения: для производства плотных шлакоустойчивых изделий берут шамот с меньшим верхним пределом крупности (более тонкозернистый); для производства термостойких изделий с большим верхним пределом крупности (более грубозернистый).

Для многошамотных изделий, в которых глины мало, имеет существенное значение плотность укладки шамотных зёрен. Например, для трёхфракционных порошков плотность укладки (в непрерывном зерновом составе) из фракций (средние размеры): x=4,46 мм, y=0,71 мм и z=0,089 мм наиболее плотная укладка получается при соотношении фракций в смеси 0,7x+0,1y+0,2z. Пористость сырца при этом не более 15-16 %.

С помощью зернового состава регулируется также и усадка изделий. Грубозернистые массы являются менее усадочными, а тонкозернистые – более высокоусадочными при одном и том же их количестве. Увеличение содержания тонкой фракции в пределах от 30-35 до 50-55 % сопровождается ростом огневой усадки с 2 до 3-3,5 % и повышением плотности изделий с 2,27 до 2,30 г/см<sup>3</sup>. Колебание содержания глины в пределах 5-25 % при неизменном количестве крупной фракции заметного влияния на величину усадки не оказывает.

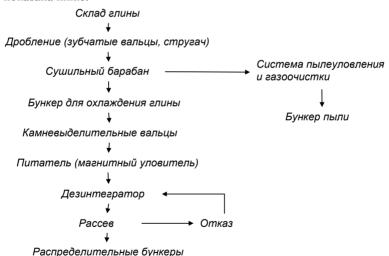
Шамотный порошок требуемого зернового состава получают помолом шамота в шаровой мельнице. Кроме шаровой мельницы,

применяют вальцы, бегуны и другие помольные машины. Рассев шамота на отдельные фракции производят на ситах (вибрационных, качающихся и др.). Возврат, т.е. фракцию порошка, не прошедшую через сито с максимальным размером (как правило, верхнее), возвращают на повторное измельчение в мельницу. Готовые порошки требуемого зернового состава хранят в бункерах.

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

При пластическом способе производства верхний предел измельчения глины достигает 0,6-1,0 мм; при полусухом способе, когда глина вводится в ограниченном количестве и должна быть равномерно распределена по поверхности зёрен шамота, верхний предел крупности не превышает 0,2-0,5 мм.

Типовая технологическая схема подготовки связующей глины показана ниже:



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.

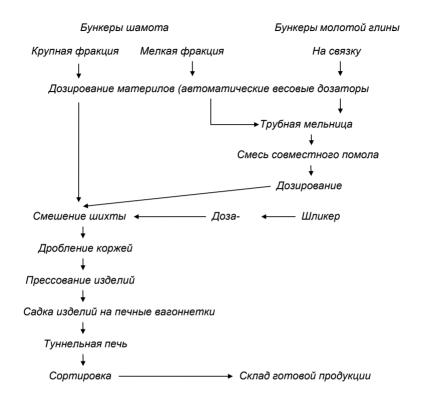
В качестве теплоносителя применяют дымовые газы от сжигания природного газа, отходящее тепло обжиговых печей и т.д. Температура входящих газов в сушильный барабан составляет не более 900 °C, на выходе — не ниже 100 °C. Влажность глины в процессе сушки снижается от 15-20 до 7-10 %. Время пребывания глины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

Помол сухой глины производят в дезинтеграторах, молотковых и шаровых мельницах и бегунах. Наибольшее распространение получили дезинтеграторы. Однако их применение требует удаления из глины крупных кусков недробимого материала (металла, камней и т.п.), попадание которых в корзину приводит к выходу из работы дезинтегратора.

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 высоко эффективные аппараты. Такими аппаратами являются электрофильтры и рукавные фильтры, степень улавливания пыли в которых составляет не менее 98 %.

Глину на связку можно получить и другими способами, например, комбинируя сушку и помол в одном агрегате (аэробильная мельница) или путем распыления глиняного шликера в распылительных сушилках конструкции НИИстройкерамика.

Производство изделий полусухим способом. Подавляющее большинство шамотных, каолиновых и полукислых огнеупоров производят полусухим способом из масс влажностью 5-8 %. Оптимальное содержание глины находится в пределах 8-12 %, причем часть глины 2-3 % вводят в виде шликера. Шликер готовят в пропеллерных мешалках из молотой глины и водного раствора лигносульфоната технического плотностью  $1,03-1,06~\text{г/см}^3$ . Плотность готового шликера в зависимости от содержания в нём глины находится в пределах  $1,16-1,30~\text{г/см}^3$ . Схема производства изделий полусухим способом приведена ниже:



Массу для полусухого прессования готовят либо путём смешения глины и шамота с последующим введением воды или шликера, либо шамот предварительно увлажняют шликером (водой) и затем смешивают с сухой глиной. Наилучшие результаты получены, когда глина и шамот смешиваются по схеме, приведенной выше. В этом случае часть глины вводится в виде шликера, а основное количество — в виде совместного помола связующей глины и тонкомолотого шамота. При совместном помоле глины и тонкой фракции шамота достигается очень хорошее смешение. Для приготовления массы применяют смесительные бегуны и бегунковые смесители центробежного действия типа СМ-842, C-568, CБ-93, СБ-138А и др. Смесительные бегуны, наряду со смешением, дополнительно уплотняют массу, поэтому после смешения массу пропускают через протирочное сито. Производительность смесительных бегунов при 6-8 замесах в час составляет 8 т/ч.

Прессование шамотных изделий полусухим способом производят на коленорычажных прессах типа СМ-1085, СМ-1085А и гидравлических прессах фирмы «Лайс». Давление прессования зависит от количества глины в шихте и находится в пределах от 40 до 100 МПа. Увеличение давления прессования положительно влияет на повышение плотности и шлакоустойчивости изделий, снижение пористости. В то же время при больших давлениях прессования возникает перепрессовка изделий. Помимо коленорычажных, для прессования изделий используют фрикционные, а для прессования крупногабаритных изделий (блоков) – гидравлические пресса.

Наиболее частым браком при прессовании полусухих масс является перепрессовка, появляющаяся вследствие запрессовки воздуха в массе и при снятии давления наблюдается расширение изделия. Перепрессовка может возникнуть также вследствие больших упругих деформаций. Перепрессовочные трещины могут также появиться при нарушении дозировки массы в пресс-форму пресса и зернового состава исходного порошка. При прессовании тонкозернистых масс происходит налипание её на пуансоны, что устраняют путём посыпки поверхности тонким порошком шамота, подогревом прессующих пластин верхнего и нижнего пуансона и другими способами.

Контроль за давлением прессования на коленорычажных прессах ведут по величине электрического тока двигателя пресса. Например, при прессовании нормальных шамотных изделий на прессе СМ-1085 сила электрического тока должна быть не менее 50 А; при прессовании высокоплотного ковшового кирпича - 80 А.

Предел прочности при сжатии спрессованного сырца составляет не менее 5,0 МПа, что позволяет использовать механизированную садку изделий на печные вагоны или формировать пакеты с последующей садкой их на печные вагоны. С этой целью сырец от пресса укладывают на специальные подставки в соответствии со схемой пакетной садки в зависимости от марки изделия. Пакет имеет ширину 760 мм и длину 1200 мм. Высота пакета в соответствии со схемой садки зависит от марки изделия. Готовые пакеты транспортируют на участок садки, где с помощью специальной клети осуществляют садку пакета на под печной вагонетки. Для этого на под предварительно укладывают «ножки». Их также укладывают перед садкой пакетов второго ряда. Таким образом, на одном печном вагоне помещают 12 пакетов по 6 пакетов в одном подсаде (рис. 3.4).

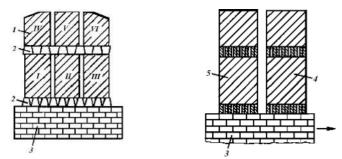
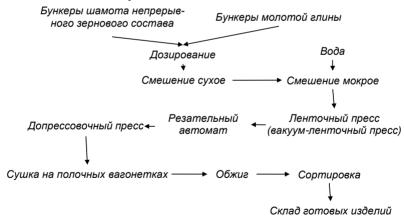


Рис. 3.4. Схема формирования пакетов и порядок загрузки их на туннельный вагон: 1 – пакеты; 2 – «ножки»; 3 – туннельный вагон; 4 – I подсад; 5 – II подсад

Производство изделий пластическим способом. Этим способом в настоящее время изготовляют в основном фасонные огнеупоры повышенной сложности. Пластические массы применяют при ручной формовке различных изделий.

Принципиальная схема производства шамотных изделий пластическим способом приведена ниже.



Условно весь процесс производства можно разделить на получение заготовки из пластичной массы на ленточном или вакуум-ленточном прессе и прессовании из неё сырца на допрессовочных прессах.

Смешение в обоих случаях ведут с помощью двухвальных смесителей. Шихту увлажняют водой до влажности 18-20 % и направляют

на начальное уплотнение в ленточный пресс. Для повышения пластичности массы применяют вакуумирование массы до остаточного давления 2,66 кПа и переработку в вакуум-ленточных прессах.

Основное уплотнение массы происходит в головке ленточного пресса, куда масса подаётся с помощью шнека под давлением около 2 МПа. Производительность ленточного пресса составляет 10-12 т/ч.

Наиболее частый брак в работе ленточного пресса — образование слоистости заготовки (свиль), вызванное неравномерным движением массы через мундштук пресса. Внутренние слои движутся по центру быстрее, чем внешние, испытывающие трение о стенки формы. Для уменьшения трения подогревают мундштук, создают водную плёнку между стенкой формы и движущейся массой, изменяют конструкцию мундштука и др.

Окончательное оформление заготовки в сырец производят на допрессовочных прессах различных конструкций: эксцентриковых, кривошипных, фрикционных и др. Прессовое усилие, развиваемое этими прессами, невелико и составляет около 3,0 МПа. Для предотвращения налипания массы к стенкам пресс-формы её смазывают смесью керосина (98 %) и стеарина (2 %). После прессования на допрессовочном прессе сырец помещают на полочную вагонетку и направляют в сушила.

Сушка и обжиг шамотных огнеупоров. Влажность шамотного сырца, спрессованного из пластических масс, находится в пределах 16-18 %, при полусухом прессовании – 6-9 %.

Сырец пластического прессования сушат в один ряд на полочных вагонетках. В сушилах происходит удаление воды, что ведёт к повышению механической прочности и уменьшению размеров сырца. Усадка сырца пластического формования в зависимости от влажности массы, содержания глины в ней и её качества достигает 6 %, а конечная влажность составляет не более 2-3 %. Сушка сырца должна проходить так, чтобы разница во влажности наружных и внутренних слоёв изделия была как можно меньше. Для сушки сырца применяют туннельные сушила, в которых сырец, находящийся на полочных вагонетках, движется по туннелю навстречу подогретому воздуху. Температура теплоносителя на входе составляет 120-140, а на выходе 35-40 °C. Сушка сырца заканчивается за 20-30 ч. Сушила делают блоками из нескольких туннелей длиной от 25 до 40 м. Число туннелей в блоке зависит от необходимой производительности, влажности сырца и режима сушки.

Характерными видами брака сушки сырца пластического прессования являются трещины на гранях изделий, неравномерная усадка (кривизна) и влажность изделий по высоте вагонетки и др., которые ликвидируют путём регулирования скорости, температуры по высоте туннеля, увеличения подачи теплоносителя и т.п.

Изделия полусухого прессования сушат на вагонетках туннельных печей. В этом случае сушила объединяют с туннельной печью. Длина сушил составляет 30 м (10 позиций печных вагонеток). Теплоносителем служит воздух, отбираемый из зоны охлаждения туннельной печи. Температура воздуха на входе в сушила составляет 210-230, на выходе 90-100 °C. Расход теплоносителя на сушку составляет 70000-80000 м³/ч. Продолжительность сушки колеблется в пределах 14-21 ч, при этом конечная влажность высушенных изделий, как правило, не превышает 1 %.

Шамотные изделия в настоящее время обжигают в туннельных печах. Режим обжига строится с учётом всех процессов, происходящих в сырце при нагревании.

При нагревании до 200 °C из сырца удаляется остаточная влага, при 400-600 °C в связующей глине происходит разложение каолинита по реакции:

$$A1_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow A1_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow$$
, каолинит метакаолинит

которая сопровождается усадкой до 0,50 %. При дальнейшем нагревании в интервале температур 600-900 °C происходят равномерная линейная усадка до 1,0 %, окисление органических примесей, сульфидов и разложение карбонатов. Собственно спекание изделий начинается при 1000-1100°C.

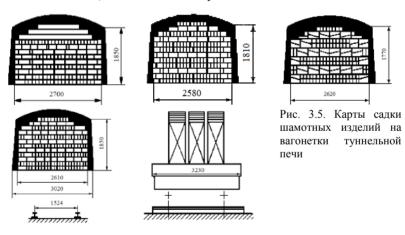
Конечная температура обжига зависит от типа связующей глины и для шамотных огнеупоров равна  $1300\text{-}1450\,^{\circ}\text{C}$ , каолиновых  $-1450\text{-}1550\,^{\circ}\text{C}$ . Повышение температуры обжига приводит к пережогу и повышению пористости изделий, снижению температуры деформации под нагрузкой. При конечной температуре обжига делают выдержку в течение  $4\text{-}8\,^{\circ}\text{L}$ .

Основная задача обжига состоит в том, чтобы обжечь шамотные изделия как можно более равномерно на всю толщину садки, без внешних дефектов, трещин, посечек, деформаций. Режим обжига в туннельных печах зависит от свойств глин, состава шихты, вместимости печной вагонетки и времени обжига. Различают два режима обжига: для шамотных изделий с содержанием глины около 50 %, и

для многошамотных с содержанием глины не более 15-20 %. В определённых пределах режим обжига можно регулировать интервалом проталкивания вагонов через печь, который составляет 0,5-1,5 ч.

На продолжительность и качество обжига оказывает влияние садка сырца на печные вагоны. Садку сырца ведут в соответствии с картой садки и перед проталкиванием вагона контролируется обжигальщиком (рис. 3.5). Изменение карты садки или массы изделий на вагоне требует разработки новых параметров режима работы печи.

Для нормальной работы туннельной печи необходимо поддерживать стабильный гидравлический режим. С этой целью стыки всех вагонеток, поступающих в печь, уплотняют глиняной промазкой или огнеупорным войлоком из алюмосиликатной ваты, нанося на заднюю полку металлической рамы последнего стоящего в сушиле вагона слой шамотноглиняной массы (соотношение глины и шамота 1:4). Очередная вагонетка передней балкой металлической рамы плотно сжимает слой массы, чем обеспечивает уплотнение стыка вагонеток.



По длине печи гидравлический режим поддерживается песочным затвором, в который засыпают сухой шамот с размером зерен 2-5 мм. Уплотняющие устройства с мягким уплотнением (двери) входного и выходного концов печи в рабочем состоянии должны быть опущены на подины печных вагонов. Давление в зоне обжига составляет 3-5, а разрежение — в зонах охлаждения и подогрева до — 7-14 мм.вод.ст.

Газовый режим при обжиге шамотных изделий не регламенти-

руется, и в туннельных печах он, как правило, окислительный. В качестве топлива применяют природный газ и мазут. Первичный воздух в зоне обжига подают непосредственно с топливом вентиляторами высокого давления (ВВД-9), а вторичный поступает из зоны охлаждения за счёт перепада давления на границах зоны обжига. Расход условного топлива на обжиг составляет 9-10 % при температуре обжига 1320-1380 °C.

При охлаждении расплав, образовавшийся в изделиях во время обжига при высоких температурах, затвердевает, и изделия приобретают высокую механическую прочность. В зоне охлаждения шамотные изделия охлаждаются до 60-70 °C. С целью укорочения зоны и ускорения охлаждения применяют рассредоточенную подачу воздуха в зону охлаждения в двух — трёх точках в разрывы между вагонами. Воздух в зону охлаждения подаётся специальными вентиляторами в количестве 100-115 тыс.м³/ч. На практике скорость охлаждения составляет 60-70 °C/ч.

Для отсоса дымовых газов в туннельной печи применяют дымососы (например Д-18), создающие разрежение в зоне подогрева в пределах 8-14 мм.вод.ст. Тягу в печи для поддержания заданного разрежения регулируют с помощью направляющего аппарата дымососа.

К шамотным огнеупорным изделиям, как разновидность их, относятся шамотнокаолиновые. Их технология мало чем отличается от технологии шамотных. Различия заключаются в исходном сырье и в более высоких температурах обжига, как шамота, так и изделий на его основе. Каолин содержит меньше примесей, чем огнеупорные глины (2,5-3 вместо 5-6 %); они более грубодисперсны, а поэтому спекаются при более высоких температурах. Выход муллита у них на 5-10 % выше, чем у шамотных, и составляет 55-60 %.

Производство шамотнокаолиновых огнеупоров основано на использовании вторичных, либо отмученных первичных каолинов, из которых получают каолиновый шамот. Для снижения температуры обжига и повышения плотности спеченного шамота вводят небольшое количество (до 10-15 %) высокопластичной низкоспекающейся глины. В остальном схема мало чем отличается от шамотной технологии.

Схема производства полукислых огнеупоров представляет собой обычную технологию шамотных изделий. Полукислые массы вследствие малой пористости кремнезёма отличаются от шамотных меньшей влажностью. Свойства полукислых огнеупоров во многом зависят от качества глины и величины зёрен кремнезёма. Тонкодисперсный

кремнезём образует больше расплава в обжиге, чем крупнозернистый. Кроме того, крупнозернистый кварц способствует образованию на изделиях посечек и трещин.

Основные свойства шамотных, каолиновых и полукислых изделий. Огнеупорность данных изделий находится в пределах 1580-1770 °С и зависит от их химического и минерального составов. Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа составляет, °С: для шамотных 1250-1400, для каолиновых 1450-1550, для полукислых 1300-1400. Все алюмосиликатные огнеупоры имеют хорошую термостойкость, и, как правило, она выше у многошамотных изделий. Так, изделия, изготовленные из пластических масс, выдерживают от 6 до 12, а из полусухих - от 7 до 50 водных теплосмен. Предел прочности при сжатии у шамотных огнеупоров не менее 10,0-12,5, каолиновых – 30,0 и полукислых – 10-15 МПа. Пористость шамотных, каолиновых и полукислых изделий в зависимости от их назначения колеблется в пределах 15-30 %. Полукислые огнеупоры в службе имеют меньшую усадку, чем шамотные, а некоторые из них дают рост. Объёмопостоянство полукислых изделий в службе обеспечивается подбором количества и размера зёрен кварцитового компонента. В этом их преимущество перед шамотными.

## 3.2.2. Технология высокоглинозёмистых огнеупоров

По ГОСТ 28874-2004 высокоглинозёмистые изделия выделяют в четыре группы в зависимости от их фазового состава и содержания  $Al_2O_3$ : муллитокремнезёмистые (45-62 %  $Al_2O_3$ ); муллитовые (62-72 %  $Al_2O_3$ ); муллитокорундовые (72-90%  $Al_2O_3$ ); корундовые (>90%  $Al_2O_3$ ). По мере повышения содержания  $Al_2O_3$  в изделиях количество образующегося расплава уменьшается, а огневые свойства повышаются, растёт шлакоустойчивость особенно к кислым шлакам.

Сырьё. Для производства высокоглинозёмистых огнеупоров используют: технический глинозём, электроплавленый корунд и природные минералы группы силлиманита (кианит, андалузит, силлиманит), диаспор и др.

*Технический глинозём* является промежуточным продуктом алюминиевой промышленности, содержащим в зависимости от марки от 94 до 98,5 %  $A1_2O_3$ > 0,06-2 %  $SiO_2$  0,03-1 %  $Fe_2O_3$ , 0,5-0,8 %  $Na_2O$ . Глинозём характеризуется преобладанием зёрен от 30 до 70 мкм, в виде пористых до 50 % сферолитов. Плотность технического глино-

зёма составляла 3,5-3,6 г/см<sup>3</sup>, насыпная масса - 0,8-1,0 г/см<sup>3</sup>.

Электроплавленый корунд получают электроплавкой технического глинозёма или восстановительной плавкой бокситов. В зависимости от вида электрокорунда содержание  $Al_2O_3$  составляет для белого 99 %, для нормального 97-98 % и для монокорунда 98-99 %. Плотность корунда в форме  $\alpha$ - $Al_2O_3$  находится в пределах 3,95-4,01 г/см $^3$ , а твёрдость по шкале Мооса — 9. Электрокорунд — материал высокотвёрдый и используется для производства абразивного инструмента.

Природные гидраты глинозёма, входящие в состав горной породы — боксита, состоят из гидраргиллита, бёмита и диаспора и имеют общую формулу  $A1_2O_3$ · $nH_2O$  (n = 1-3). Бокситы содержат до 20 %  $Fe_2O_3$ . Для производства высокоглинозёмистых изделий обычно используют бокситы, содержащие не более 5-10 %  $Fe_2O_3$ . Они не постоянны по химическому составу и при обжиге дают большую огневую усадку.

Природные силикаты глинозёма, имеющие общую молекулярную формулу  $Al_2O_3$ · $SiO_2$ , — кианит (дистен), андалузит и силлиманит, образуют группу минералов силлиманита. При нагревании они необратимо переходят в муллит по схеме

$$3(A1_2O_3{\cdot}SiO_2) \rightarrow 3A1_2O_3{\cdot}2SiO_2 + SiO_2.$$

муллит кристобалит

Некоторые свойства минералов группы силлиманита приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Свойства минералов группы силлиманита

Минерал	Твёрдость Плотность, г/см <sup>3</sup> Прираще		Плотность, г/см <sup>3</sup>		Температура
	по шкале	до	после	объёма	начала образо-
	Mooca	обжига	обжига	при обжиге, %	вания муллита, °С
Кианит	4,5-7	3,50-3,70	3,02-3,09	16,3-18,0	1300
Андалузит	7-7,5	3,10-3,20	3,02-3,20	3,0-5,4	1400
Силлиманит	6-7	3,23-3,25	2,92-3,02	7,0-8,0	1550

Наибольшие объёмные изменения претерпевает кианит, поэтому его вводят в состав огнеупорных масс в обожжённом виде. Андалузит и силлиманит можно вводить в массы без предварительного обжига.

Природные минералы группы силлиманита содержат примеси и требуют обогащения. Обогащение позволяет получать концентраты с содержанием  $A1_2O_3$  до 60%, а сумма остальных примесных оксидов

 $K_2O$ ,  $Na_2O$ , CaO, MgO и  $Fe_2O_3$  не превышает при этом 2 %. Огнеупорность концентратов > 1800 °C.

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.

В производстве высокоглинозёмистых огнеупоров условно выделяют два передела: производство высокоглинозёмистого шамота и производство изделий. Основой производства является получение плотноспеченного высокоглинозёмистого шамота, который служит отощающим материалом и связывается при прессовании изделий высокопластичной глиной. Подготовка глины на связку происходит аналогично и ничем не отличается от производства шамотных огнеупоров. Высокие требования к высокоглинозёмистым изделиям распространяются и на глину для связки. Содержание нежелательных примесей (оксидов железа, кальция, магния и др.) должно быть как можно меньше. Высокоглинозёмистые изделия изготовляют по многошамотной 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 высокоглинозёмистого шамота. Использование технического глинозёма позволяет получать все виды высокоглинозёмистых изделий. Высокоглинозёмистый шамот в этом случае получают по схеме (рис. 3.6).

Соотношение глины и технического глинозёма определяется расчётом для готовых изделий, причём содержание  $A1_2O_3$  в шамоте принимают на 5-10 % больше, чем в готовых изделиях. Это необходимо, так как в связку идет глина с меньшим содержанием  $A1_2O_3$ .

Технический глинозём, имеющий форму сферолитов, плохо спекается, поэтому его подвергают тонкому помолу в трубных мельницах диаметром 1,5 и длиной 5,6 м. При небольших масштабах производства применяют барабанные мельницы с длительностью помола до 5-6 ч. Мелющими телами являются стальные шары диаметром 10-15 мм. Тонкость помола контролируется остатком на сите 10000 отв/см² и должна быть не более 2 %. Расход электроэнергии при помоле составляет около 60 кВт·ч/т.

Смешение молотых глинозёма и глины производят в смесителе типа СМ-115 с одновременным увлажнением смеси до 17-18 %. Неплохие результаты даёт сухое смешение в шаровой мельнице. Смешение с доувлажнением до 25-28 % производят в двухвальном смешение с доувлажнением до 25-28 % производят в двухвальном смешение с доувлажнением до 25-28 % производят в двухвальном смешение с доувлажнением до 25-28 % производят в двухвальном смешение с доувлажнением до 25-28 % производят в двухвальном смешением до 25-28 % производят в двухвальном смешением до 25-28 % производят в смесителе смешением двухвальном двухвально

сителе с последующей переработкой и уплотнением в вакуум-ленточном прессе. Получаемые заготовки размерами  $50\times50\times50$  мм направляются на обжиг во вращающиеся или другие типы печей.

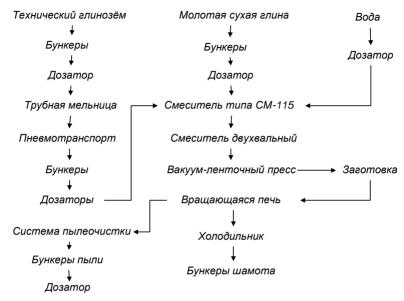


Рис. 3.6. Технологическая схема производства высогоглинозёмистого шамота

Шамот обжигается при более высоких температурах и тем выше, чем выше содержание в шихте  $A1_2O_3$ . Температура обжига колеблется в пределах 1550-1650 °C. 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. Это важно и с экономической точки зрения.

При выборе зернового состава руководствуются теми же правилами, что и в технологии многошамотных огнеупоров. Чаще 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 намола 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. 3.7):

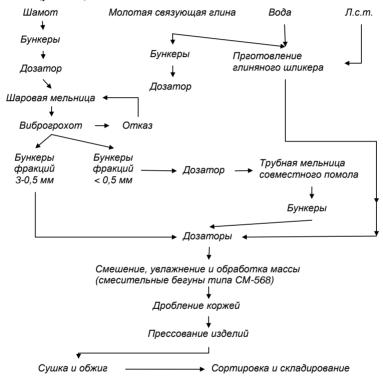


Рис. 3.7. Технологическая схема производства высокоглинозёмистых изделий

В практике применяют следующие составы шихт:

высокоглинозёмистые изделия с содержанием  $A1_2O_3 > 65$  % 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 %;

муллитокорундовые изделия повышенной термостойкости с содержанием  $A1_2O_3$  76-78 % содержат шамота фракции 3-1 мм 50 % и совместного помола 50 %. Тонкость помола глины и шамота контролируют остатком на сите 0,063 мм, содержание остатка не должно быть более 5 %.

Смешение производят на бегунах с тяжелыми катками со строгим соблюдением порядка подачи материалов в смеситель. Сначала загружается крупная фракция шамота и вводится глиняный шликер плотностью 1,30-1,35 г/см<sup>3</sup>. 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 тех же прессах, что и многошамотные изделия: типа «Лайс», СМ-1085А и др. Для повышения качества изделий число прессований в минуту снижается до четырёх. Широко используют и фрикционные прессы типа 4КФ200. Необходимая плотность здесь достигается за счёт ударов штемпеля (6-7). Крупные высокоглинозёмистые блоки прессуют на гидравлических прессах типа «Лайс». Плотность сформованного сырца в зависимости от типа используемого пресса находится в пределах 2,70-2,85 г/см<sup>3</sup>.

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

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 1550-1650 °C. Длительность обжига составляет 80 ч. Производительность такой печи 50 тыс.т/год. Условный расход толива составляет ~ 20 %. Низкая высота садки необходима в данном случае для равномерного обжига и исключения расслаивания при движении теплоносителя по высоте канала туннельной печи.

Специфичным видом брака при обжиге высокоглинозёмистых изделий особенно при содержании  $Al_2O_3>80$  % является разрыхление изделий, связанное со вторичным муллитообразованием. Для уменьшения разрыхления рекомендуют уменьшать содержание  $SiO_2$  за счёт снижения вводимой глины и тщательно осуществлять смешение глины и шамота, как при получении смеси совместного помола, так и

при смешении масс. Некоторые свойства высокоглинозёмистых изделий приведены в табл. 3.3.

Производство высокоглинозёмистых изделий с использованием природного сырья не отличается от описанного выше. Из исходных природных материалов с использованием глины в качестве связки по брикетной технологии получают шамот требуемого зернового состава, из которого затем изготовляют изделия. Сама технологическая схема строится с учётом особенностей используемого сырья, его физико-химического и зернового состава.

Таблица 3.3. Свойства высокоглинозёмистых огнеупоров по ГОСТ 24704-94

Изделия Марка	Марка	Содерж мас. %	ание,	, °C,	прочно- сжатии, менее	порис- более	тепло-
		A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не ме- нее	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не бо- лее	Температура размягчения, не ниже	Предел прочнести при сжати Н/мм², не менее	Открытая г тость, %, не (	Термическая стойкость, те смен, не менее
Корун-	KC-95	96	0,6	1680	40	24	_
довые	KC-90	90	0,8	1660	50	24	-
Мулли-	MKC-80-22	80	1,4	1630	35	22	-
токо-	MKC-80-23	80	1,4	1620	30	23	-
рундо- вые	MKC-72-22	72	1,3	1630	40	22	-
Выс	MKC-72	72	1,5	1500	30	24	3
	МКП-72	72	1,5	1550	80	16	3
Мулли-	МЛС-70-22	70	1,5	1550	40	22	-
товые	МЛС-70-24	70	1,5	1550	30	24	-
	МЛС-62	62	1,5	1450	25	24	3
	МЛУ-62	62	1,5	1500	60	17	3
Мулли-	MKPC-60-22	60	1,8	1520	40	22	-
токрем- незёми- стые	MKPC-60-24	60	1,5	1450	25	24	-
	MKPC-45	45	1,8	1400	20	24	3
CIBIC	МКРУ-45	45	1,8	1450	40	18	3

# 3.2.3 Производство корундовых огнеупоров

Производство корундовых огнеупоров, по аналогии с алюмоси-

ликатными, слагается из производства корундового инертного заполнителя («шамота») и производства формованных и неформованных изделий и материалов. В качестве корундового инертного наполнителя могут выступать как плавленые (белый, нормальный, легированный, бурый и др.) корунды, так и спеченные материалы (корундовый шамот, табулярный глинозём).

Согласно ГОСТ 28874-2004 корундовые огнеупоры подразделяются на две группы: корундовые (содержащие  $Al_2O_3$  свыше 95 мас. %) и корундовые с добавками (содержащие  $Al_2O_3$  не менее 85 мас. %). Корундовые изделия с добавками фактически являются высокоглинозёмистыми и производятся по технологическим схемам этих изделий, где в качестве основной добавки применяется чистая высокопластичная глина. В производстве корундовых огнеупоров ( $Al_2O_3 > 95$  мас. %) применяют другие связки.

Получение корундового шамота. Корундовый шамот как наполнитель имеет по сравнению с электроплавленным корундом не только технологические, но и экономические преимущества, так как чистые сорта электрокорунда весьма дороги. Поэтому изготовление корундового шамота является важным переделом технологии корундовых огнеупоров.

Сырьём для изготовления корундового шамота служит технический глинозём любых марок по ГОСТ 6912-87, специальные марки низкощелочного глинозёма, а так же техногенные отходы: отработанные катализаторы, очищенные от активной фазы; техногенные пыли и шламы (производства глинозёма, производства абразивного инструмента); бой и лом абразивного инструмента из корунда; шлаки алюмотермических производств. Принципиальная технологическая схема получения корундового шамота и изделий на его основе приведена на рис. 3.8.

Главным условием спекания технического глинозёма является получение высокодисперсных порошков, содержащих не менее 95 мас. %. частиц не крупнее 10 мкм. Так как частицы технического глинозёма имеют сферолитовое строение и высокие абразивные свойства, его измельчение чрезвычайно затруднено и трудоёмко.

Измельчаемость технического глинозёма определяется его минерально-фазовым составом, формой и размерами его кристаллов. Для помола используют шаровые, трубные, вибрационные и другие типы мельниц.

Наибольшую производительность при сухом измельчении тех-

нического глинозёма получают в трубных мельницах, в которых получают молотый глинозём, как правилол, менее 10 мкм (содержание частиц от 72 до 95 мас. %). При таком помоле содержание частиц менее 2 мкм не превышает 30 %.

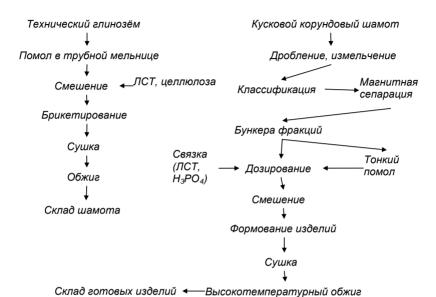


Рис. 3.8. Технологическая схема производства высокоглинзёмистых изделий

Введение 0,05-0,075 мас. % поверхностно — активных добавок типа ГКЖ-10, олеиновой кислоты или др. снижает твёрдость зёрен глинозёма и увеличивает его дисперсность после измельчения в трубной мельнице. При этом содержание зёрен менее 10 мкм составляет около 85 мас. %, а менее 2 мкм — 45-50 мас. %. Введение ПАВ при измельчении технического глинозёма улучшает также режим работы трубных мельниц, устраняет залипание шаров тонкомолотым глинозёмом, повышает текучесть измельчённого порошка и, в последующем, его транспортировку.

Добавки ПАВ увеличивают производительность вибрационных мельниц (М-200, М-400 и др.), уменьшая продолжительность измельчения в них глинозёма в 2-4 раза. Повышение производительности мельниц и стабильности дисперсного состава продуктов помола

способствует так же удаление частиц менее определённого размера системой самоотсева. Для тонкодисперсных материалов такие системы организуются за счёт совмешения мельницы, работающей в открытом цикле («на проход») с пневмоклассификатором, расходом воздуха в котором (скоростью потока воздуха) и задаётся размер отсеваемых частиц материала.

Независимо от типа мельниц в промышленности измельчение производится в основном стальными шарами, так как они обеспечивают большую дисперсность и быстрое нарастание количества фракций с размером 1-2 мкм. При этом применение мелких шаров способствует увеличению содержания мелких зёрен в молотом материале. Однако, при использовании металличесих шаров неизбежен намол железа (до 0,1 мас. %). Поэтому, для измельчения глинозёма с целью исключения намола железа, применяют мельницы, футерованные корундовой керамикой с корундовыми (уралитовыми) мелющими телами. Применяют и другие способы защиты рабочей поверхности мельниц.

Массу для полусухого прессования брикета корундового шамота готовят из 100 % тонкоизмельчённого глинозёмистого сырья. В качестве временной связки используют органические клеи или сахаросодержащие отходы промышленности (лигносульфонаты и их производные, патоку, мелассу и т.п.) в количестве 1,0-1,15 мас. % на сухое вещество, метилцеллюлозу в виде 0,5-1,5 %-го раствора в количестве 6-8 мас. %, либо их смеси. Влажность готовой шихты должна составлять 18±1 %.

Смешение полусухой массы может происходить в различных аппаратах: бегунах, двухвальных смесителях, циклонно — вихревых смесителях типа «Айрих» и др. Продолжительность смешения зависит от типа аппарата и составляет от 7 до 15 мин.

Прессование брикета осуществляется на гидравлических, фрикционных, валковых и других типах прессов. Наилучшие результаты получаются при использовании гидравлических прессов, обеспечивающих медленное и постепенное нарастание давления. Это позволяет получать брикет без перепрессовочных трещин, к образованию которых очень склонны тонкодисперсны массы. Толщина брикета должна быть небольшой (20-30 мм), для обеспечния последующего дробления. Давление прессования, как правило, не превышает 50 МПа. Дальнейшее повышение давления прессования мало влияет на плотность брикета после его обжига.

Целесообразно изготовление корундового шамота гранулированием измельчённого глинозёмистого сырья, в результате получается шамот такой же плотности, но со слоистой структурой. Она сохраняется и после обжига, облегчая дробление спеченных гранул.

Для получения плотных корундовых огнеупоров с пористостью 10-16 %, но с небольшой усадкой при обжиге (3,0-3,5 %) необходим плотный шамот. Для его изготовления брикет обжигают при температурах 1750-1850 °C с выдержкой 6-8 часов или 1900-1950 °C с выдержкой 0,5-1,0 ч. Такой шамот имеет водопоглощение не более 2,5 % при пористости 6,5-8,5 % и кажущейся плотности 3,35-3,50 г/см $^3$ .

Для изготовления корундовых огнеупоров пористостью 7-10 % и с усадкой 8-10 % корундовый шамот обжигают при 1500 $\pm$ 20 °C с выдержкой 6-8 часов.

Обжиг брикетов, сформованных в виде нормального кирпича, производится в туннельных печах. Шаровой брикет обжигают в высокотемпературных вращающихся, шахтных и других печах. Шахтные печи имеют серьёзные преимущества, связанные с более эффективным использованием тепла, регулируемым временем обжига и отсутствием доизмельчения брикета в процессе обжига. В процессе обжига повышается плотность материала. Как известно, кажущаяся плотность обычного глинозёма составляет 3,5 г/см³, обожжённого при 1450 °C – 3,87 г/см³ и электроплавленного — 3,99 г/см³. Линейная усадка при спекании обычного глинозёма составляет 29-30 %. При спекании глинозём переходит в  $\alpha$ -модификацию.

Режим обжига корундового шамота в туннельных печах зависит от того, обжигается ли он совместно с корундовыми изделиями или самостоятельно. Полный цикл самостоятельного обжига брикета на шамот в туннельной печи, включая 6 ч выдержки, составляет 70 ч при конечной температуре его обжига 1750 °C.

Для обжига гранулированного корундового шамота целесообразно использовать высокотемпературные шахтные печи, обеспечивающие обжиг гранул при 1900-1950 °C с малыми выдержками (0.5-1.0 ч).

Снижение температуры обжига корундового шамота достигается введением различных спекающих добавок. Эффективной применяющейся добавкой является  ${\rm TiO_2}$ , введение которой в количестве 1-2 мас. % снижает температуру обжига спеченного шамота на 150-200 °C (до 1700-1750 °C), причём добавку вводят при измельчении глинозёма.

Ниже приведено данные о влиянии добавки  ${\rm TiO_2}$  на свойства ко-

рундового шамота (числитель -	без добавки	, знаменате	ель – с добавкой):
Температура обжига, °С	1300	1500	1750
Пористость шамота, %	41,3/11,5	8,1/0,8	$3,0 \div 5,0/1,7 \div 2,1$
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,44/3,5	3,46/3.7	3,5÷3,7/3,67÷3,7
Размер кристаллов корунда, мкм	$<3,5/5 \div 10$	<10/5÷30	5÷15/8÷90

Свойства спеченног корундового шамота приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 Свойства корундового шамота

		-j	-0	я,			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Водопоглоп ние, %	Открытая п ристость,	Кажущаяс плотность г/см <sup>3</sup>
Брикеты	99,1-99,53	0,08-0,16	0,08-0,15	0,26-0,43	0,7-2,0	2,6-7,1	3,64-3,72
Гранулы	99,06-99,4	0,04-0,09	0,06-0,16	0,11-0,22	0,1-2,0	0,3-7,0	3,52-3,82

#### Производство табулярного глинозёма

Сырьём для производства табулярного глинозёма служит обожжённый  $Al_2O_3$ , представленный мелкими кристаллами  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (корундом). Этот глинозём подвергают тонкому помолу в мельницах до размера частиц менее 40 мкм (< 325 меш). Содержание примесей  $Na_2O$  в корунде не должно превышать 0,4 мас. %; сумма остальных оксидов ( $SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO$ ) составляет не более 0,05 мас. %. Тонкий помол  $\alpha$ - $Al_2O_3$  влиет не только на уплотнение при спекании, но и также способствует формированию и образованию гранул.

Схема получения такого корундового шамота, получившего название «табулярный глинозём» приведена на рис. 3.9.

Процесс гранулирования осуществляется в барабанных грануляторах, в которых получают гранулы диаметром 20-30 мм. Формирование гранул происходит путём многократного наслаивания высокодисперсного  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  на поверхность зародыша. Процесс образования гранулы осуществляется путём разбрызгивания водного раствора связки на поверхность шариков и одновременной подачи тонкоизмельчённого  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$ .

Гранулы должны иметь достаточную прочность для предотвращения последующего измельчения при дальнейшей обработке и транспортировке к сушильной камере, которая находится в верхней

части шахтной печи. Для повышения прочности гранул в состав связки вводят органические клеящие добавки (крахмал), а так же спекающие добавки ( $H_3BO_4$ ). Последняя, взаимодействуя с оксидом натрия, образует бораты натрия, которые затем, при обжиге, удаляются в газообразном виде из гранул. Таким образом, удаётся снизить содержание щелочей ( $Na_2O$ ) в обожжённом глинозёме до 0.03-0.1 мас. %.



Рис. 3.9. Технологическая схема получения табулярного глинозёма

Температурный режим сушки выбирают с учётом удаления влаги из сырых гранул, которые содержат до 15 мас. % связки. Процесс осуществляют в специальной камере путём просасывания горячего воздуха (печных газов) с температурой около 500 °C. Разрушенные гранулы при сушке удаляются для последующей утилизации.

Для обжига гранул применяют высокотемпературные шахтные печи. Обжиг гранул ведут при 1815-1925 °C. Топливом служит природный или сжижженный газ. Режим обжига гранул в печи регулируют с помощью разгрузочного устройства.

При обжиге размер кристаллов корунда увеличивается весьма

интенсивно и достигает при 1725 °C у изометричных кристаллов 8-100 мкм, а при 1900-2000 °C 50-150 мкм. При температурах, близких к 2000 °C, кристаллы корунда приобретают пластинчатую (призматическую) форму. На рост кристаллов сильно влияет содержание примесей, которые образуют «вторую» фазу, замедляя рост кристаллов.

Охлаждённый материал измельчают и подвергают магнитной очистке. Тонкодисперсные фракции табулярного глинозёма получают помолом в мельницах с керамической футеровкой и выделением из продуктов помола воздушной классификацией. Харктеристика некоторых марок табулярного глинозёма приведена в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Свойства табулярного глинозёма

		J . F					
Производи-		Содержан	Б,	по- %	-0 ,0		
тель / марка	$Al_2O_3$ ,	Na <sub>2</sub> O,	SiO <sub>2</sub> ,	F <sub>емагн</sub> ,	цая( ості м <sup>3</sup>		Водопогло- щение, %
•	не менее	не более	не более	не более	куща этно г/см	ытая	эпс
					Кажуща: плотнос г/см³	ткрытая ристость	водопог щение,
					Кп	O <sub>T</sub>	B
Almatis T60/64	99,5	0,4	0,09	0,02	3,50	5,0	1,5
Ceralit TA 99	99,5	0,4	0,09	0,025	3,52	5,0	1,5

Табулярный глинозём имеет более низкую плотность в сравнении с электроплавленым корундом вследствие образования закрытых пор диаметром от 1 до 10 мкм, которые не пропитываются расплавами, но значительно улучшают термостойкость изделий.

Производство изделий из табулярного корунда. Для приготовления корундовых огнеупоров спеченный корундовый шамот дробят, измельчают и классифицируют по крупности на узкие фракции.

Высокая прочность и твёрдость корундового шамота затрудняют его дробление и приводят к загрязнению его железом. Корундовый брикет при дроблении его в щёковой и на валковой дробилке до фракции менее 3 мм многократно пропускают через измельчающий аппарат. При этом намол железа достигает 0,6-1,5 мас. % (по  $Fe_2O_3$ ). Более перспективными агрегатами для измельчения считаются инерционные дробилки; их можно регулировать в широком диапазоне, что позволяет получать зерновой состав порошка в зависимости от его технологического назначения.

Измельчаемость гранул зависит от их прочности. Прочность при сжатии обожжённых гранул значительно повышается в присутствии оксида магния. Например, введение 1 мас. % MgCl<sub>2</sub> увеличивает прочность обожжённого при 1750 °C в течение 6 ч с 11,0 до 19,5 кH на

одну гранулу.

Измельчённый корундовый шамот рекомендуется очищать от намола железа, пропуская продукты помола через магнитный сепаратор. После измельчения шамот классифицируют по крупности на фракции 2-3, 1-2, 0,5-1 и менее 0,5 мм.

Тонкодисперсные фракции корундового шамота (< 60 мкм) получают измельчением фракции менее 0,5 мм в вибрационных, шаровых и трубных мельницах. Распространёнными агрегатами для тонкого измельчения и классификации являются измельчительные комплексы (КИ).

Зерновые и вещественные составы масс имеют важное значение в производстве корундовых изделий. Для улучшения прессуемости массы, а также повышения плотности и прочности в них вводят добавку фосфорной кислоты в количестве от 4,0 до 6,0 мас. %.

Увеличение содержания тонких фракций приводит к перепрессовке, поэтому оптимальным зерновым составом корундовых изделий является следующий, мас. %: 45 зёрен фракции 0,5-3 (0,5-2) мм, 10 зёрен 0,06-0,5 мм и 45 менее 0,06 мм.

Смешение корундовых масс должно проводиться интенсивно, влажность масс обычно 3-4 (для плотного спеченного шамота) и увеличивается до 8-9 мас. % по мере возрастания пористости.

В качестве временных технологических связок используют лигносульфонаты (ЛСТ), полинафталинсульфонаты, венил-ацетатные сополимеры (ПВС, ПВА), эфиры целлюлозы, сахаросодержащие отходы и полупродукты (патоку, мелассу). Известны и неорганические связки (алюмогель, кремнеорганические связки).

Корундовые изделия формуют способом полусухого прессования на фрикционных и гидравлических прессах. Изделия сложной формы и крупногабаритных типоразмеров изготавливают способом пневматического трамбования, вибролитья и гидростатического прессования. Важнейшим параметром, определяющим интенсивность уплотнения сырца при полусухом прессовании, являются удельное давление. Увеличение давления прессования с 20-30 до 70-80 МПа снижает пористость сырца от 23 до 19-20 %. Дальнейшее повышение давления до 120 МПа мало влияет на снижение пористости сырца. На практике прессование корундовых масс производится в зависимости от формы и размеров при давлении 80-120 МПа.

Уплотнение корундовых масс при виброуплотнении происходит в начальный период вибрации. При этом способе уплотнения отсут-

ствует упругое расширение, при этом наибольшее влияние увеличение плотности сырца оказывают параметры вибрирования (амплитуда и частота). Оптимальными параметрами считаются амплитуда 1,0-1,25 мм и частота 2500-3000 колебаний в минуту при влажности массы 6,5-7,0 %. Пористость получаемых изделий составляет 18,0-19,0 % и предел прочности при сжатии 150-160 МПа.

Температура обжига корундовых огнеупоров различных типов и составов колеблется в пределах 1650-1800 °С. Повышение температуры обжига изделий, независимо от условий изготовление корундового шамота и связующей части, увеличивает их плотность и прочность. Упрочнение зернистых масс, так же как и усадка (уплотнение) тонкодисперсных, определяется температурой обжига и размером зёрен.

Свойства корундовых огнеупоров заметно зависит от температурых обжига корундового шамота – табл. 3.6.

Таблица 3.6 Свойства корундовых изделий в зависимости от температуры

обжига корундового шамота\*

-						
Показатели	Температура	Температура обжига корундового шамота, °С				
	не обожж.	1300	1500	1750		
Пористость, %						
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>						
Предел прочности при сжатии, МПа				_		

<sup>\*</sup>Числитель – температура обжига изделий 1650 °C, знаменатель – 1750 °C

Обжиг изделий производят в туннельных печах, либо в других, обеспечивающих требуемую температуру (горны, колпаковые печи).

## 3.3. Технология основных огнеупоров

Современное производство стали проводится в агрегатах, футерованных основными огнеупорами. Специальные стали выплавляют в дуговых электропечах также с основной футеровкой.

При производстве цемента для футеровок горячей зоны вращающихся печей используют основные огнеупоры. Цветная металлургия при производстве меди и многих других процессов применяет преимущественно основные изделия. Поэтому трудно переоценить их значение для важнейших отраслей промышленности. В перспективе

производство основных огнеупоров должно продолжать расширяться.

Основные огнеупорные изделия можно классифицировать по основному сырью, используемому для их производства и таким образом по фазовому составу, который определяется природой сырья, его составом. При такой классификации учитывается только то сырьё, на базе которого организовано производство огнеупоров в значительных масштабах. Например, известняк позволяет изготовить основные изделия с ограниченным объёмом, поэтому известковые изделия, а также изделия из чистого оксида магния не войдут в эту классификацию, они будут рассмотрены в разделе «Производство изделий из чистых оксидов». В общем виде основные огнеупоры можно классифицировать так:



Эти группы огнеупоров объединяет и то, что между ними имеются промежуточные типы огнеупорных изделий, например периклазовые с повышенным содержанием оксида кальция.

Сырьём для производства основных огнеупоров служат: магнезит, доломит, хромитовая руда и некоторые добавки, используемые при их производстве (глинозём, ильменит и др.).

## 3.3.1 Производство периклазовых огнеупоров

Имеется несколько источников минерального сырья для производства периклазовых огнеупоров: магнезит, брусит, бишофит и др. В

России таким сырьём являются в настоящее время природные магнезиты, наиболее крупное из разрабатываемых месторождений расположено в г. Сатка, Челябинской области. Эксплуатируются и другие месторождения: Онотское, Савиновское, Кульдурское и др.

#### 3.3.1.1 Переработка сырого магнезита

Принципиальная схема переработки сырого магнезита на комбинате «Магнезит» представлена на рис. 3.10.

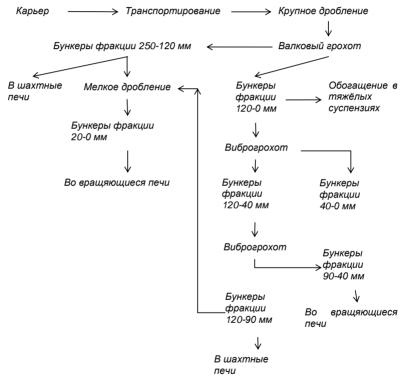


Рис. 3.10. Технологическая схема переработки магнезиального сырья

Средний химический состав магнезита, мас. %: MgO 45,5; CaO 1,7; SiO $_2$  1,3-1,5. По качеству в зависимости от содержания MgO и примесей CaO и SiO $_2$  магнезиты разделяют на следующие марки:

Марка магнезита	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4
Массовая доля оксидов, %				
MgO, не менее	46,0	45,0	43,0	39,0
$SiO_2$ , не более	1,2	1,5	2,4	2,5
СаО, не более	0,8	1,2	2,8	7,0

При современном способе добычи магнезита мощными экскаваторами, наряду с магнезитом, в производство попадает значительное количество доломита, диабаза и других примесей (глина, кварц).

В качестве магнезиального сырья используется магнезит разной чистоты. В связи с этим требуется обогащение сырья. Обогащением («Обогащение магнезита») в тяжёлых суспензиях из некондиционного магнезита получает сырой магнезит, удовлетворяющий требованиям магнезита марок СМ-1, СМ-2 и СМ-3.

Неравномерное распределение доломита в магнезите предопределяет сохранение отдельных включений СаО в обожжённом порошке.

## 3.3.1.2 Производство кальцинированного магнезита

Из сырого магнезита ввиду его большой (до 25 %) усадки при обжиге изделия не изготовляют. Первоначально из сырого магнезита путём обжига получают спеченные периклазовые порошки. Обжиг магнезитов осуществляют в шахтных или вращающихся печах.

При обжиге магнезита происходит разложение карбоната магния с выделением углекислого газа по реакции

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 - q$$
.

Реакция идёт с поглащением тепла q=2753~ кДж/кг MgO. Карбонат кальция  $CaCO_3$ , присутствующий в виде известняка или доломита, при нагревании так же разлагается:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - q$$
,

а расход тепла составляет q=2828 кДж/кг СаО.

В расчёте на 1 кг исходных карбонатов затраты тепла составляют 1584 и 1316 кДж/кг соответственно для  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ . При полном разложении 1 кг  $CaCO_3$ , образуется 0,56 кг CaO и 0,44 кг  $CO_2$ , а 1 кг  $MgCO_3$  соответственно 0,478 кг MgO и 0,522 CaO.

Количественно разложение карбонатов характеризуется давлением диссоциации  $CO_2$ , которая описывается уравнением

$$lg(136)\rho = (9340/T) + 1,11lgT - 0,0012T + 8,882$$
 (3.1) где  $\rho$  – давление  $CO_2$ ,  $\Pi$ a;  $T$  – температура,  $K$ .

Величина давления диссоциации р, равная 0,1 МПа (одна атмо-

сфера), достигается для MgCO<sub>3</sub> при 710 °C, а для CaCO<sub>3</sub> при 889 °C.

При нагревании  $MgCO_3$  и  $CaCO_3$  в печи процесс их разложениея начинается с поверхности, и по мере прогрева граница реакции перемещается к центру куска карбоната. Сама реакция разложения (диссоциации) карбонатов протекает лишь на границе двух твёрдых фаз: карбонат — оксид. Скорость продвижения границы диссоциации в зависимости от температуры описывают уравнением

$$\lg v = 0.003145T + 4.167.$$

где v – линейная скорость диссоциации, см/с; T – температура обжига, K.

Важно отметить, что температура на границе реакции диссоциации в момент разложениея остаётся постоянной до тех пор, пока не завершится реакция декарбонизации. Поэтому время, необходимое на разложение куска карбната, прямо пропорционально его линейным размерам и для повышения производительности печей по обжигу магнезита необходимо уменьшать размеры кусков материала, подаваемых в печь.

Кальцинированный магнезит получают обжигом сырого магнезита либо во вращающихся, либо в многоподовых печах.

Для производства зернистого кальцинированного магнезита используют сырой магнезит фракции 40-8 мм, содержащих  $SiO_2$  и CaO не более 0,5 и 4,0 мас. % соответственно.

Температура в зоне обжига вращающихся печей должна быть в пределах от 1000 до 1200 °C. Кабонат магния в указанном интервале полностью разрушается до дисперсного состояния, а примеси остаются в исходном состоянии. Из вращающейся печи термообработанный продукт поступает в барабанный холодильник и на его выходе разделяется на сите на две фракции: более 4 и менее 4 мм. Зернистый продукт фракции более 4 мм в зависимости от качества направляется на производство товарных порошков с дополнительным обжигом во вращающихся печах при температурах выше 1600 °C. Зернистый продукт фракции менее 4 мм (4-0 мм) имеет высокие открытую пористость и дефектность структуры, и, как следствие, высокую химическую активность. Для получения из такого порошка плотного материала, его необходимо дополнительно тонко измельчить, разрушив пористую структуру каустического зерна периклаза. Массовая для оксида магния в результате термической обработки в готовом продукте фракции 4-0 мм увеличивается на 1-2 %, а неразложившихся примесей кальцита, доломита и др. удаляются с крупной (> 4 мм) фракцией продукта. Этот способ повышения содержания MgO в периклазовых порошках получил название термического обогащения.

Вращающиеся печи для обжига и термообработки высокодисперсных продуктов (гидрат  $Mg(OH)_2$ , флотоконцентрата магнезита и др.) не применяют из-за повышенного пылеуноса. Для термообработки дисперсных продуктов в этом случае используют многоподовые печи. Схематический разрез такой печи представлен на рис. 3.11. Многоподовая печь Multipol MH78-19, созданная концерном Polysius AG, состоит из 19 подов (отсеков), на каждом из которых установлено несколько мощных газовых горелок.

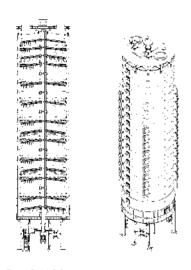


Рис. 3.11 Многоподовая печь

Печи этого типа представляют собой вертикальный цилиндр диаметром 7,85 м, внутри которого расположено 19 подов, которые делят печь на камеры, в каждой из них обеспечивается свой температурный режим. Печь оснощена 40 газовыми горелками.

Каждый под футерован огнеупорами, общая масса которых достигает 800 т.

Удельный расход топлива на 1 т кальцинированного магнезита в 2 раза меньше, чем при обжиге во вращающейся печи; на 50 % снижаются потери сырья от некачественного обжига; в 3 раза ниже эксплуатационные расходы.

Через центр печи проходит вертикальный вал, несущий на себе гребкодержатели, на которых крепятся лопатки. При вращении вала термообрабатываемый продукт перемещается внутри печи по поду и с пода на под. Нижний конец вала опирается на подпятник. Несколько выше места опоры на вал насажено зубчатое колесо, ведомое через редуктор электродвигателем. Вследствие различной установки лопаток относительно оси гребкодержателей, при вращении вала на чётных подах материал движется в одну сторону от центра, а не чётных – в

другую (обратном направлении). Материал непрерывно загружается на верхний под и непрерывно выгружается с нижнего.

После обжига кальцинированный магнезит охлаждается и подаётся на помол и брикетирование перед высокотемпературным обжигом. Готовый кальцинированный магнезит содержит более 97 % оксида магния. Производительность многоподовой печи составляет 12,5 т/ч.

В процессе производства контролируются потери массы при прокаливании, насыпная плотность, зерновой состав и микроструктура готового продукта. Критерием качества процесса кальцинации магнезита служат потери при прокаливании ( $\Delta m_{\text{прк}}$ ), который должны составлять не более 3 %.

# 3.3.1.3 Производство высокообожжёных периклазовых порошков

B шахтных печах обжигают крупнокусковой магнезит. Кусков магнезита < 40 мм допускается не более 8 %. Содержание примесей CaO и SiO2 должно быть не более 2 %. Повышенное содержание тонких фракций магнезита и примесей резко осложняет ведение обжига в шахтных печах. Возрастает сопротивление движению газов, возможно образование зависаний шихты.

Температура обжига магнезита составляет 1600-1650 °C. Обожжённый магнезит выгружают через 1 ч из печи с температурой 750-800 °C. Производительность печи находится в пределах 5,0-5,1 т/ч.

На ОАО «Комбинат «Магнезит» работают шахтные печи с диаметром шахты в зоне обжига 2,75 м и высотой 14 м. Печь имеет два яруса горелок по 6 шт. в каждом. Топливом служит природный газ с теплопроводностью 34,5 МДж/м $^3$  при среднем расходе газа на печь 800-850 м $^3$ /ч. Кусковой магнезит загружают в печь скиповым подъемником и выгружают ежечасно во время движения колосниковой решетки. Общее время пребывания магнезита в печи составляет 14-16 ч.

Вращающиеся *печи* являются более высокопроизводительными агрегатами для обжига магнезита. Для обжига применяют печи длиной от 50 до 170 и диаметром от 3 до 5 м. Их производительность колеблется от 4,5 до  $24\,\mathrm{T/Y}$  обожжённого периклазового порошка.

Пористость обожжённого порошка колеблется от 10 (для плотных зёрен) до 30 % (для пористых зёрен). Критерием степени обжига магнезита является истинная плотность, которая зависит от температуры обжига. У спёкшегося периклазового порошка истинная плот-

ность составляет 3,55-3,56, а у каустического -3,20-3,25 г/см<sup>3</sup>.

Условно всю длину вращающихся печей делят на зоны подогрева, декарбонизации, спекания и охлаждения. Например, для 170-м вращающейся печи длина зон соответственно составляет 50, 20 и 30 м, т.е. значительную длину составляют зоны подогрева и декарбонизации. В процессе обжига происходит значительное измельчение магнезита в результате растрескивания и механического измельчения при перемещении во вращающейся печи. Скорость движения материала в печи определяется свойствами магнезита в результате физико-химических процессов, происходящих при обжиге. Продолжительность движения магнезита зависит от колебаний зернового состава сырья и состояния футеровки и составляет 190-220 мин для 170-м печи, а средняя скорость составляет при этом 0,85 м/мин. Удельный расход условного топлива на 1 т обожжённого периклазового порошка составляет в шахтных печах 180-200 кг, а во вращающихся — 360-460 кг. В качестве топлива используют природный газ.

Средний зерновой состав периклазового порошка по фракциям и содержание оксида магния в них приведены ниже:

Фракция, мм	> 8	8-1	3-1	< 1
Содержание фракции, %	До 12	7-12	28-33	55-65
Содержание МдО, %	80,9-90,0	88,1-92,2	90,5-94,5	92,6-95,6

Примеси в магнезите (кальцит, доломит и особенно легкоплавкие – диабаз) образуют в обжиге расплав, который способствует образованию сваров и окатышей. Свары дробят, измельчают и складируют отдельно вследствие более низкого содержания в них оксида магния и повышенного содержания примесей.

Большим недостатком вращающихся печей по обжигу магнезита является значительный пылеунос, достигающий 25 %, и высокая температура отходящих газов (до 1000 °C). Отходящее тепло утилизируют в котлах-утилизаторах, а очистку газов от пыли осуществляют в газоочистных устройствах. Эффективная работа этих устройств зависит от параметров газового потока: его температуры, состава и влажности, концентрации пыли в газовом потоке и удельного электрического сопротивления пыли перед электрофильтром.

Пыль, уловленная в системе газоочистки, имеет различную степень обжига и является тонкодисперсной. Она содержит до 80~% частиц размером < 0.06~мм. Эта пыль называется каустической. Каустическая пыль плохо спекается, поэтому перед повторным её обжигом рекомендуют дополнительно часть пыли измельчать в трубной

мельнице, а затем брикетировать на плоских пресс-вальцах с немолотым порошком. При давлении прессования на пресс-вальцах, равным 80-90  $\rm H/mm^2$ , получается брикет толщиной около 10 мм с плотностью 2,1  $\rm r/cm^3$ ; после обжига во вращающейся печи плотность материала возрастает до 3,1  $\rm r/cm^3$ .

При всех недостатках, имеющихся у шахтных печей, они имеют и неоспоримые преимущества. В шахтных печах можно получить более высокие температуры обжига магнезита, чем во вращающихся.

Высокотемпературные шахтные печи Polisius позволяют обжигать периклазовые материалы при температурах до 2200 °C. Схема такой печи приведена на рис. 3.11.

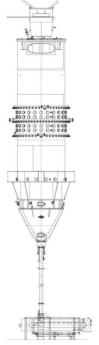


Рис. 3.11. Шахтная печь Чем меньше примесей в обжигаемом материале, тем сложнее и хуже он спекается. Интенсификация спекания бо-

лее чистого магнезитового сырья достигается за счёт тонкого измельчения (помола) обжигаемого материала и путём повышения температуры его обжига.

Температура спекания  $(T_{cn})$  оксидных материалов зависит от температуры плавления  $(T_{nn})$  и определяется по уравнению Таммана  $T_{cn} \approx 0.8 T_{nn}$ . Для химически чистой MgO (99%) Она выше 2200 °С. Поэтому обжиг кальцинированного и каустического магнезита производят в высокотемператрной шахтной печи с предварительной подготовкой сырья по схеме, представленной на рис. 3.12.

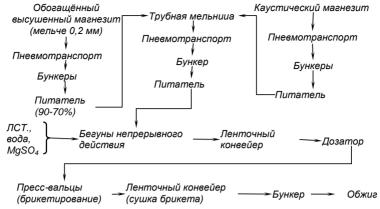


Рис. 3.12. Технологическая схема подготовки магнезиального сырья по клинкерной технологии

Кальцинированный и каустический магнезит является полупродуктом, из которых необходимо получить периклазовый порошок плотностью не менее  $3,40~\text{г/cm}^3$ . Названные материалы плохо спекаются вследствие высокопористой структуры дисперсных частиц MgO, обладающих высокой удельной поверхностью.

Термообогатительный обжиг или термообогащение магнезита — процесс разделения обожжённого магнезитового порошка, полученного после термической обработки сырого магнезита при температуре его декарбонизации, на годный (называемый «зернистый кальцинированный магнезит») и не годный (называемые «отсевки кальцинации») продукты. После обжига (декарбонизации или кальцинации) полученные куски кальцинированного магнезита очень рыхлые и практически не имеют прочности, что позволяет измельчать до фракции менее 2 мм.

В многоподовой печи термообогащению при 1000 °С подвергается магнезит, качественные показатели которого представлены в таблице 3.7.

Кальцинированный магнезит фракции менее 2 мм направляется для получения порошков для изделий по клинкерной технологии. Выход фракции менее 2 мм из обожжённого порошка составляет  $\sim 80$  % фракции более 2 мм  $\sim 20$  %. Химический состав кальцинированного

магнезита фракции менее 2 мм представлен в таблице 3.8, фракции более 2 мм – в таблице 3.9.

Таблица 3.7. Химический состав сырого магнезита марки

mile 5:7: This is rectain everal empero marinesita mapiai							
Значение	Массовая доля, %						
	$SiO_2$	CaO	$Fe_2O_3$				
среднее	1,45 /2,90*	1,57 /3,14*	0,98 /1,96*				
минимальное	0,57	0,56	0,37				
максимальное	2,27	2,98	1,39				
требования к магнезиту	не > 1,5	не > 3,0	-				

<sup>\* -</sup> в знаменателе указана массовая доля оксидов на прокаленное вещество

Таблица 3.8. Химический состав кальцинированного магнезита (фр. менее 2 мм)

Значение	Массовая доля (на прокаленное вещество), %						
	MgO	$SiO_2$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
среднее	94,5	1,79	1,51	1,94			
минимальное	93,1	1,33	1,05	1,43			
максимальное	95,7	2,35	2,68	2,44			
требования	не < 94,0	не > 2,0	не > 2,0	не > 2,0			

Таблица 3.9. Химический состав кальцинированного магнезита фр. более 2 мм

Знач	ение для фракции,	Массовая доля (на прокаленное вещество), 9			
	MM	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	$Fe_2O_3$
> 5	среднее	59,6	19,1	16,6	3,0
	минимальное	42,3	9,4	5,2	0,9
	максимальное	73,9	38,2	31,3	4,6
5-2	среднее	85,2	7,9	4,4	2,0
	минимальное	79,3	2,6	1,5	1,7
	максимальное	92,7	12,8	7,7	2,4

Кальцинированные магнезиты фракций более 5 и 5-2 мм не пригодены для использования в производстве периклазовых порошков для изделий. Они характеризуется высоким содержанием  $SiO_2$  и CaO. В дальнейшем эти материалы перерабатываются на металлургические порошки и заправочные материалы.

Помол кальцинированных материалов осуществляют в трубной (Hosokawa Alpine) или роликовой мельнице до получения частиц размером не более 40 мкм.

Брикетирование сухих дисперсных тонкомолотых порошков производят на валковых прессах типа Hosokawa Berex, развивающих давление более 400 МПа. Сформированные брикеты чечевицеобраз-

ной формы имеют толщину 15-40 мм и диаметр 20-40 мм и направляются на сушку на конвейерном сушиле.

Подсушенные брикеты направляют на обжиг. Качество обожжённых брикетов определяется стабильным режимом обжига при выбранных параметрах: температуре, загрузкой печи брикетами, давлении газов в печи и др. Во многом эти параметры зависят от «живого» сечения столба из обжигаемых брикетов. Малопрочные или разрушающиеся в обжиге брикеты меняют газопроницаемость шихты, создают условия неравномерного хода печи и появлению неравномерности обжига.

После выгрузки из печи брикеты охлаждаются и направляются на склал.

Обожженный в печах магнезит подвергают переработке по схеме, представленной на рис. 3.13.

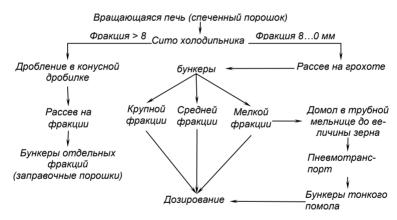


Рис. 3.13. Технологическая схема переработки спеченного магнезита

Порошки классифицируют по химическому и зерновому составам, чем и объясняется значительное количество марок периклазового порошка. По ГОСТ 10360-85 «Порошки периклазовые спеченные для производства изделий» предусмотрен выпуск 15 марок спеченных периклазовых порошков для производства изделий, которые разбиты на две группы: высшей (ППИ-92, ППИУ-91 и ППТИ-92) и первой категории качества (ППИ-91, ППИ-90, ППИ-89, ППИ-88, ППИ-80, ППТИ-88, ПМИ-1, ПМИ-2, ПМИ-3, ПМИ-4, ПМИ-5 и ПМИ-6). Тре-

бованиями ГОСТа ограничивается содержание оксидов кальция, кремния и железа, а также содержание зёрен отдельных фракций.

По ГОСТ 24862-81 для изготовления и ремонта подин и стен сталеплавильных печей выпускается 16 марок периклазовых и периклазоизвестковых порошков высшей (ППЭ-88, ППП-86 и ППОЗ-86) и первой категории качества (ППК-88, ПГГЭК-87, ППК-87, ППК-85, ППМ-85, ППП-85, ППОЗ-85, ППИК-78, ППИМ-78, ПМС-1, ПМС-2, ПМС-3, ПМС-4, ПМС-5). Требованиями ГОСТа установлены пределы содержания примесных оксидов кальция и кремния и размеры зёрен отдельных фракций.

# 3.3.1.4 Производство периклазовых изделий

Спеченные и электроплавленые периклазовые порошки являются исходным материалом для получения периклазовых изделий различного назначения. По ГОСТ 4689-94 промышленностью выпускаются 3 марки периклазовых огнеупоров П91, П90 и П89, применяемых для кладки высокотемпературных печей. Технические требования для марок от П89 до П91 представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.10. Свойства периклазовых изделий

таолица э.то. Своиства периклазовых изделии				
Наименование показателя	Нормы для изделий марок			
	П-91	Π-90	П-89	
Массовая доля оксида магния, %, не менее	91	90	89	
Массовая доля оксида кальция, %, не более	3	4	4,5	
Массовая доля диоксида кремния, %, не более	3	3	1	
Массовая доля оксида железа, %, не более	2,5	2,5	•	
Открытая пористость, %, не более	22	23	26	
Предел прочности при сжатии, H/мм <sup>2</sup> , не менее	60	50	40	
Температура начала размягчения, °С, не ниже	1550	1550	1500	

Наиболее плотная укладка зёрен периклазового порошка получается при содержании в шихте 45-55% крупной фракции 2-0,8 мм, 5-15% средней фракции 0,8-0,063 мм и 30-45 % фракции < 0,063 мм. Для получения таких фракций периклазовые порошки подвергают рассеву, а для получения тонкой фракции применяют домол порошка.

Порошки отдельных фракций после увлажнения до 1-1,5% подвергают вылёживанию. В процессе вылёживания происходит гидратация CaO и MgO:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2+q$$
,  
 $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + q$ ,

причём зёрна оксида магния гидратируются с поверхности. Образующийся  $Mg(OH)_2$  находится в форме геля. При вылеживании за счёт выделения тепла гидратации температура в бункере постепенно повышается со скоростью до 3-3,5 °C/сут. Она не должна быть выше 40-45 °C. При более высокой температуре происходит кристаллизация геля  $Mg(OH)_2$ , масса «перезревает», теряет пластические свойства и плохо прессуется. Продолжительность вылеживания не превышает 2-3 сут. В зимнее время для ускорения процесса вылеживания порошки подогревают.

Принципиальная технологическая схема производства периклазовых изделий приведена на рис. 3.14.

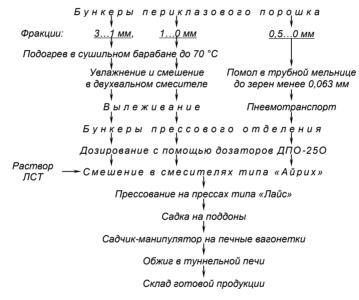


Рис. 3.14. Технологическая схема производства периклазовых изделий

Смешению масс уделяют особое внимание. Сначала в смеситель загружают крупную фракцию и сразу же подают водный раствор ЛСТ плотностью  $1,2\,$  г/см $^3$  и температурой не ниже  $35\text{-}40\,$  °C. После тщательного смешения вводится тонкомолотая фракция периклаза, и смешение продолжается. Общий цикл смешения составляет  $5\text{-}6\,$  мин. Конечная влажность массы находится в пределах  $2,0\text{-}2,4\,$ %.

Прессование периклазовых изделий производят на различных типах гидравлических прессов (П-907, ПР-7, ХПФ-1600, ДО-242, КР-6505, ХПФ-2000 и др.) при давлениях 80-100 МПа, работающих по принципу достижения принятого максимального давления. При прессовании применяют двухступенчатое приложение давления. Для каждого типа изделий устанавливают свой режим прессования в зависимости от размеров изделий, зернового состава масс, их влажности и подбирают при контрольном прессовании опытных изделий. Прессы, оснащенные соответствующими датчиками, делают это автоматически с минимальным браком прессования (например, прессы «Лайс»). Плотность сформованных изделий должна быть не менее 2,75 г/см<sup>3</sup>.

Наиболее частые виды брака прессования – перепрессовка и отклонение в размерах – вызваны нарушением зернового состава и технологии подготовки массы. При прессовании наблюдается разброс размеров сырца изделий по толщине, особенно клиновидных. Отклонение толщины изделий от номинальной величины устраняют регулированием высоты засыпки и стабилизацией свойств масс. Значителен брак сырца по механическим повреждениям углов и рёбер до и после обжига, особенно при их съёме, укладке и транспортировке. Спрессованный сырец способен выдерживать напряжения в садке, если его прочность при сжатии > 5 МПа. Особенно непрочными, склонными к осыпанию становятся углы и рёбра изделий при сосредоточении в них крупных зёрен в результате расфракционирования в пресс-форме массы с недостаточной влажностью.

Чтобы снизить брак изделий по деформации в столбиках садки в обжиге, необходимо повысить прочность спрессованного сырца. Например, с повышением давления прессования от 90-110 до 140-150  $\rm H/mm^2$  прочность сырца возрастает в 1,3-1,5 раза. С повышением плотности раствора ЛСТ от 1,17 до 1,23 г/см³ предел прочности сырца при сжатии возрастает более чем в 1,5 раза.

Спрессованные изделия автоматами-съёмщиками укладываются на поддоны и затем транспортируются к садчикам-манипуляторам или непосредственно садятся на печные вагоны. Прочность на сжатие спрессованного сырца составляет 0,8-2 H/мм², т.е. вполне достаточна для устойчивой работы автоматических съёмников и садчиков.

Сушку периклазовых огнеупоров производят в туннельных сушилах, совмещенных с печью. Температура воздуха, отбираемого из зоны охлаждения туннельной печи, на входе в сушила составляет 120-150 °C. За время сушки в течение 12-15 ч влажность спрессованного сырца снижается до 0,6-1,0 %. Обжиг периклазовых огнеупоров ведут в туннельных печах длиной 150 м, шириной 3 м и высотой садки до 1 м. Температура обжига изделий составляет 1600-1750 °C. Высота садки периклазовых огнеупоров не более 1 м, что объясняется совпадением температуры начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа у обычных периклазовых огнеупоров с температурой их обжига при значительной кажущейся плотности изделий. Нормальные изделия садят на плашку в виде столбиков или стенок шириной в один кирпич. Подсыпку порошком не применяют.

Режим обжига периклазовых изделий на одной из печей ООО «Группа «Магнезит» приведен в табл. 3.11.

Таблица 3.11 Режим обжига периклазовых огнеупоров в туннельной печи

таолица 5.11 гежим оожига периклазовых отпеуноров в туппельной печи								
Интервал	Темпе	ратура,	Выдержка, ч-мин, при				Скорость,	
прогонок	°С, на п	озициях	темп	ератур	е, °С, ві	ыше	0	С/ч
вагонов в	30	31	1400	1500	1600	1650	нагрева	охлажде-
сутки, ч-мин								ния
1-30	1570	1590	9-00	6-00	-	-	35	47
1-20	1590	1610	8-00	6-40	1-20	-	41	54
1-12	1620	1640	7-42	6-00	2-24	-	46	41
1-05	1640	1660	7-33	5-25	3-15	1-05	51	46

Большое влияние на качество обжигаемых изделий и появление брака по деформациям оказывает качество выстилки футеровки туннельной вагонетки. Любые неровности и неплотности приводят к увеличению изгибающих моментов и деформации изделий.

Для ликвидации дефектов поверхности футеровки печной вагонетки на ООО «Группа «Магнезит» освоен процесс шлифовки поверхности вагонетки фрезами на специальных установках.

На изделиях с отверстиями (плиты, стаканы, лётки, вставки, втулки) иногда образуется тонкая локальная трещина на внутренней поверхности канала, которая появляется в процессе охлаждения изделий, когда поверхность канала быстро охлаждается и находится под действием растягивающих усилий.

Наибольшая вероятность появления трещин наблюдается при разупрочнении сырца при  $800\,^{\circ}\mathrm{C}$  вследствие выгорания ЛСТ и разложения Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>. С повышением температуры (>  $1400\,^{\circ}\mathrm{C}$ ) происходит дальнейший рост трещины в длину и ширину. Обожжённые изделия поступают на склад готовой продукции, где производится их сортировка.

Специальные периклазовые огнеупоры из электроплавленого периклаза, плотные периклазовые изделия, периклазовые огнеупоры на шпинельной связке и другие изготовляют с некоторыми изменениями по технологии периклазовых огнеупоров. Небольшие добавки оксидов  $A1_2O_3$ ,  $TiO_2$  и др. в количестве до 5 %, как правило, вводят на стадии приготовления тонкомолотого периклазового порошка в трубной мельнице. Для повышения плотности изделий помол в трубной мельнице заменяют помолом в вибромельнице. Так как электроплавленый периклаз более инертен, чем спеченный, изделия из него прессуют при более высоком давлении (до 200 МПа) и обжигают при температуре  $\sim 1800~$ C.

Отдельным видом периклазовых изделий являются *шиберные плиты и вкладыши* для затворов стальковшей МНЛЗ. Плиты и составные плиты готовят по технологии периклазовых изделий. Вкладыши являются наиболее ответственными элементами бесстопорного устройства разливки стали. Их готовят из плавленого периклаза с содержаниием MgO не менее 97 % фракций: 2-1; 1-0,5; 0,5-0,1 мм и вибромолотого периклаза фракции менее 0,063 мм. В качестве связующего используется раствор ЛСТ плотностью 1,18-1,21 г/см<sup>3</sup> с добавкой борной кислоты 1,0-1,3 мас. %. Смешение шихты производят в смесителях Eirich RV-11 с протиркой шихты через протирочное сито. Спрессованные на фрикционных или дугостаторных прессах до плотности 3,20 г/см<sup>3</sup> вкладыши выкладываются на поддноны в один ряд и выдерживаются в естественных условиях не менее 24 часов, после чего обжигаются при температуре 1700 °C с выдержкой 6,5-7,0 ч.

Особенность производства заключается в пропитке плит после их обжига бакелитом или каменноугольным пёком, термообработке и шлифовании. Зазор между плитами допускается менее 0,03 мм<sup>\*</sup>, следовательно, необходима шлифовка, а чтобы зёрна при шлифовке не выкрашивались — пропитка бакелитом и последующая термообработка. Пропитка необходима также для снижения пористости.

Пропитку бакелитом осуществляют в специальной камере. Плиты нагревают до температуры 40-80 °C и помещают в камеру с разогретым бакелитом, в которой создаётся разряжение. Вакуумируют изделия не в течение 40-50 мин. После пропитки вкладыши по-

<sup>.</sup> Чтобы сталь не проникала между плитами, зазор должен быть  $r=\gamma\cos\Theta/p\approx 2$  мкм (зазор <4 мкм), где  $\gamma$  – поверхностное натяжение стали,  $\gamma=1,04\dots 1,4$  Н/м;  $\Theta$  – краевой угол смачивания,  $\Theta=130\dots 140^\circ$ ; p – ферростатическое давление столба стали,  $p=(2\dots 3)\cdot 10^5$  Па

мещают в камеру отстоя при температуре 50-60 °C для удаления излишков бакелита.

Сборку плит осуществляют на корундовом мертеле, приготовленном на основе электрокорунда, технического глинозёма, ортофосфорной кислоты плотностью  $1,40\text{-}1,45\text{ г/сm}^3$  и ЛСТ плотностью не менее  $1,2\text{ г/сm}^3$ , Технический глинозём предварительно измельчают в вибромельнице до прохода через сито 0,063 мм не менее 90%, Плотность приготовленного мертеля должна быть не менее  $2,21\text{ г/сm}^3$ .

Вклеивание вкладыша в плиту осуществляют следующим образом. Выемку в основании плиты заполняют корундовым мертелем, устанавливают вкладыш и подвергают вибрированию в течение 10 с. Изготовленные таким образом составные плиты термообрабатывают в туннельном сушиле при максимальной температуре 250 °C в течение 13-14 ч.

В готовой составной плите по специальному шаблону сверлом с алмазным наконечником сверлят отверстие. Для охлаждения сверла и удаления образующегося тонкодисперсного порошка в зону сверления под давлением подают воду. После сверления отверстий плиты поступают на шлифование. Шлифуют плиты на плоскошлифовальных станках 3Б722, 3Б724 периферией алмазного круга и на станке 3Д756 торцом алмазного инструмента. Готовые плиты имеют предел прочности при сжатии 80-120 МПа, открытую пористость 8-12 %. Магнезиальные плиты стабильно служат более 20 перекрытий.

# 3.3.2. Технология огнеупоров на основе периклаза и хромитовой руды

Для производства данной группы огнеупоров применяют периклазовые порошки, хромитовую руду или хромитовые концентраты.

В зависимости от содержания хромитовой руды в шихте и способа введения огнеупоры разделяют на две группы: обожжённые – хромитопериклазовые (ГОСТ 5381-93) и периклазохромитовые (ГОСТ 10888-93) и безобжиговые – периклазохромитовые и хромитопериклазовые (ГОСТ 13998-68). Как правило, в технологии хромитопериклазовых огнеупоров хромитовую руду применяют в виде фракции 1-0 мм, а периклазохромитовые – в зерне 3-1 мм (термостойкие изделия) и в виде смеси тонкого совместного помола с периклазовым порошком (периклазошпинелидные изделия).

Хромитовая руда - агрегат минералов, состоящий из зёрен

хромшпинели и сопровождающих минералов (серпентина, талька, кальцита, вторичного кварца и др.). Хромитом называют природный минерал состава  $FeO\cdot Cr_2O_3$  (32,1 % FeO и 67,9 %  $Cr_2O_3$ ), а также руду, содержащую большое количество этого минерала. В зависимости от содержания оксидов железа руды делятся на маложелезистые (соотношение  $Cr_2O_3: Fe_2O_3 > 2,5$ ) и железистые ( $Cr_2O_3: Fe_2O_3 < 2,5$ ).

По сложению руды разделяются на: массивные (плотные), имеющие кажущуюся плотность 3,3-3,8 г/см<sup>3</sup>, и рыхлые (порошковые), кажущаяся плотность которых составляет 3,0-3,1 г/см<sup>3</sup>. Плотные и порошковые хромитовые руды являются равноценным сырьём для производства периклазохромитовых огнеупоров. Это связано с тем, что в производстве одних огнеупоров хромитовая руда используется в виде грубозернистой фракции 3-1 мм, в других — в виде тонкомолотого порошка (<0,088 или <0,063 мм) совместного помола с периклазом. Огнеупорность чистых разновидностей хромита составляет 2135 °C.

Для производства хромсодержащих огнеупоров применяют в основном хромитовые руды Сарановского и Кимперсайского месторождений, а так же импортные хромиты из Бразилии, ЮАР, Ирана, Турции, Индии. Руды Сарановского месторождения в отличие от Кимперсайского содержат большее количество FeO и меньшее  $Cr_2O_3$ . Содержание оксида хрома в руде, предназначенной для производства изделий, должно быть не менее 50%,  $SiO_2$  не более 8% и CaO не более 0.8-1.0%.

Наиболее вредной приместью в хромитовой руде является CaO. При обжиге CaO взаимодействует с  $Cr_2O_3$  и образует легкоплавкие жидко-текучие расплавы при 1100-1250 °C, приводящие к образованию сваров и выплавок в изделиях. В связи с этим содержание CaO как в хромитовой руде, так и периклазовом порошке резко ограничивают.

Наряду с хромитовыми рудами в последние годы широко применяют её концентраты, полученные путём обогащения исходных руд. По ТУ 14-9-250-83 в зависимости от содержания  $Cr_2O_3$  и крупности различают три типа концентрата КХД-1, КХД-2 и КХД-3, имеющие следующий состав:

Тип концентрата	КХД-1	КХД-2	КХД-3
Содержание, %:			
$Cr_2O_3$ , не менее	48,0	50,8	50,0
$SiO_2$ не более	8,0	8,0	8,0
СаО, не более	0,8	0,8	0,8
Крупность, мм	100-10	10-3	3-0
Содержание фракции < 0,5 мм, %, не более	-	-	70
Влажность, %, не более	4,0	5,0	5,0

Хромитовую руду, поступающую в производство, подвергают дроблению и измельчению в щёковых или конусных дробилках с последующим рассевом на виброгрохоте на фракции 3-1 и 1-0 мм.

*Хромитопериклазовые* (ХП) изделия изготовляют из хромитовой руды фракции 1-0 мм и периклазового порошка фракции 2-0 мм.

Шихта XП изделий состоит из хромитовой руды фракции 1-0 мм в количестве 51-58 % и периклазового порошка, прошедшего предварительное вылёживание, фракции 2-0 мм – 20-24 %. В состав шихты вводится тонкомолотый периклаз в количестве 25-30 %, который получают помолом исходного периклазового порошка в трубной мельнице до размера зёрен < 0.063 мм не менее 95 %. Принципиальная схема производства приведена на рис. 3.15.

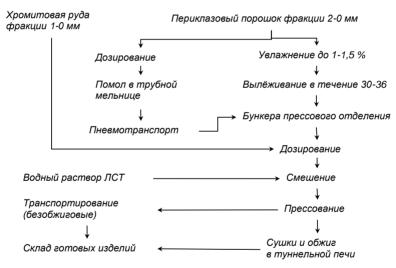


Рис. 3.15. Технологическая схема производства хромитопериклазовых изделий

После дозирования и тщательного смешения с временной связкой готовая масса для прессования имеет влажность в пределах 2,2-2,6 %.

Изделия прессуют на гидравлических 1000-т прессах типа Лайс при приложении давления в два этапа. Плотность спрессованного изделия должна быть не менее 3,0 г/см<sup>3</sup>. Спрессованные изделия манипулятором садят на печные вагоны и обжигают в туннельных печах при 1650-1750 °C.

*Хромитопериклазовые изделия* применяют для футеровки сводов печных агрегатов и также других элементов кладки, работающих при 1700-1750 °C. В соответствии с ГОСТ 5381-93 изделия по физико-химическим показателям должны удовлетворять требованиям, приведенным в табл. 3.12.

Периклазохромитовые (ПХ) изделия изготовляют из хромитовой руды фракций 3-1, 1-0 мм и периклазового порошка фракции 2-0 мм по двум вариантам.

По I варианту хромитовую руду вводят в шихту ПХ изделий в виде крупного зерна, а периклаз - в виде средних и тонких фракций. В этих изделиях после обжига сохраняется резко неоднородная структура. Тонкомолотый периклазовый порошок в обжиге интенсивно спекается и создает микротрещиноватую структуру. Под термином «микротещины» понимаются микронеоднородности, соизмеримые с размером зёрен поликристаллического материала или монокристалла в плотноспеченной (до нулевой пористости) керамике. Такая структура обладает повышенной термостойкостью.

Таблица 3.12. Основные физико-химические свойства хромитопериклазовых отнеупоров

Have cover a way was wareness of	Норма для изделий марок					
Наименование показателя	ХП1	ХП2	ХП3	ХП4	ХП5	
Массовая доля, %:						
MgO, не менее	46	46	42	42	42	
$Cr_2O_3$ , не менее	22	22	20	15	15	
$SiO_2$ , не более	6	7	8	8	8	
Открытая пористость, %, не более	20	22	23	24	25	
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	2,95	2,95	2,95	-	-	
Предел прочности при сжатии, H/мм <sup>2</sup> , не менее	30	27,5	25	25	20	
Температура начала размягчения, °С, не менее	1550	1520	1500	1500	1450	
Термическая стойкость (1300 °C - вода),	2	2	2	-	-	
теплосмен, не менее						

По II варианту хромитовую руду вводят в виде тонкомолотой смеси совместного помола хромита фракции 1-0 мм в количестве 75 % и периклазового порошка фракции 2-0 мм в количестве 25 %. Совместный помол осуществляют в трубной мельнице до размера зёрен 0,063 мм не менее 95 %. Крупнозернистой основой в этом случае служит периклаз, размещённый в тонкозернистой хромитопериклазовой массе. В обжиге тонкозернистая масса образует сложный шпинелидный

каркас – получаются периклазовые изделия на шпинелидной связке.

Достоинством изделий, изготовленных по I варианту, является повышенная их термостойкость, по II — хорошая металло- и шлакоустойчивость. Поэтому на практике предприятия реализуют оба варианта в одной технологии, схема которой приведена на рис. 3.16.

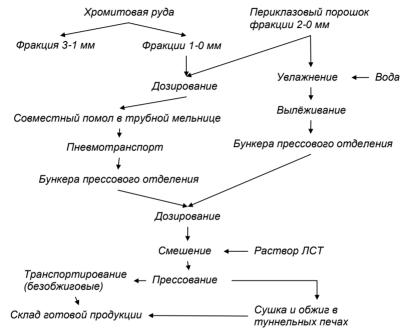


Рис. 3.16. Технологическая схема производства периклазохромитовых изделия

Состав шихт, мас. %: 13-16 хромитовой руды фракции 3-1 мм; 50-60 периклазового порошка, прошедшего вылеживание, фракции 2-0 мм; 30-35 тонкомолотой периклазохромитовой смеси, фракции 0.063 мм не менее 95 %.

Массу готовят в смесительных бегунах, в которые сначала загружают крупную фракцию 3-1 мм хромита и фракцию 2-0 мм периклаза и подают водный раствор ЛСТ плотностью не менее 1,20 г/см<sup>3</sup>. Смесь тщательно гомогенизируется в течение 1,5-2 мин, в которую затем подаётся тонкомолотая смесь совместного помола хромитовой руды и периклазового порошка. Общий цикл смешения составляет не

менее 5-6 мин. Готовая масса должна иметь влажность не менее 2,0 %.

Прессование изделий осуществляют на гидравлических прессах при максимально возможных давлениях прессования (100-150 МПа). Кажущаяся плотность сформованного сырца должна быть не менее 2,9 г/см<sup>3</sup>. Крупногабаритные изделия изготовляют, прменяя двух- и трёхступенчатое прессование, делая сброс давления и осуществляя выдержку на каждой ступени.

Спрессованные изделия помещают на печные вагоны и направляют на сушку и обжиг в туннельной печи. Для повышения качества изделий обжиг ведут при температурах  $> 1800\,^{\circ}\mathrm{C}$ , а высоту садки изделий при этом снижают до 600 мм. Режим обжига ПХ изделий приведен в табл. 3.13, а их основные свойства – в табл. 3.14.

Таблица 3.13. Режим обжига периклазохромитовых огнеупоров в туннельной печи ОАО «Комбинат «Магнезит»

Интервал	Темп	ератуј	pa,	Выдержка, ч-мин, при		Скорость, °С/ч			
прогонок	°С, н	, на позициях		темпе	температуре, °С, выше				
в сутки,	26	27	28	1500	1600	1700	1800	нагрева	охлаж-
ч-мин									дения
1-43	1810	1830	1730	15-24	12-00	8-42	5-06	43	41
1-30	1820	1840	1750	13-30	10-30	9-00	6-00	50	40
1-20	1840	1860	1770	13-18	10-36	8-00	5-18	57	53

Таблица 3.14. Основные свойства периклазохромитовых огнеупоров

таолица 3.14. Основные своиства периклазохромитовых отнеупоров							
Наукамаранна поморожана	Норма для изделий марок						
Наименование показателя	ПХСП	ПХСУТ	ПХСУ	ПХСС	ПХССТ		
Массовая доля, %,							
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 - 15	7 - 15	7 - 15	7 - 15	7 - 18		
MgO, не менее	70	70	65	65	65		
Предел прочности при сжатии, H/мм <sup>2</sup> ,	37,5	35,0	32,5	27,5	25,0		
не менее							
Пористость открытая, %, не более	16	18	20	22	22		
Температура начала размягчения, °С,	1560	1540	1540	1520	1500		
не менее							
Термическая стойкость (нагрев до	4	6	5	3	5		
1300 °C – вода), теплосмен, не менее							
Дополнительная линейная усадка при	0,7	0,7	0,8	0,9	0,9		
1650 °С с выдержкой 3 ч, %, не более							

Хромитопериклазовые и периклазохромитовые огнеупоры изготовляются и как безобжиговые. Они бывают двух типов: обычные и армированные безобжиговые изделия. При изготовлении обычных

изделий с целью повышения прочности сырца после сушки увеличивают плотность раствора лст до 1,25-1,27 г/см<sup>3</sup> или применяют для увлажнения водный раствор солей  $MgC1_2$ ,  $MgSO_4$  и др. Большим недостатком безобжиговых изделий является снижение прочности в три - четыре раза и повышение пористости в интервале температур  $500-1000\ ^{\circ}$ С из-за выгорания лст или разложения химической связки.

По приведённым технологическим схемам XП и ПХ изделий изготовляют изделия для внепечного вакуумирования и продувки стали газами, для агрегатов по получению меди и никеля.

Сложные условия службы предъявляют высокие требования к исходным материалам. В этом случае спеченный периклазовый порошок заменяют электроплавленым периклазом, а хромитовую руду – плавленным периклазохромитом соответствующей зернистости.

#### 3.3.3. Технология периклазоизвестковых огнеупоров

К периклазоизвестковым относятся огнеупорные материалы, огнеупорной основой которых являются периклаз MgO и известь CaO. Наиболее распространёнными огнеупорами этой группы являются изделия на смоляной связке: смолодоломитовые (СДО), смолопериклазовые (СПО) и смолодоломитопериклазовые (СДПО). Углерод, образующийся в процессе коксующего обжига, служит также огнеупорной основой, формирующей углеродистый каркас изделия.

Основная масса производимых изделий этой группы представлена смолодоломитовыми огнеупорами, широко применяемыми в кислородно-конвертерном производстве стали.

Основным сырьём для производства смолодоломитовых огнеупоров служат природные доломиты. Доломиты — горные породы, сложенные почти только из минерала того же названия. Минерал доломит является двойной углекислой солью кальция и магния  $CaMg(CO_3)_2$ . В чистом доломите содержится 30,4 % CaO; 27,9 % MgO и 42 %  $CO_2$ . Природные доломиты содержат примеси — глины, оксиды железа, кварц, гипс, щелочные соединения металлов. Твёрдость доломитов 3,5-4,0; плотность 2,8-2,9 г/см³. По макроструктуре доломиты различают: мелкокристаллические (< 0,1 мм); среднекристаллические (0,1-0,25 мм) и крупнокристаллические (> 0,25 мм).

Месторождения доломитов широко распространены: Саткинское, Лисьегорское (Урал); Стыльское, Еленовское, Новотроицкое (Украина); Алексеевское (Казахстан); Щелковское (Подмосковье) и др.

Периклазоизвестковые огнеупоры содержат свободную известь CaO и из-за этого применять водосодержащие связки нельзя. Вода взаимодействует с CaO по реакции

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + q$$
,

причём объём продуктов реакции почти в два раза превышает объём исходных компонентов, что вызывает интенсивное разрушение изделий из CaO. Поэтому наибольшее распространение в качестве связующего при производстве доломитовых огнеупоров получила каменноугольная препарированная смола, состоящая из, мас. %: среднетемпературного пёка 85, антраценового масла 8-13; поглотительного масла 7-12; содержание воды, не более 0,2. Нелетучий остаток такой смолы составляет  $\sim 45$  %. Качество препарированной смолы, поступающей в производство, контролируют определением вязкости, т.е. временем истечения в секундах 100 см $^3$  смолы через отверстие 10 мм при 80 °C. Например, вязкость смолы  $C^{10}_{50} = 30$  с, это обозначает, что время истечения 100 см $^3$  смолы через отверстие 10 мм при 80 °C составляет 30 с.

В производстве периклазоизвестковых (доломитовых) огнеупоров условно выделяют производство спеченных порошков и производство изделий на их основе.

#### 3.3.3.1 Производство доломитовых порошков

Огнеупорная промышленность выпускает сырой доломит. По ГОСТ 10375-63 сырой металлургический доломит в зависимости от химического состава делится на два класса: I-c содержанием MgO не менее 19 %; II- не менее 17 %; содержание полуторных оксидов ( $Al_2O_3+Fe_2O_3$ ) соответственно не более 3 и 4 %. ГОСТ 10375-63 предусматривает также выпуск обожжённого металлургического доломита марок ДОК-32,5 и ДОМ-32,5, и ДОК-29 и ДОМ-29 с содержанием MgO 32,5 и 29,0 % и соответственно  $SiO_2$  не более 7 и 11 %. Зерновой состав такого доломита находится в пределах 2-20 мм.

Обожжённый металлургический доломит используют для наварки подин и откосов мартеновских, электросталеплавильных печей и конвертеров, в виде набивных масс и для производства огнеупорных изделий. Этот доломит содержит свободную CaO и является ограниченно атмосфероустойчивым. Сырой доломит из карьера поступает на дробление и измельчение. Для дробления и измельчения применяют щёковые, конусные, молотковые и валковые дробилки. После дробления

сырой доломит подвергают классификации на заданные фракции. В зависимости от области применения для разных типов печей устанавливают разную кусковатость. Для обжига доломитов применяют три типа печей: вращающиеся (размер кусков 0-25 мм), шахтные и вагранки, для которых размер кусков составляет 40-80 мм. Вращающиеся печи применяют для обжига трудноспекающихся доломитов.

Схемы производства металлургического доломита во многом подобны схемам обжига магнезита. Используются те же печи. Топливом могут быть природный газ, нефть, уголь. Расход условного топлива колеблется от 380-415 до 500-520 кг/т обожжённого доломита.

При движении доломита во вращающейся печи он подсушивается отходящими газами. В интервале температур от 450 до 1100 °C из доломита удаляется  $CO_2$  и образуются свободные CaO и MgO по реакции:  $CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaO + MgO + 2CO_2 \uparrow$ .

При температуре  $1300~^{\circ}$ С и выше появляется расплав в результате взаимодействия свободных CaO и MgO с примесями в доломите. Интенсивное уплотнение и спекание доломита наблюдаются при температурах  $1400-1500~^{\circ}$ С.

Для ограничения гидратации CaO в доломит при обжиге вводят спекающую добавку в количестве 2-5 %. В промышленности используют главным образом металлическую окалину с содержанием частиц менее 2 мм не более 20-25 %. Действие окалины выражается в образовании на поверхности зёрен доломита корочки толщиной 1-1,5 мм, состоящей в основном из рекристаллизованных зёрен периклаза, сцементированных ферритом кальция  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Подкорковая часть зёрен представлена свободной CaO с включениями кристаллов MgO.

Очистку отходящих газов от пыли производят так же, как и при обжиге магнезита. Плотность обожжённого доломита, предназначенного для производства изделий, должна быть не ниже 3,0-3,1 г/см<sup>3</sup>. Такой доломит не впитывает каплю воды и не оставляет следа на стальной пластине (царапает её).

# 3.3.3.2 Производство доломитовых изделий

Доломитовые огнеупоры, содержащие свободную CaO, изготовляют на различных каменноугольных смолах в основном по двум технологиям: горячей, при этом изделия изготовляют на основе предварительно нагретых порошков и нагретой до жидкотекучего состояния обезвоженной каменноугольной смолы; холодной, без на-

грева порошков с применением составляющих компонентов смолы: пёка и масел.

Полученные по этой схеме смолодоломитовые изделия применяют безобжиговыми либо обожжёнными при различных температурах с последующей пропиткой смолой. Обожжённый доломит желательно не измельчать или измельчать в минимальном количестве (кроме тонкого помола). Этим достигается минимальная гидратация доломита на всех переделах. Скорость гидратации измельченного доломита в 1,5-2 раза больше, чем неизмельченного.

Доломитовая шихта является крупнозернистой. В практике производства содержание отдельных фракций находится в следующих количествах:

Фракция, мм 15-8 8-3 3-1 <1 Содержание, % 18-20 20-21 19-20 40-42

Технологическая схема производства доломитовых огнеупоров по горячей технологии приведена на рис. 3.17.



Рис. 3.17. Технологическая схема производства доломитовых изделий по «го рячей» технологии

Отдельные фракции доломитового порошка после классификации хранят в обогреваемых бункерах, подогреваемых газом до 90-100 °C.

Смолодоломитовые массы готовят в смесителях, обогреваемых паром или газом до 125-135 °С. Применяют смесители периодического действия с Z-образными лопастями типа «Анод». Для тщательного смешения зёрен со смолой в смеситель сначала загружают крупные фракции доломита (15-1 мм) и  $^2/_3$  от общего количества смолы, нагретой > 100 °С. Смешение длится 5-6 мин, затем загружают тонкие фракции, и смешение длится еще 5-6 мин. В подготовленную таким образом массу вводят оставшуюся  $^{1}/_3$  смолы и смешение продолжают в течение 5-6 мин. Общее время смешения длится от 15 до 20 мин, в течение которого вводится от 3,5 до 8 % смолы.

Массы для холодного прессования охлаждают в металлических контейнерах вместимостью 3 т в течение нескольких суток до 30-35 °C. Перед прессованием масса поступает в рыхлительную машину, в которой дробится на куски не крупнее 80 мм.

Прессование масс осуществляют преимущественно на гидравлических прессах при высоком давлении. С этой целью применяют прессы мощностью 1200-1500 т, обеспечивающие давление прессования >100 МПа. Особенностью формования смолосвязанных масс является прессование сырца в положении на ребро.

Такой способ прессования значительно стабилизирует размеры изделий по высоте. Масса спрессованного изделия находится в пределах 12-33 кг. Цикл прессования составляет 25-30 с. Масса прессуется с температурой 35-45 °C в обогреваемой пресс-форме. Кажущаяся плотность сформованного изделия составляет 2,90-2,95 г/см $^3$ , а предел прочности при сжатии колеблется от 6,0 до 25 МПа.

Технологическая схема производства доломитовых огнеупоров по холодной технологии приведена на рис. 3.18.

Отличительной особенностью этой технологии является раздельное использование пёка и антраценового масла. Кроме того, изделия могут быть изготовлены при любом соотношении порошков и пёка, что позволяет повысить в изделиях количество нелетучего остатка в связке. Хорошая сыпучесть масс позволяет использовать обычное оборудование для её транспортировки, что имеет определённое удобство.

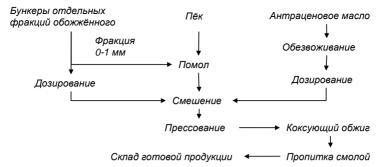


Рис. 3.18. Технологическая схема производства смолодоломитовых изделий по «хололной» технологии

Эффективным средством повышения устойчивости к гидратации является применение для изготовления изделий виброформования вместо прессования. При этом зёрна не разрушаются и в поверхностном слое полностью покрыты смоляной плёнкой. Устойчивость к гидратации виброформованных известковопериклазовых изделий в два и более раз выше, чем у прессованных термообработанных огнеупоров аналогичного состава.

Термообработка смолодоломитовых изделий повышает их качество. Её проводят непосредственно в конвертере или в специальных печах с последующим насыщением термообработанных изделий смолой. Термообработку ведут в специальных туннельных печах, состоящих из двух спаренных туннелей длиной 40 м каждый, ширина туннеля 3 м и высота 1,8 м. Туннельная печь оборудована двумя газовыми калориферами, в которых подогревают газы, отбираемые из печи, и возвращают в печь. Излишки газов отбирают и сжигают с катализатором. Производительность такой печи составляет 30 тыс.т изделий в год.

В процессе нагрева смолосвязанных огнеупоров вязкость смолы уменьшается при температуре 300-350 °C, и из неё начинают удаляться летучие компоненты. Происходит полимеризация смолы. Наиболее опасным при нагреве является интервал температур размягчения изделий 80-250 °C. Его проходят путем форсированного разогрева в течение 30-40 мин до температур интенсивного выделения летучих. Общий цикл термообработки составляет 8 ч.

Термообработанные изделия можно хранить более месяца, они

имеют кажущуюся плотность  $\sim 3,07$  г/см<sup>3</sup>, предел прочности на сжатие > 30 МПа и показывают стойкость в конвертерах > 900 плавок.

При производстве смолодоломитопериклазовых огнеупоров в доломитовую шихту вводят обожжённый периклазовый порошок чаще в смеси совместного тонкого помола с доломитом. В остальном технология остается аналогичной. По описанной технологии производят и смолопериклазовые огнеупоры, при этом схема несколько упрощается, например, отпадает необходимость подогрева бункеров для хранения периклазового порошка.

Стабилизированные, не содержащие свободной CaO, т.е. водоустойчивые доломитовые и доломитопериклазовые, огнеупоры состоят из периклаза, трёхкальциевого  $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$  и двухкальциевого  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$  силикатов с преобладанием  $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ . Для их производства применяют чистые доломиты, кварциты и фосфориты. Фосфориты в количестве 1-1,5 % в пересчёте на  $P_2\text{O}_5$  применяют в качестве стабилизатора двухкальциевого силиката. Исходные материалы размалывают и по мокрому способу, обжигают во вращающихся печах при 1550-1650 °C. Обожжённый водоустойчивый доломитовый клинкер дробят и рассеивают на фракции. На гидравлических прессах при давлении 100 МПа прессуют изделия и затем обжигают в туннельной печи при 1550-1650 °C в течение 6-10 ч. Изделия имеют кажущуюся плотность  $2,8\text{-}2,9\text{ г/см}^3$ , огнеупорность выше 1780 °C, температуру деформации под нагрузкой 0,2 МПа в пределах 1550-1610 °C, предел прочности при сжатии 100-130 МПа.

### 3.3.4. Технология форстеритовых огнеупоров

Форстеритовыми, или магнезиально-силикатными называют огнеупоры, в которых огнеупорной основой служит минерал форстерит  $2MgO\cdot SiO_2$ . Кроме форстерита, эти огнеупоры содержат (до 15 %): периклаз, магнезиоферрит и стеклофазу.

В зависимости от химико-минерального состава и термообработки по ГОСТ 14832-96 промышленность выпускает изделия марок: форстеритовые высшей категории качества ( $\Phi$ 1), форстеритовые обожжённые ( $\Phi$ ) и форстеритовые обожжённые с повышенным содержанием дунита ( $\Phi$ Д), форстеритовые безобжиговые ( $\Phi$ Б) и форстеритохромитовые ( $\Phi$ X). Они предназначаются для футеровки насадок, стен и сводов регенераторов, шлаковиков, нагревательных колодцев и других тепловых агрегатов. Для повышения стойкости к коррозии металлами и шлаками в состав шихты форстеритовых огнеупоров вводят периклазовый порошок, содержание которого определяется видом используемого сырья.

Сырьём для производства форстеритовых огнеупоров служат: оливиниты, серпентиниты, дуниты (оливиниты 45-60 % и серпентиниты 40-55 %), тальк и другие природные магнезиально-силикатные породы. В указанные минеральные породы входят различные примесные оксиды:  $Cr_2O_3$ , MnO,  $A1_2O_3$ , CaO и др. Наиболее вредными являются породы, содержащие в своём составе оксиды кальция и алюминия.

Качество магнезиальносиликатного сырья оценивают следующими показателями:

- величиной силикатного модуля, представляющего собой отношение MgO/SiO<sub>2</sub>, например для форстерита  $2MgO\cdot SiO_2$  он будет равен  $2\times40,3/60,08=1,34$ , где 40,3 и 60,08 молекулярная масса соответственно MgO и SiO<sub>2</sub>;
- величиной железистого модуля, который представляет собой отношение MgO/(Fe $_2$ O $_3$  + FeO); его значение находится в пределах 3,5-4,5; чем выше модули, тем выше качество сырья;
- величиной потерь массы при прокаливании,  $\Delta m_{\text{прк}}$ , значение которых колеблется в пределах от нескольких процентов (для оливина) до 25-27 % (тальк и талькокарбонаты). Чем выше  $\Delta m_{\text{прк}}$ , тем качество сырья ниже, сырьё разрыхляется в обжиге и трудно спекается.

По огнеупорности сырьё разделяют на две группы: огнеупорное и неогнеупорное. К огнеупорному относятся дуниты и оливиниты, огнеупорность которых в зависимости от месторождения находится в пределах 1710-1800 °С. Неогнеупорными являются тальк, талькокарбонаты, серпентиниты, имеющие огнеупорность 1520-1570 °С. Поэтому для перевода неогнеупорного магнезиального сырья в огнеупорное в состав шихт вводят периклазовый порошок. Избыток периклаза в форстеритовых огнеупорах повышает их качество и предусмотрен технологической схемой производства. Практически количество вводимого периклазового порошка зависит от исходного сырья и составляет, мас. %: для оливинита 15-20, дунита 10-15, серпентинита 20-30, талька 40-50. Чем больше требуется добавки периклаза в магнезиально-силикатное сырьё, тем оно менее экономично при всех прочих равных условиях.

Сырьевой базой для производства форстеритовых огнеупоров служат магнезиально-силикатные породы, месторождения которых на

территории весьма распространены. Оливиниты найдены на Кольском полуострове (Хабозерское месторождение). Большое месторождение оливинитов имеется на Урале – Кытлымское. На Урале разрабатывается крупное месторождение дунитов (Нижний Тагил). Сепрентиниты распространены на Урале, Кавказе и др.

Производство форстеритовых огнеупоров в настоящее время использует главным образом нижнетагильские дуниты. Технологическая схема производства формстеритовых изделий с использованием дунита приведена на рис. 3.19.

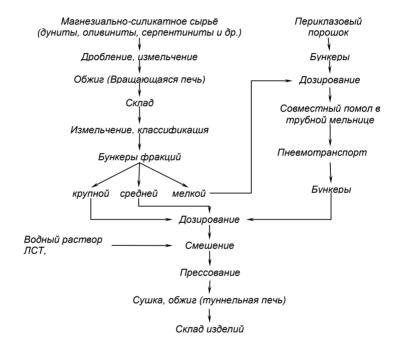


Рис. 3.19. Технологическая схема производства периклазо-форстеритовых изделий

При производстве форстеритовых огнеупоров из дунитов их обжигают предварительно во вращающейся печи при 1450-1500 °C, вследствие чего разрыхление изделий в обжиге не происходит. Обожжённый дунит со склада подают на дробление и последовательно

измельчают в щёковой, а затем в конусной дробилке КМД-1200.

Примерный зерновой состав шихты форстеритовых масс следующий:

Форстеритовые массы увлажняют водным раствором ЛСТ плотностью 1,18-1,20 г/см<sup>3</sup> при 30-40 °С. Влажность масс 3,5-4,5 %. Изделия прессуют на гидравлических 1500-т прессах типа ПР-7, возможно использование прессов типа ПК-630. Форстеритовые массы являются труднопрессуемыми, и увеличение давления прессования >100 МПа влияет на повышение плотности сырца незначительно. Кажущаяся плотность спрессованного сырца должна быть не менее 2,7 г/см<sup>3</sup>.

Форстеритовые изделия сушат и обжигают в туннельных печах по режиму обжига периклазовых огнеупоров. В обжиге форстеритовые изделия плохо спекаются. Поэтому тщательный подбор зернового состава шихты и максимальное давление прессования способствуют повышению качества изделий. Практически температура обжига находится в пределах 1600-1650 °C. В процессе обжига рекомендуется поддерживать окислительную атмосферу.

Разновидностью форстеритовых огнеупоров являются периклазофорстеритовые и форстеритохромитовые, в которых наряду с основным минералом (форстеритом) в значительном количестве содержатся периклаз и хромит. Для производства этих изделий сырьём служат магнезиальносиликатные породы, чаще дунит, периклазовый порошок и хромитовая руда. Хромитовая руда вводится в количестве 15-20 % в виде фракции 3-1 мм. Её введение способствует повышению термостойкости до 5 водных теплосмен.

Наряду с обжиговыми производят безобжиговые форстеритовые изделия, уделяя особое внимание временной связке, в качестве которой используют водный раствор лст повышенной плотности (до 1,22 г/см³) и водный раствор хлористого магния (0,25 кг MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на 0,75л H<sub>2</sub>O) плотностью 1,1 г/см³. Изделия по своим свойствам должны удовлетворять требованиям ГОСТ 14832-96:

Наименование показателя	Значение для изделий марок						
паименование показателя	Ф1	Φ	ΦД	ΦБ	ΦХ		
Массовая доля, %:							
MgO, не менее	54	54	50	54	46		
SiO <sub>2</sub> , в пределах	22 - 33	22 - 33	22 - 33	22-33	16 - 30		
$Cr_2O_3$ , в пределах	-	-	-	-	8 - 15		
Предел прочности при сжатии, H/мм <sup>2</sup> ,	30	28	28	35	25		
не менее							
Открытая пористость, %, не более	24	25	25	-	25		
Температура начала размягчения, °С, не	1590	1570	1570	-	1550		
ниже							
Термическая стойкость (1300 °C - вода),	1	1	1	-	5		
теплосмен, не менее							
Огнеупорность, °С, не ниже	1750	1750	1750	1750	1750		

# 3.4. Технология углеродсодержащих огнеупоров

*Классификация*. Единой классификации углеродсодержащих огнеупоров нет. Общим признаком изделий данной группы является содержание в их огнеупорной основе углерода в том или ином виде.

Согласно ГОСТ 28874-2004 «Огнеупоры. Классификация», в зависимости от природы и состава углеродсодержащего компонента выделяют: собственно углеродистые, практически полностью горючие, содержащие углерод в форме кокса — графитированные и угольные; углеродсодержащие (кремнезёмуглеродистые, шамотноуглеродистые, алюмоуглеродистые, корундокарбидкремнийуглеродистые, периклазоуглеродистые, шпинельпериклазоуглеродистые, алюмопериклазоуглеродистые, периклазоуглеродистые, известковоуглеродистые), полугорючие; карбидкремниевые (карбидкремниевые и карбидкремнийсодержащие), негорючие, содержащие углерод в связанном виде в форме карбида кремния SiC.

### 3.4.1. Производство углеродистых огнеупоров

Углеродистыми называют такие огнеупоры, которые при окислении практически полностью сгорают. Преимущества углеродистых огнеупоров заключаются: в их высокой теплопроводности, во много раз превышающей теплопроводность алюмосиликатных огнеупоров; в несмачиваемости расплавами металла и шлака; в объёмопостоянстве в широком интервале температур; в отсутствии точки размягчения при нагреве (нет жидкой фазы).

Исходным сырьём в производстве углеродистых изделий являются: термоантрацит, литейный и металлургический коксы, графит и каменноугольная смола (естественная или препарированная). В свободном состоянии углерод известен также в виде: алмаза, графита и аморфного углерода, называемого углём (последнюю модификацию – уголь – получают искусственным путём).

Графит обладает высокими температурой плавления (~ 3700 °C) и теплопроводностью: графит плотностью 1,58 г/см³ при 800 °C имеет теплопроводность 15,5 Вт/(м·К). Он химически инертен, не взаимодействует с основными и кислыми шлаками, кислотами и щелочами, не деформируется. Низкий модуль упругости ( $2 \cdot 10^3$  МПа) графита, примерно на два порядка меньший, чем у спеченной оксидной керамики, обеспечивает изделиям из графита высокую термостойкость.

При высоких температурах графит является восстановителем и взаимодействует со многими оксидами и металлами, а при 600-700 °C интенсивно разрушается кислородом воздуха (горит):  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ .

Природные графиты в зависимости от размеров кристаллов разделяют на кристаллические и криптокристаллические (скрытокристаллические) или весьма мелкокристаллические. Разновидностью кристаллических являются чешуйчатые графиты, широко применяемые в огнеупорной промышленности. Качество товарного графита характеризуется содержанием углерода и величиной крупности чешуек. В огнеупорной промышленности применяют чешуйчатые графиты Завальевского и Тайгинского месторождений (ГОСТ 17022-81). Зольность этих графитов не превышает 8-11 %, остаток на сите 0,2 мм – не менее 70 %.

При термообработке в печах при 1250-1300 °C получают термоантрацит. В соответствии с ГОСТ 4794-97 его зольность не должна быть > 5 %; размер кусков в пределах 25-100 мм, при содержании кусков < 25 мм — не более 5 %.

Коксы получают путём переработки в печах углеродсодержащих материалов при высоких температурах. В России производят три вида коксов: нефтяной, пёковой и металлургический; путём коксования нефтяных и пёковых остатков и специальных коксующихся углей. По технологическим требованиям металлургический кокс должен иметь влажность  $<4\,\%$ , зольность  $10\text{-}12\,\%$ , выход летучих не более  $1,5\,\%$ , серы  $<1,0\,\%$ , пористость кокса не более  $45\,\%$ . Содержание углерода должно быть не менее  $85\,\%$ .

Коксы и антрациты в огнеупорных массах являются отощаю-

щими материалами, подобными шамоту. Для огнеупоров важна плотность, и в этом отношении антрацит более предпочтителен, так как его пористость ниже, чем кокса. Поэтому кокс рекомендуется брать в тонкоизмельчённом виде. Верхний предел крупности термоантрацита лежит в пределах от 10 до 3 мм, а в некоторых случаях (для металлургического кокса) крупность не превышает 0,3 мм.

Промышленность выпускает угольные, коксовые и графитированные огнеупоры по следующей схеме, рис. 3.20.

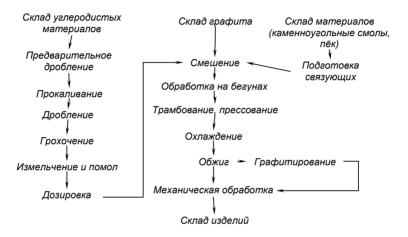


Рис. 3.20. Технологическая схема производства углеродистых изделий

В качестве связующих материалов используют каменноугольную смолу, пёк, антраценовое масло, битум и др. Чаще всего применяют каменноугольную смолу – побочный продукт коксования углей, подвергнутый дополнительной обработке (варке). Хорошо сваренная смола представляет собой вязкую массу с высокой плотностью (1,12-1,20 г/см<sup>3</sup>). Качество смолы тем выше, чем больше выход коксового остатка.

Исходные углеродистые материалы подвергают дроблению до крупности кусков не более 50 мм и последующему прокаливанию в специальных печах. Прокаливание материалов способствует их стабилизации по структуре и объёму. Последующее дробление, измельчение и классификация на отдельные фракции зависят от типа изделия, его назначения, размеров и т.п. Расфракционированные мате-

риалы поступают в бункеры.

В углеродистых изделиях верхний предел крупности для термоантрацита не превышает 5-10 мм, для коксов — не более 3 мм и может быть <1 мм. Шихта состоит из термоантрацита и кокса. Фракции 10-5 мм вводят 40-50 %, мелкой (<1 мм) — 60-50 %. Иногда в состав шихты вводят до 5 % графита.

Компоненты шихты дозируют весовыми дозаторами. Смешение шихты проводят в обогреваемых смесителях периодического действия (Z-образные мешалки, смесительные бегуны или вальцы). Температура массы при смешении должна быть  $100\text{-}120~^\circ\text{C}$ . Смолу и пёк дозируют в жидком состоянии. Вязкость смолы сильно меняется и при повышении температуры резко падает, например, при нагреве от 20~до 80 °C она уменьшается в  $10^6~\text{раз}$ . Процесс смешения массы довольно длительный и составляет 0.5-2~ч. В ходе смешения постепенно вводят смолу. Общее содержание смолы в шихте в зависимости от её назначения и зернового состава находится в пределах 18-28~%.

Прессование и формование изделий производят из горячих масс на гидравлических или коленорычажных прессах, а также трамбованием или выдавливанием через мундштук (прошивное прессование).

Особенностью углеродистых масс является их высокая упругость. Например, линейные размеры заготовки, получаемой при прошивном прессовании, увеличиваются на выходе из мундштука пресса на 1-3 %, на гидравлических прессах – до 2-5 %. Поэтому существенное значение имеет температурный режим прессования. Температуру массы подбирают такой, чтобы изделие после прессования не деформировалось под собственной массой. Обычно эта температура составляет 90-100 °C, а давление при прессовании – 30-50 МПа.

Спрессованные изделия для закрепления формы быстро охлаждают в воде. При этом смола, остывая, переходит в твёрдое стекловидное состояние. Охлаждение можно вести холодным воздухом. Процесс охлаждения происходит быстро и брака не имеет.

Обжиг углеродистых изделий ведут в засыпке из коксового порошка при  $1350\text{-}1400\,^{\circ}\text{C}$ . Для обжига применяют туннельные и муфельные печи. Наиболее опасным при обжиге считается температурный интервал от  $30\,$ до  $450\text{-}500\,^{\circ}\text{C}$ , так как в этом интервале температур удаляются летучие компоненты и происходит процесс размягчения связки. Поэтому режим обжига в этот период должен быть специальным, подобранным для данной смолы. При  $t > 500\,^{\circ}\text{C}$  скорость подъёма температуры увеличивают. Засыпка препятствует быстрому прогре-

ванию. Общая продолжительность обжига от 15 до 30 сут.

После обжига изделия могут подвергаться графитации. Графитация — процесс образования углерода в форме графита. В ходе графитации углеродистые материалы резко изменяют свои физико-химические свойства, наблюдается усадка изделий до 2-3 %. Графитацию проводят в специальных электропечах, пропускал электрический ток. При прохождении тока изделия разогреваются до температуры ~ 2500 °C. Расход электроэнергии на графитацию составляет 3000-5000 кВт·ч/т. Готовые углеродистые и графитированные изделия при необходимости подвергают механической обработке для получения требуемых размеров.

Углеродистые изделия применяют для кладки фурменной зоны, горна и лещади доменной печи, подин электролизёров, а также в печах для плавки цветных металлов, карбида кальция и других. Содержание углерода в них составляет 85 (для углеродистых) — 99 % (графитированных), соответственно кажущаяся пористость 7-18 и 1-2 %; предел прочности при сжатии 25-30 и 100  $\text{H/mm}^2$ , теплопроводность 6,7-7,1 и ~ 100 Вт/(m·K); термостойкость (потери только за счёт выгорания углерода) — более 25 водных теплосмен.

#### 3.4.2. Технология углеродсодержащих огнеупоров

По сравнению с углеродистыми огнеупорами углеродсодержащие благодаря защитному действию входящей в их состав огнеупорной минеральной составляющей (глины, шамота, периклаза, корунда и т.д.) обладают большей стойкостью к окислению. Поэтому области применения их значительно шире, чем углеродистых.

В качестве углеродистой составляющей при производстве этих огнеупоров применяют графит и технический углерод. При высоких температурах графит взаимодействует с минеральной составляющей (корундом, кварцем и другими оксидами) с образованием твёрдых растворов (науглераживание), а так же карбидов и оксикарбидов металлов. Введение графита в оксидные огнеупоры повышает, прежде всего, их коррозионную и термическую стойкость.

По минеральной составляющей различают огнеупоры: шамотнографитовые, корундографитовые, периклазографитовые и т.д.

#### 3.4.2.1 Производство шамотнографитовых огнеупоров

Шамотнографитовые огнеупоры изготовляют из графита, шамота и пластичной глины. Глина выполняет роль связки в шамотнографитовой массе. Глина требуется в этом случае высокопластичная и качественная с минимальным содержанием примесей. Из шамотнографитовых масс изготовляют главным образом тигли, пробки, стаканы для сталеразливочных ковшей. Для производства тиглей графит должен быть крупночешуйчатый, для пробок — мелкочешуйчатый.

Шамотнографитовые огнеупорные изделия изготовляют в основном по технологии шамотных огнеупоров с использованием пластического и полусухого способов производства. Качество изделий во многом определяется свойствами входящей в их состав глины. Наряду с обычной ролью связующего, глина в данном случае повышает стойкость шамотнографитовых изделий к окислению. Глину рекомендуют измельчать до размера зерен < 0,2 мм. Наиболее подходящими глинами для производства шамотнографитовых огнеупоров являются пластичные основные и полукислые. Примерный состав масс для тиглей, пробок и стаканов приведен в табл. 3.15.

Таблица 3.15. Состав масс для огнеупорных изделий

Macca	C	одержание,	Назначение	
	глина	шамот	графит	
I	22	30	48	Тигли
II	40	10	50	То же
III	30	40	30	Пробки, стаканы
IV	35	40	20	То же
V	33	33	34	То же

На технологию существенно влияют содержание графита и способ его введения в массу, а также способ формования и прессования изделий. Из-за плохой смачиваемости графита водой подготовка масс является центральной операцией. При длительном сухом смешении графит «всплывает» на поверхность смеси, приводя к расслоению массы. Поэтому массу рекомендуют смешивать и увлажнять с использованием ленточных прессов, а полученные заготовки выдерживать в специальных камерах в течение 15-20 сут для повышения пластичности массы. Массу после вылёживания вновь 2-3 раза пропускают через ленточный пресс, и после этого формуют изделия. Влажность масс 23-25 %. Сушку изделий ведут медленно, в несколько этапов. Конечная температура сушки 85-90 °C, а время сушки – 5 сут и более. Режим сушки определяется типом изделий, их размерами. Влажность изделий после сушки не превышает 2-3 %. Особенно медленно сушат изделия из крупночешуйчатого графита, образующего слоистую структуру.

Обжиг изделий ведут в туннельных печах. Для предотвращения выгорания углерода изделия рекомендуют покрывать глазурью или обжигать в специальных муфелях. Температура обжига 1250-1350 °C. Из-за повышенной теплопроводности шамотнографитовых огнеупоров скорость подъёма температуры обычно увеличивают до 50-100 °С/ч.

При полусухом способе производства заданную шихту пропускают через сухой и мокрый смесители, а затем через ленточный пресс. Заготовку сушат, дробят и измельчают в шаровой мельнице. Из полученного порошка фракции 0-4 и <0,5 мм в количестве до 40 % методом полусухого прессования прессуют изделия. Влажность массы составляет 7-8 %. Прессование в этом случае проводят на коленорычажных или гидравлических прессах под давлением до 30 МПа. Плотность спрессованного сырца составляет 2,2-2,3 г/см<sup>3</sup>.

Свойства шамотнографитовых изделий: огнеупорность 1900 °C; температура начала деформации под нагрузкой 0,2 H/мм $^2$  1380-1490 °C; предел прочности при сжатии 35-40 H/мм $^2$ ; теплопроводность при 250 °C на горячей стороне 3,7-6,2 Bт/(м·К).

# 3.4.2.2 Производство корундографитовых огнеупоров

Корундографитовые огнеупоры получили широкое применение в связи с появлением высокопроизводительных машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и разливкой стали с повышенным содержанием марганца. В промышленном масштабе изготовляются погружаемые стаканы с прямоточным и боковым отверстием, стопор-моноблоки и защитные трубы. Использование в качестве основных компонентов корунда и графита обусловлено их положительными свойствами. Корунд, особенно электроплавленый, химически более инертен, чем шамот, практически не смачивается жидкой сталью (угол смачивания  $> 130\,^{\circ}$ ).

Недостатком корунда является низкая термостойкость, поэтому в состав шихты вводится до 30 % графита, который благодаря высокой теплопроводности, низкому термическому коэффициенту линейного расширения и малому модулю упругости значительно повышает

термостойкость, а также металло- и шлакоустойчивость огнеупора. В шихте оба компонента являются наполнителями, а в качестве связок применяют огнеупорную глину или углеродистые коксующиеся материалы. Для упрочнения структуры в состав шихты вводят небольшие количества металлического кремния и карбида кремния.

Для производства корундографитовых стаканов и стопоров-моноблоков применяют: электроплавленый корунд с размером зерна < 0,16 мм, графит марки ГЭ1 по ГОСТ 17022-81 или импортные аналоги; пластичную глину с влажностью 8-10% и полностью проходящую через сетку № 1; кристаллический кремний по ГОСТ 2169-69; карбид кремния № 4-100 по ГОСТ 26327-84. В качестве временной связки используют раствор ЛСТ плотностью 1,18-1,20 г/см³. Металлический кремний дробят и измельчают до кусков размером не более 3 мм. Помол осуществляют в вибромельнице в течение 6 ч до остатка на сетке № 008 не более 5 %. Карбид кремния также измельчают в вибромельнице до полного прохода через сетку № 05.

Исходные материалы дозируют весовыми дозаторами. Состав шихты, мас. %: электрокорунд 55, графит 20, глина 15, карбид кремния 7, металлический кремний 3. Смешение масс ведут в Z-образной лопастной мешалке в следующей последовательности: первоначально загружают графит, металлический кремний, карбид кремния и порошки тщательно смешивают в течение 10 мин, а затем вводят 50 % шликера (состоящего из глинистого шликера плотностью 1,16-1,18 г/см³ и ЛСТ плотностью 1,18-1,20 г/см³ в соотношении 1:1) и смешение ведут еще 15 мин. После этого в смеситель подают электрокорунд и массу перемешивают 20 мин, вводят остальной шликер, добавляют сухую глину и перемешивают еще 30 мин. Общее время смешения составляет 75-80 мин. Циклограмма работы смесителя представлена на рис. 3.21. Готовая масса имеет влажность 2,5-3,0 % и насыпную плотность 1,0-1,1 г/см³.

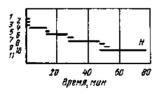


Рис. 3.21. Циклограмма работы смесителя при подготовке корундографитовой массы:

1, 2, 3 - подача соответственно графита, металлического кремния и карбида кремния; 4 - перемешивание; 5 - подача шликера (0,5 всего объёма); 6 - перемешивание; 7 - подача электроплавленого корунда; 8 - перемешивание; 9 - подача шликера (остальная часть); 10 - подача глины; 11 - перемешивание; Н - начало нового пикла

Стаканы и стопоры-моноблоки прессуют изостатическим способом с помощью гидростатов. Для этого пресс-форму в собранном виде (без крышки) помещают в вакуумную камеру, установленную на вибростенде, и заполняют рабочую полость пресс-формы массой. По мере заполнения пресс-форму вибрируют с частотой 50 Гц и амплитудой колебания 0,5-0,8 мм в течение 30-35 с. После вибрации в пресс-форму устанавливают пробку, закрывают крышкой и вакуумируют в течение 5-8 мин до остаточного давления 0,015 МПа.

Подготовленную таким образом пресс-форму загружают в контейнер и помещают в цилиндр гидростата, в котором создается давление не менее 100 МПа. При максимальном давлении делают выдержку в течение 30 с. После снятия давления пресс-форму с изделием помещают в камеру для удаления масла. Снимают отпрессованные изделия в условиях, исключающих попадание масла на поверхность изделия. Обмасленная поверхность при глазуровании не покрывается затем глазурью. Готовые изделия покрывают глазурью и сушат в сушилах при 80-95 °C. Конечная влажность сырца не более 1 %.

Обжиг корундографитовых изделий проводят в колпаковых периодических печах в защиной атмосфере или в туннельной печи. В последнем случае на печных вагонах из нормального шамотного кирпича выкладывают специальные колодцы, в которые загружают корундографитовые изделия. Сверху колодцы перекрываются изделиями. В один колодец устанавливается 6-8 изделий. Корундографитовые изделия обжигают по режиму обжига шамотных огнеупоров при конечной температуре 1380-1400 °C. Открытая пористость изделий после обжига составляет 11-20 %, а предел прочности при сжатии 50-55 H/мм².

# 3.4.2.3 Производство периклазоуглеродистых огнеупоров

Наличие углерода между зёрнами периклаза в периклазовых огнеупорах значительно увеличивает их шлакоустойчивость при службе в кислородных конвертерах и стальковшах благодаря замедлению проникновения силикатного расплава шлака в огнеупор.

Периклазоуглеродистые огнеупоры представляют собой безобжиговые изделия, сформованные под высоким давлением с применением углеродистой связки из массы, содержащей периклазовый порошок и природный графит в различных соотношениях. Для производства периклазоуглеродистых огнеупоров используют спеченный

или электроплавленый периклаз и их смеси, причём все эти порошки должны иметь высокие плотность и степень чистоты. Плавленый периклаз применяют, как правило, для изготовления изделий, предназначенных для жёстких условий службы в футеровке агрегатов. Такие изделия характеризуются высокой коррозионной устойчивостью по сравнению с изделиями на основе спеченного периклаза.

В качестве углеродистой составляющей шихты вводят скрытокристаллический и чешуйчатый природный графит. Количество вводимого графита определяется в зависимости от вида печей, мест применения и режима плавки. Поэтому в каждом конкретном случае содержание графита в шихте находят экспериментально. При увеличении содержания углерода повышаются шлакоустойчивость и термостойкость, но в то же время снижаются механическая прочность и устойчивость к окислению.

В службе происходит окисление графита, которое оказывает отрицательное воздействие на стойкость и является основным недостатком периклазоуглеродистых изделий. Для предотвращения окисления в шихту вводят различные добавки: карбиды кремния и бора, нитрид бора, металлические порошки алюминия, кремния, магния и др. Эти добавки окисляются быстрее, чем углеродистая связка и графит, причём образование оксидов приводит к уплотнению структуры и снижению пористости и газопроницаемости периклазоуглеродистых огнеупоров.

Исходными материалами для производства периклазоуглеродистых изделий служат: электроплавленый периклаз различных фракций с содержанием MgO не менее 95 %; графит чешуйчатый Тайгинского или Завальевского месторождений марки ГЭ-1, отвечающий требованиям ГОСТ 17022-81 или импортные аналоги; порошок СФП (связующее фенольное порошкообразное) ОСТ 6-05-441-78 или аналоги; этиленгликоль ГОСТ 19710-83.

Тонкомолотую фракцию порошка периклаза получают помолом фракции 3-1 или 1-0,5 мм в трубомельнице до размера зёрен < 0,063 мм не менее 95 %, которая затем пневмотранспортом подаётся в бункеры прессового отделения. Примерные составы некоторых шихт приведены в табл. 3.16.

Массу приготавливают в смесителях типа СГР-400 МУР или типа «Айрих» по следующему режиму. Первоначально в смеситель подают зернистые порошки электроплавильного периклаза фракций 5-3, 3-1 и 1-0,5 мм и графит, которые перемешивают в течение 3 мин, а затем

подают расчётное количество этиленгликоля и смесь перемешивают в течение 5 мин. После тщательного смешения в смеситель подают тонкомолотые составляющие (СФП и периклаз тонкого помола) и массу обрабатывают ещё в течение 10-15 мин. Общее время смешения массы одного замеса составляет 20-25 мин.

Примерная технологическая схема производства периклазоуглеродистых огнеупоров приведена на рис. 3.22.

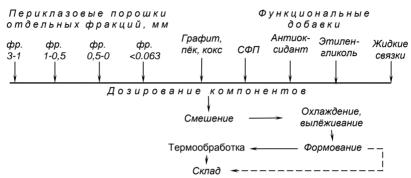


Рис. 3.22. Технологическая схема производства периклазоуглеродистых изделий

Таблица 3.16. Состав шихт для огнеупорных изделий

	Элег	строплавле				Этиленг-	
Шихта		фракци	и, мм		Графит	СФП	ликоль
	5-3	3-1	1-0,5	<0,063			
I	-	45	20	25	10	3	3-5
II	30	25	10	25	16	1	4
III	30	25	10	20	15	1.5	4
IV	30	20	5	20	20	1.5	4

Прессование изделий осуществляют на гидравлических прессах «Лайс», Д-22-40А и др. под давлением не ниже 100 МПа. Критерием качества спрессованного изделия служит плотность спрессованного сырца, которая должна быть не менее 2,8 г/см $^3$ . Сушку (термообработку) сырца производят в туннельных сушилах горячим воздухом, отбираемым из зоны охлаждения туннельных печей. Термообработку осуществляют по режиму: нагрев до  $100\,^{\circ}\text{C}-4\,^{\circ}\text{T}$ ; выдержка при  $100\,^{\circ}\text{C}-2\,^{\circ}\text{T}$ ; нагрев до  $150\,^{\circ}\text{C}-2\,^{\circ}\text{T}$ ; выдержка при  $150\,^{\circ}\text{C}-2\,^{\circ}\text{T}$ ; выдержка при  $220\,^{\circ}\text{C}-2\,^{\circ}\text{T}$ ; охлаждение – естественное в цехе. Общее время термообработки составляет  $14\,^{\circ}\text{T}$ . После термообработки

изделия имеют предел прочности при сжатии от 38 до 45 МПа; кажущуюся плотность 2,83-2,93 г/см<sup>3</sup>; теплопроводность 14-20 Вт/(м·К).

## 3.4.3. Технология карбидкремниевых огнеупоров

Карбидкремниевыми огнеупорами называются изделия, содержащие карбид кремния SiC от 20 до 99 %, который и является их огнеупорной основой. Огнеупоры этого типа содержат только связанный углерод и условно подразделяются на: 1) карбидкремниевые изделия на минеральных связках (глинистой, муллитовой, кремнезёмистой, нитридной, оксинитридной и др.); 2) карбидкремниевые изделия на органической связке (смола, пёк); 3) карбидкремниевые изделия без связки (самосвязанные); 4) карбидкремнийсодержащие изделия (шамотнокарбидкремниевые, динасокарбидкремниевые и др.).

В соответствии с ГОСТ 10153-70 промышленность выпускает карбидкремниевые огнеупоры трёх марок: КК — изделия на кремнезёмистой связке с массовой долей  $A1_2O_3$  не более 1,2 %, изготовляемые из минеральных добавок или с добавкой металлического кремния; КА — изделия на алюмосиликатной связке с массовой долей  $A1_2O_3$  не более 3,0 %, изготовляемые с добавкой глины; КН — изделия на нитридной связке.

Карбид кремния SiC получают синтетическим путем из SiO $_2$  и C при высоких температурах (2000-2200 °C). В качестве кремнезёмистой составляющей обычно используют чистые кварцевые пески с содержанием SiO $_2$  не менее 98,5 %, а в качестве углеродистой составляющей – малозольные антрациты и коксы. Синтез карбида кремния протекает через ряд промежуточных стадий и выражается суммарной реакцией

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiO + 2CO - 499$$
 Дж/моль.

Процесс образования SiC идет с большими затратами тепла. Практический расход энергии составляет 7,2-8,7 кВт·ч/кг.

Шихту, состоящую из песка (45-60 %), кокса (34-44 %), древесных опилок (3-11 %) и повареной соли (0-8 %), загружают в электрические прямоугольные печи сопротивления периодического действия открытого типа. Мощность таких печей составляет 3-4 МВт. Древесные опилки вводят в шихту для повышения пористости и газопроницаемости шихты с таким расчётом, чтобы обеспечить выход  $CO_2$  и других газов. Вводят также небольшое количество поваренной соли NaCl для связывания примесей железа и алюминия в хлориды и удаления их.

Карбид кремния не плавится, а при обычных условиях и темпе-

ратуре > 2050 °C разлагается. Плотность SiC 3,20-3,21 г/см $^3$ , теплопроводность чистого карбида кремния при 872 °C составляет 42 Вт/(м·К), температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 0-1700 °C равен (4,3-4,5)×10 $^{-6}$  С $^{-1}$ , твёрдость по шкале Мооса 9-9,5. Карбид кремния обладает высокой хрупкостью, поэтому легко измельчается. В атмосфере воздуха при высоких температурах SiC окисляется по реакции

$$SiC + O_2 \rightarrow SiO_2 + CO_2$$
.

Окисляемость — существенный недостаток, ограничивающий применение карбида кремния как огнеупорного материала. Отличительной особенностью SiC является его высокая электрическая проводимость: при 20 °C  $10^{-5.5}$ , а при 1300 °C  $-10^{-1}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ , поэтому SiC применяют для изготовления нагревателей электропечей.

Для производства изделий из карбида кремния на минеральной (глиняной) связке применяют карбид кремния фракций 1,2-0,75 и 0,1-0,8 мм и высокопластичную огнеупорную глину. Схема производства приведена на рис. 3.23.



Рис. 3.23. Технологическая схема производства карбидкремниевых изделий на глинистой связки (марка KA)

Добавка глины в карбидкремниевую массу увеличивает плотность изделий, повышает их теплопроводность и снижает окисляемость. При большом количестве глины в шихте увеличивается деформация изделий под нагрузкой при высоких температурах, поэтому содержание глины в шихте составляет не более 5-10 %. Глину измельчают до размера частиц < 0,5 мм. Карбид кремния чаще используют в виде двух фракций 1,2-0,75 и 0,1-0,8 мм, взятых в соотношении

1:1. В этом случае достигается наиболее плотная укладка. Для повышения пластичности в массу вводят ЛСТ в количестве 1-2 % по сухой массе в виде глинистого шликера. Влажность массы перед формованием равна 7-8 %. Подготовку массы ведут в смесительных бегунах. Для повышения пластичности массу в некоторых случаях выдерживают в течение 2-3 сут в специальных помещениях во влажной атмосфере. Готовую массу перед прессованием протирают через сито с размерами ячейки 4×4 мм.

Прессование и формование карбидкремниевых огнеупоров производят по-разному: полусухим способом на прессах, пневматическим трамбованием, ручной набивкой и другими способами. Давление прессования составляет 30-100 МПа. Кажущаяся плотность спрессованного сырца должна быть не менее 2,60-2,65 г/см<sup>3</sup>. Изделия сушат до конечной влажности 1-2 % и обжигают в туннельных печах по режиму обжига шамотных огнеупоров. Температура обжига 1380-1450 °C. Свойства изделий приведены в табл. 3.17.

Таблица 3.17. Состав и свойства карбидкремниевых изделий

Связка	ρ <sub>каж</sub> ,	$\Pi_{\text{отк}},  \Pi_{\text{отк}},  \sigma_{\text{сж}},  t$		t <sub>н.д.</sub> ,	λ,	$\alpha \times 10^{-6}$ ,
	г/см <sup>3</sup>	%	МПа	$^{\circ}\mathrm{C}$	$BT/(M \cdot K)$	$K^{-1}$
Глинистая	2,30-2,65	20-25	30-50	1530-1680	7,3-10,0	3,7
Кремнезёмистая	2,30-2,60	15-20	20-60	1660-1700	10,4-19,7	4-5
Нитридная	2,60-2,70	15-19	180-200	до 1800	14,4	3,8
Оксинитридная	2,46-2,48	18-19	110-120	1700	11,6	4,1
Самосвязанные	3,05-3,15	1	до 1000	-	50-60	4-6

Кремнезёмистую связку на основе  $SiO_2$  в карбидкремниевых огнеупорах получают при окислительном обжиге изделий. При этом на поверхности зёрен SiC образуется кремнезёмистая плёнка кварцевого стекла, выполняющая роль связки (самосвязанные изделия). Если в такую шихту ввести тонкомолотую (вибромолотую)  $Al_2O_3$  в количествах, необходимых для связывания  $SiO_2$ , то получают изделия на муллитовой связке по реакции

$$2SiO_2 + 3A1_2O_3 \rightarrow 3A1_2O_3 \cdot 2SiO_2$$
.

Для производства карбидкремниевых огнеупоров на нитридной и оксинитридной связке применяют карбид кремния и металлический кремний. Связку из нитрида кремния  $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$  получают в результате действия азота или аммиака на молотый кремний (< 40 мкм) по реакции

$$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$$
.

Шихта состоит из карбида кремния двух фракций: 0,4-0,6 и < 0,06

мм, взятых в количестве 30-35 и 35-40 %, и металлического тонкомолотого (< 0.06 мм) кремния марок KP0 или KP1 в количестве 20-40 %. Шихту увлажняют связкой на основе ЛСТ (до 1 % по сухой массе). Влажность массы перед прессованием 4-5 %.

Изделия прессуют под давлением 30-50 МПа. Критерием качества спрессованного сырца служит кажущаяся плотность, величина которой должная быть равна  $2.5~\mathrm{r/cm^3}$ . Повышение плотности сырца затрудняет в дальнейшем процесс азотирования. Обжиг изделий ведут в среде азота или аммиака при  $1400-1420~\mathrm{^{\circ}C}$  в течение  $5-6~\mathrm{^{\circ}H}$  в специальных муфельных печах. В обжиге масса изделий увеличивается без изменения объёма, происходит уплотнение материала изделия.

Присутствие кислорода в обжиге приводит к образованию оксинитридной связки. Оксинитрид кремния  $Si_2ON_2$  образуется по реакции  $Si + SiO + N_2 \rightarrow Si_2ON_2$ .

Монооксид кремния SiO получается в результате частичного восстановления SiO $_2$ . Для этого в шихту, состоящую из карбида кремния ( $\sim 70$  %) и кристаллического кремния марки KPO ( $\sim 18$  %), вводят кварцевый песок с содержанием SiO $_2$  не менее 98 % (12 %). SiO $_2$  и Si тонко измельчают в трубной мельнице до размера зерен 0,06 мм не менее 95 %. В дальнейшем исходные материалы обрабатываются по технологии изделий на нитридной связке.

Высокими свойствами обладают карборундовые изделия на карбидкремниевой связке — рекристаллизованные. Шихта этих изделий состоит из карбида кремния фракций 0,17 и < 0,06 мм в количествах соответственно 30 и 40 % и графита в количестве 30 %, измельчённого до размера частиц < 5 мкм. Порошки тщательно смешивают в смесителях и добавляют связку. Изделия прессуют под давлением 50-70 МПа и обжигают в печи с углеродистым нагревателем в среде паров кремния при 2050 °C и атмосферном давлении или при 1500 °C в вакууме.

В процессе обжига пары металлического кремния взаимодействуют с углеродом шихты, образуя SiC по реакции

$$Si_{nap} + C \rightarrow SiC$$
,

который связывает исходные зёрна в плотное тело. Такие изделия и получили название «самосвязанные», они состоят почти целиком (до 98 %) из SiC и имеют высокую плотность близкую к теоретической.

Ценные свойства карбида кремния SiC используют для повышения качества шамотных, динасовых, корундовых и других огнеупоров, с этой целью в шихту названных огнеупоров вводят до 30 % SiC. Изделия изготовляют по технологии названных огнеупоров.

#### Глава 4. ТЕХНОЛОГИЯ НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ

## 4.1. Определение. Классификация

Под неформованными огнеупорами подразумевают огнеупорные смеси или массы, поставляемые потребителю в исходном (необожжённом) состоянии. Формирование из них футеровки (укладка, изготовление монолитной футеровки) и термообработка (обжиг и упрочнение) осуществляют в тепловом агрегате перед его эксплуатацией.

Крупные фасонные бетонные изделия и блоки, изготовленные из неформованных масс с последующей их сушкой и упрочением, с целью достижения необходимой прочности, занимают промежуточное положение между неформованными огнеупорами и формованными, полученными путём прессования, сушкой и обжигом изделий.

Неформованные огнеупоры классифицируют по общим и специальным признакам. К общим классификационным признакам относятся: химико-минеральный состав; огнеупорность; пористость; максимальная температура применения; макроструктура; область применения.

К специальным классификационным признакам неформованных огнеупоров относятся: область применения или назначения; вид продукта; тип связки или вяжущего; способ формования, укладки или уплотнения; форма и размеры (с учётом массы); предельная крупность зёрен; физическое состояние при поставке; способ дополнительной обработки; условия упрочения.

Классификация неформованных огнеупоров по их химико-минеральному составу соответствует таковой для традиционных огнеупоров в соответствии с ГОСТ 28874-2004.

Классификация неформованных огнеупоров по другим общим признакам аналогична формованным. При классификации по пористости необходимо определять её после нагрева при 800 °C с выдержкой 2 ч, так как неформованные огнеупоры на гидравлических связках (портландцементе, высокоглиноземистом цементе) в сформованном состоянии характеризуются существенно меньшей пористостью вследствие образования кристаллогидратов, которые при нагревании до 800 °C полностью дегидратируются и пористость возрастает.

Классификация неформованных огнеупоров по назначению, в соответствии с ГОСТ 28874-2004, приведена в табл. 4.1.

Таблица 4.1 Классификация неформованных огнеупоров по назначению

1	и пеформованных от неупоров по назначению
Группа огнеупоров	Назначение
Огнеупорные порошки и	Изготовление огнеупорных изделий, масс,
заполнители	смесей, мертелей, покрытий
Огнеупорные цементы	Изготовление бетонных изделий, смесей,
	масс, покрытий и мертелей
Огнеупорные массы и смеси, в	Изготовление изделий, в том числе бетонных,
том числе бетонные	монолитных футеровок и их элементов, а
	также ремонтов огнеупорной кладки
Огнеупорные материалы для	Нанесение в виде слоя, не несущего строи-
покрытий	тельной нагрузки, на рабочую поверхность
	огнеупорной или металлической конструк-
	ции с целью защиты ее от износа
Огнеупорные мертели	Заполнение швов и связывания огнеупорных
	изделий в кладке
Огнеупорные кусковые и	Изготовление огнеупоров
порошковые полуфабрикаты	
Огнеупорные волокнистые	Изготовление теплоизоляционных волокни-
материалы	стых изделий и футеровок, уплотнение ог-
	неупорной кладки и заполнение компенса-
	ционных швов

Классификация неформованных огнеупоров в зависимости от типа связки, представлена в табл. 4.2.

<ul> <li>1 аолица 4.2 Классификация неформованных огнеупоров по типу связки</li> </ul>								
Группа изделий	Тип связки	Преобладающий процесс связывания						
На неоргани-	Керамическая	Спекание при температуре свыше 800 °C						
ческих связках	Плавленолитая	Твердение расплава при охлаждении						
	Гидравлическая	Реакции взаимодействия с водой при						
		температуре окружающей среды						
	Химическая	Реакции взаимодействия с растворами						
		фосфатов, хлоридов, сульфатов, щелоч-						
		ных силикатов или других солей при						
		температуре не выше 800 °C						
На органиче-	Углеродистая,	Полимеризация, поликонденсация, кок-						
ских связках	элементоорга-	сование						
	ническая							

В зависимости от физического состояния при поставке неформованные огнеупоры подразделяют на сыпучие (сухие и полусухие); пластичные (в том числе брикетированные) или пастообразные и жидкотекучие.

Неформованные огнеупоры в зависимости от максимального размера зёрен подразделяют на группы в соответствии с табл. 4.3.

Таблица 4.3. Классификация неформованных огнеупоров по максимальному

размеру зёрен

Группа	Максимальный	Группа	Максимальный
17	размер зерна, мм	F 5	размер зерна, мм
Кусковые	>40	Тонкозернистые	0,5
Грубозернистые	40	Микрозернистые	0,09
Крупнозернистые	10	Тонкодисперсные	0,05
Среднезернистые	5	Ультрадисперсные	0,0001
Мелкозернистые	2		

В большинстве случаев для изготовления массивных монолитных футеровок предельный размер огнеупорного заполнителя равен 7-8 мм; при изготовлении торкрет-масс для нанесения рабочего слоя промежуточных ковшей применяют порошки с размером зёрен до 0,5-1 мм.

# 4.2 Сырьё и основные компоненты для неформованных огнеупоров

Для производства неформованных масс применяют различные огнеупорные материалы в зависимости от типа, назначения и условий эксплуатации. Их характеризуют по химико-минеральному и зерновому составам.

#### 4.2.1 Заполнители

Заполнителями в неформованных массах чаще всего служат огнеупорные материалы, получаемые из природных материалов (периклаз, боксит, алюмосиликатные заполнители, андалузит, кианит и др.) и искусственно получаемые (плавленые периклаз, корунд, шпинель, а также технический глинозём и материалы на его основе). Химико-минеральный состав некоторых заполнителей приведён в табл. 4.4.

Технологические переделы (дробление, измельчение, помол, дозирование и смешение) в производстве заполнителей практически не отличаются от подобных переделов при производстве формованных огнеупоров и с использованием такого же оборудования.

Таблица 4.4. Химико-минеральный состав заполнителей

	имико-мин	еральный состав заполнителей
Тип заполнителя	Марка	Заполнитель
Кремне-	ЗКС	Кварцевое стекло
зёмистый	3KB-97	Кварцитовый с ≥97 % SiO <sub>2</sub>
	3KB-95	Кварцитовый с ≥95 % SiO <sub>2</sub>
	3Д-92	Динасовый (тридимитокристобалитовый) с ≥92 % SiO <sub>2</sub>
	3Д-87	Динасовый (тридимитокристобалитовый) с ≥87 % SiO <sub>2</sub>
Алюмо-	ЗПКА	Полукислый огнеупорностью ≥1710°C
силикатный	ЗПКБ	Полукислый огнеупорностью ≥1670°C
	ЗПКВ	Полукислый огнеупорностью ≥1580°C
	ЗШО	Шамотный огнеупорностью ≥1750°C
	ЗША	Шамотный огнеупорностью ≥1730°C
	ЗШБ	Шамотный огнеупорностью ≥1670°C
	ЗШВ	Шамотный огнеупорностью ≥1580°C
	ЗМКР	Муллитокремнезёмистый
	ЗМЛ	Муллитовый
	ЗМК	Муллитокорундовый
	3K-97	Корундовый с ≥97 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3K-95	Корундовый с ≥95 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3K-90	Корундовый с ≥90 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Магнезиаль-	3ППЛ-95	Периклазовый плавленый с ≥95 % MgO
ный		Периклазовый плавленый с ≥98 % MgO
		Периклазовый спеченный с ≥90 % MgO
		Периклазовый спеченный с ≥85 % MgO
		Периклазовый спеченный с ≥80 % MgO
Магнезиально	3ПИ-75	Периклазоизвестковый (магнезитодоломитовый)
-известковый		c ≥75 % MgO
	3ПИ-50	Периклазоизвестковый (магнезитодоломитовый)
		c ≥50 % MgO
	3ПИ-35	Известковопериклазовый (доломитовый) с ≥35 % MgO
Магнезиаль-	ЗПХ	Периклазохромитовый (магнезитохромитовый)
но-шпинелид-	ЗХП	Хромитопериклазовый (хромомагнезитовый)
ный	3X-40	Хромитовый с >40 % $Cr_2O_3$
		(из хромитовой руды Кемпирсайского месторожде-
		ния)
	3X-30	Хромитовый с ≥30 % Сг <sub>2</sub> О <sub>3</sub>
		(из хромитовой руды Саранского месторождения)
Магнезиаль-	3Ф	Форстеритовый
носиликатный	- 7 1	Обожжённый дунит
Цирконистый	3Ц-98	Циркониевый (бадделеитовый) с $\geq$ 93 % ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>
	3Ц-90	Циркониевый (бадделеитовый) с ≥90 % ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>

Поступающие из-за рубежа, сырьевые материалы имеют необходимый химико-минеральный и зерновой состав. При получении крупнокускового материала его подвергают технологической обработке. Например, поступающий обожжённый боксит, добываемый и поставляемый КНР, имеет размеры кусков до 70 мм. Поэтому, для получения бокситового заполнителя его дробят в щёковой и валковой дробилках, рассеивают на отдельные фракции и подвергают магнитной сепарации. Содержание  $Al_2O_3$  составляет 89-91 % (марка Rota HD), оксида железа (2,4-2,7%) и титана  $TiO_2$  до 7,5%; кажущаяся плотность спеченной боксита колеблется в пределах от 2,99 до 3,34 г/см $^3$ .

## 4.2.2 Дисперсные составляющие и специальные добавки

Граница раздела по дисперсности между заполнителем и дисперсной составляющей (матрицей) для неформованных масс является условной, и её принимают в области 100 мкм. В матрицу входят цемент, высокодисперсные огнеупорные порошки и другие компоненты (добавки). Высокодисперсная составляющая является своеобразной «смазкой» в шихте. Она облегчает и способствует уменьшению водопотребности при заданной подвижности, что в итоге повышает плотность укладки компонентов шихты и снижает пористость изделий из неформованных материалов.

Специальными добавками регулируют реологические и технологические свойства (текучесть, сроки начала и конца схватывания и твердения). В современных неформованных огнеупорах (например, в бетонах) широкое применение в качестве высокодисперсной составляющей используются специальные виды глинозёма (кальцинированный, диспергирующий и др.).

## Специальные виды глинозёма

В зависимости от содержания  $Na_2O$  и других примесей выделяют три категории глинозёмов:

- I нормальный прокаленный глинозём с содержанием  $Al_2O_3$  99,0-99,5 % и  $Na_2O$  не более 0,1 %;
- II низкощелочной или реактивный глинозём с содержанием  $Al_2O_3$  приблизительно 99,7 % и  $Na_2O$  менее 0,1 %;

III — глинозём высокой чистоты ( $Al_2O_3$  99,99 %). Содержание щелочей в исходном гидрате алюминия влияет на температуру образования и размер кристаллов  $\alpha$ -глинозёма.

Реактивные глинозёмы — это обожжённые глинозёмы, имеющие удельную поверхность более чем  $1,5\,\mathrm{m}^2/\mathrm{r}$ . Существуют две разновидности реактивных глинозёмов: мономодальные и мультимодальные. Глинозёмы, имеющие один максимум на кривой распределения частиц по размерам, являются мономодальными и, как правило, имеют наибольшее число частиц в пределах узкого диапазона их размеров. Глинозёмы с двумя и более отчётливыми пиками относятся к мультимодальным. Последние более предпочтительны при изготовлении монолитных футеровок.

В некоторые классы реактивных глинозёмов при их измельчении вводят MgO, для предотвращения роста зёрен  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Диспергирующие глинозёмы — это химически модифицированные реактивные глинозёмы, которые выполняют две основные функции: диспергирование частиц в неформованных смесях (бетонных) и регулирование времени начала и конца твердения. Количество диспергирующего глинозёма, вводимого в неформованные смеси составляет примерно 1 %, что соответствует ~10 кг на тонну бетона. В состав диспергирующих глинозёмов входят органические добавки, содержание которых составляет от 10 до 20% от массы, а сам реактивный глинозём является носителем органических и неорганических добавок, облегчающих их распределение в неформованной смеси. Кроме того, в состав диспергирующих глинозёмов вводят также вещества, регулирующие скорость твердения (ускоряющие или замедляющие). Свойства некоторых специальных глинозёмов приведены в табл. 4.5.

Глинозёмы ADS1 и ADW3 применяют для предотвращения агломерации высокодисперсных компонентов неформованных смесей, а также для разжижения и замедления сроков твердения бетонов. Добавку ADW1 применяют для сокращения сроков твердения. Существуют и другие разновидности глинозёмов, выпускаемых фирмой «Almatis».

Таблица 4.5. Синтетические высокоглинозёмистые материалы

для матрицы бетонов фирмы «Almatis»

ли матрицы остопов (	PHP	DI ((1 II	IIIaci Di	,						
Марка	Реактивные глинозёмы					Диспергирующие глинозёмы				e
Показатели	CT 10SG	CTC 30	CTC 40	CTC 50	CTC 55	ADS 1	ADS 3	ADW 1	M-ADS1	M-ADW
Массовая доля, %:										
A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,2	99,8	99,8	99,5	90,5	80, 5	78,0	80,0	91,0	96,0
Na <sub>2</sub> O	0,40	0,09	0,08	0,15	0,12	0,1 5	0,15	0,15	1,40	0,10
CaO	0,05	0,02	0,02	0,03	0,10	2,0	2,0	2,0	0,02	0,02
MgO		0,03	0,05	0,04	8,0-9,0			_		
$SiO_2$	0,03	0,03	0,07	0,06	0,08	_		_		
$Fe_2O_3$	0,03		0,02	0,03	0,04			_		
$B_2O_3$	_	_		_		0,8	2,5- 3,0	0,03	1,3	0,55
$\Delta m_{\text{прк}} (1050^{\circ}\text{C})$						17,0	19,0	17,0	7,0	2,7
Удельная поверхность по ВЭТ, $M^2/\Gamma$	1,6	3,8	4,7	4,0	4,0		_	_		_
Размер частиц, мкм:										
D50	3,5	1,7	1,0	1,5	1,5	2,4	2,4	2,4	2,3	2,3
D90	10	5,7	6,5	8,5	8,5	6,6	6,6	6,8	7,5	7,5

## Микрокремнезём

Микрокремнезём выполняет роль регулятора реологических свойств неформованных огнеупоров (бетонов, торкрет-масс и др.). Его введение в матрицу неформованных огнеупоров улучшает текучесть и снижает водопотребность смесей. В присутствии в шихте высокоглинозёмистого цемента микрокремнезём взаимодействует с оксидом / гидрооксидом кальция, появляющимся в результате его гидратации с образованием гелеобразных продуктов  $CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$ , заполняющие поры в огнеупорном материале. Примеси в микрокремнезёме сильно влияют на реакцию образования гидросиликатов кальция и тем самым на свойства и поведение матрицы неформованной смеси.

Микрокремнезём получают путём нагрева смеси SiO<sub>2</sub> + C до

температуры образования SiO и последующего удаления паров из зоны восстановления с их осаждением в системах аспирации отходящих газов. При этом SiO почти полностью окисляется до  $SiO_2$  и осаждается на фильтрах. Химический состав микрокремнезёмов E (марки 983 U фирмы «Elkem», Норвегия) и S (марки «Silimic» фирмы «Huta Loziska», Польша) приведены ниже:

Марка									
-	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	C	MgO	$K_2O$	$Na_2O$	$SO_3$	$\Delta m_{npk}$
E	97,64	-	0,07	0,27	0,22	0,20	0,17	0,08	0,47
S	90.6	1.2	1.5	2.83	1.5	0.63	0.68	0,22	2.34

Насырная плотность микрокремнезёмов равна 410 и 330 кг/м<sup>3</sup> соответственно для марок E и S.

Микрокремнезём также является отходом производства при получении, методом восстановительной плавки, кремния, ферросилиция, феррохрома, ферромарганца в результате которой также выделяется летучий газообразный SiO, который при охлаждении вновь окисляется до  $SiO_2$  кислородом воздуха и осаждается в фильтрах. Содержание  $SiO_2$  при этом находится в пределах 80-90 %, который должен удовлетворять требованиям ТУ 5734-048-02495332-96.

По аналогии с диспергирующими глинозёмами, на основании микрокремнезёмов фирмой «Элкем», Норвегия разработана линия добавок «Siox», регулирующих реологические свойства и сроки схватывания неформованных огнеупорных систем, свойства которых представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6. Свойства дибаовк серии SioxX

Марка	Содержание, мас. %			Свойства			
добавки			Функцио-	Удельная	рН водного	Рекомен-	
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	нальные	поверх-	раствора	дуемая до-	
			добавки	ность,		бавка, мас.	
				г/см <sup>3</sup>		%	
SioxX	60-70	20-30	1-10	400-600	5-7	1-3	
SioxX-Quick	70-80	20-25	1-5	400-600	10-11	0,5-2	
SioxX-Zero	55-70	25-40	5-15	400-600	9-10	2-3	
SioxX-Flow	60-80	10-30	5-15	400-600	5-7	1	
SioxX-Set	65-80	25-30	1-10	400-600	10-11	0,5-2	
SioxX-Mag	30-50	30-50	5-25	500-700	5-7	2-3	

## 4.3 Связующие для неформованных материалов

Для получения высоких показателей неформованных материалов и изделий из них важное значение имеет качество связующего.

В качестве временной технологической связке широко используют жидкие и порошкообразные технические лигносульфонаты (ЛСТ), которые являются отходми производства целлюлозно-бумажной промышленности. Огнеупорной промышленности поставляют ЛСТ марки А по ОСТ-13-183-83 плотностью 1,23 г/см<sup>3</sup>, в соответствии с которым ЛСТ бывает: кальциевые, натриевые, аммониевые и кальциево-натриевые. Так же в качестве временных технологических связующих могут использоваться сахарасодержащие отходы пищевой промышленности: патока, меласса; растворы вниловых сополимеров: поливиниловый спирт, поливинилацетатная дисперсия; производные нафталинсульфонатов и др.

Под вяжущим веществом неформованных огнеупоров понимают дисперсионную систему, состоящую из дисперсионной фазы (тонкодисперсного огнеупорного порошка крупностью менее 0,063 мм — цемента) и дисперсионной среды (химической связки), способную твердеть, превращаясь в искусственный камень. К вяжущим веществам относится и пластичная глина и традиционные строительные вяжущие вещества.

Вид вяжущего подбирают исходя из двух основных условий:

- 1) объёмопостоянства неформованных материалов;
- 2) требуемой прочности во всём температурном интервале от комнатной до температур службы.

Объёмопостоянство – основное требование к огнеупорным неформованным материалам. Ниаболее опасны усадочные явления, в результате которых в материале возникают напряжения растяжения, сопротивление которым у огнеупорных материалов значительно меньше, чем напряжениям сжатия.

Количество вяжущего необходимо выбирать применительно к конкретным составам неформованных огнеупоров, обеспечивающих достаточную прочность при различных температурах эксплуатации. На практике задачу количественного выбора связующего определяют компромиссными условиями, так как чем больше вяжущего, тем прочнее материал при комнатной температуре, но, с другой стороны, в этом случае образуется больше жидкой фазы при высоких температурах.

### 4.3.1 Гидратационные вяжущие

Портландиемент – это гидратационное вяжущее вещество, твердеющее при увлажнении водой. Основными минералами портландцементного клинкера являются алит (3CaO·SiO<sub>2</sub>), алюмоферриты (2CaO·SiO<sub>2</sub>) кальция, имеющие И 6CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 6CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Минералы портландцемента активно взаимодействуют с водой с образованием Са(ОН), и гидро-CaOSiO<sub>2</sub>·(0,5-0,25)H<sub>2</sub>O, 2CaOSiO<sub>2</sub>·(2-4)H<sub>2</sub>O, кальция: силикатов 3CaOSiO<sub>2</sub>·(2-4)H<sub>2</sub>O и CaOSiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

В водной цементной суспензии в результате растворения клинкерных минералов образуется пересыщенный раствор, из которого выкристаллизовываются новообразования, в результате чего образуется коагуляционная, а затем коагуляционно-кристаллизационная структура. Прочность такой структуры определяется прочностью отдельных новообразованных фаз и мест их срастания – контактов. Футеровки на портландцементном вяжущем можно эксплуатировать в тепловых агрегатах с температурой службы 1100-1200 °C.

Высокоглинозёмистые цементы (ВГЦ) — группа огнеупорных цементов, содержащих алюминаты кальция. В зависимости от соотношения в шихте  $CaO/Al_2O_3$  и температуры синтеза (спеканием или плавлением) процесс фазообразования протекает по схеме:

 $CaO+Al_2O_3 \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \rightarrow 12CaO \cdot 7Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot 2Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot 6Al_2O_3.$ 

Основными фазами промышленных высокоглинозёмистых цементов являются  $CaO\cdot Al_2O_3$  ( $T_{nn}$ =1600 °C) и  $CaO\cdot 2Al_2O_3$  ( $T_{nn}$ =1750 °C) Эти цементы в настоящее время наиболее широко применяются огнеупорной промышленности благодаря малому времени начала схватывания и твердения, а так же высокой механической прочности в сыром состоянии и высокой химической стойкости в условиях эксплуатации.

Характеристики ВГЦ зависят, главным образом, от чистоты сырья (содержания CaO и  $Al_2O_3$ ) и количества примесей ( $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и др.). Последние вызывают образование негидратирующихся фаз или фаз с низкой температурой плавления.

В механизме гидратации высокоглинозёмистых цементов выделяют три этапа: растворение, образование зародыша и осаждение (кристаллизация). Гидратация начинается с поверхности частиц цемента при смачивании их водой и протекает с образованием ионов  $\operatorname{Ca}^{2+}$  и  $\operatorname{Al}(OH)_4$  в воде затворения по реакции

При достижении концентрации насыщения происходит медленный процесс зародышеобразования. Кристаллизация (выпадение кристаллогидратов из раствора) способствует дальнейшему процессу растворения частиц цемента в воде. Движущей силой процесса гидратации цементов является более низкая растворимость гидратов в водной среде по сравнению с безводными (исходными) фазами.

Увеличение времени и температуры взаимодействия безводных алюминатов кальция с водой способствует образованию стабильных и мене растворимых фаз  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$  и  $Al(\text{OH})_3$ . Соотношение  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в высокоглинозёмистых цементах определяет, какое соединение превалирует при определённой температуре. Например, если  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  близко к 1, то образуется  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot10\text{H}_2\text{O}$  (при комнатной температуре), когда  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$  в растворе образуются  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot8\text{H}_2\text{O}$  и  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot13\text{H}_2\text{O}$  и при  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$  доминирующей фазой является гель  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Поцессы образования гидратных фаз сопровождаются существенным ростом пористости, так как образование стабильных гидратов сопровождается ростом плотности.

Большое практическое значение при использовании ВГЦ имеет скорость их схватывания и твердения.

Схватывание — процесс, при котором относительно подвижная смесь цемента с водой постепенно густеет и при обретает такую начальную прочность, при которой её механическая переработка затруднительна и невозможна в конце схватывания. По ГОСТ 969-91 начало схватывания теста из ВГЦ должно быть не ранее 30-45 мин, а конец — не позднее 4 ч от момента начала смешения цемента с водой.

В России ВГЦ производят ОАО «Подольский опытный цементный завод», ООО «Консолит» и др. предприятия, производящие цементы марок ВГЦ-I, ВГЦ-II, ВГКЦ-75. Мировыми производителями ВГЦ являются фирмы «Alcoa» (марки CA-14, CA-25, CA-270 и др.), «Lafarg» (марки Secar-71, Secar-80), «Gorcal» (марки Gorcal-70, Gorcal-80).

Гидратируемый оксид алюминия является связкой, не содержащей оксид кальция. Её получают методом быстрого обжига гиббсита, в продуктах которого содержатся переходные фазы и  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 88 %. Такой реактивный глинозём имеет большую удельную поверхность (в пределах от 100 до 200 м²/г), плохую кристалличность и в присутствии воды гидратируется по уравнению:

2 р-Al
$$_2$$
O $_3$  + nH $_2$ O  $\leftrightarrow$  2Al(OH) $_3$  + Al $_2$ O $_3$ (n-1)H $_2$ O. гель бёмит

Взаимодействие между собой образовавшихся фаз обеспечивает необходимую механическую прочность неформованных масс.

Большая удельная поверхность  $\rho$ -Al $_2$ O $_3$  требует длительного времени смешения шихты и повышает количество воды в составе массы. Кроме того, сушка сформованных изделий является более длительной, вследствие низкой проницаемости материала.

Периклазовый цемент получают тонким помолом периклазового порошка до частиц менее 60 мкм. Периклазовый цемент твердеет при затворении подогретой до 80 °C водой и при обычной температуре — водными растворами солей  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4\cdot 7H_2O$  и др. Вместо периклазового порошка используют каустический магнезит. Основой твердения магнезиального цемента, получившего название «цемента Сорреля», является образование комплексных солей типа оксихлоридов  $mMgO\cdot MgCl_2\cdot nH_2O$ , где m=1-10, n=10-21. При затворении MgO водными растворами  $MgCl_2$  образуются гидрооксихлориды магния  $5MgO\cdot MgCl_2\cdot 13H_2O$  и  $3MgO\cdot MgCl_2\cdot 11H_2O$ . Первый является менее устойчивым соединением и постепенно переходит в трёхокисный оксихлорид. Дальнейшее превращение каустического магнезита в процессе твердения сопровождается расширением цементного камня, которое медленно нарастает и к 1.5 месяцам составляет 0.4 %.

Сроки схватывания смеси каустического магнезита водными растворами солей магния зависят от температуры обжига MgO и тонкости помола. Обычно начало схватывания наступает не ранее 20 мин, а конец – не позднее 6 ч от начала затворения.

Длительное выдерживание оксихлорида магния на воздухе приводит к образованию комплексного соединения — оксихлоркарбоната магния  $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$ .

## 4.3.2 Силикатные вяжущие

В качестве силикатных вяжущих применяют жидкие стёкла, этилсиликат, кремнегель нейтральный, кремне- и алюмозоль и др.

Жидким стеклом называют водный раствор силиката щелочного металла (натрия, калия, лития, иногда аммония, или их смеси -R)  $R_2O\cdot nSiO_2$  (силикат-глыба). Оно подразделяется на содово-сульфатное и сульфатное. Для приготовления огнеупорных бетонов применяют оба вида стёкол. Жидкие силикатные стёкла характе-

ризуют модулем  $SiO_2/R_2O$ . Состав силиката натрия (глыбы и гранулята) представлен в таблице 4.7.

Содержание оксидов на	Сил	Силикат натрия				
прокалённое вещество, %:	Содовый	Содово-сульфатный				
$SiO_2$	71,5-76,6	71,5-73,5				
$R_2O$	22,5-27,5	25,3-27,3				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	0,6	1,0				
$H_2SO_4$ в пересчёте на серу	0,12	0,5				
Силикатный модуль	2,7-3,5	2,7-3,0				

Таблица 4.7 Химический состав силикат-глыбы

При взаимодействии силиката щелочного металла с водой (реакция гидролиза) образуется коллоидная кремнекислота в виде геля, цементирующего зёрна заполнителя:

$$2R_2O \cdot mSiO_2 + 2(m+1)H_2O \rightarrow 4ROH + 2mSi(OH)_4$$

где m — силикатный модуль.

Твердение происходит в результате перекристаллизации образовавшегося геля кремнекислоты по схеме

$$n [Si(OH)_4] \rightarrow [SiO (OH)_2]_n + n/2 H_2O \rightarrow (SiO_2)_n + n/2 H_2O.$$

В качестве отвердителя жидких стёкол могут быть использованы силикаты кальция:  $\beta$ - и  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> и CaO·SiO<sub>2</sub>, например, в виде саморассыпающихся шлаков феррохромового или доменного производства. Необходимо иметь ввиду, что щелочные металлы (Na, R, Li) являются легкоплавкими и резко понижают огнеупорность системы, поэтому их количество в массе должно быть как можно меньшим.

Этилсиликат при взаимодействии с водой (реакция гидролиза) образует кремнекислоту по реакци

$$(C_2H_5O)_4Si + 16H_2O \rightarrow H_2SiO_4 + 12H_2O + 4C_2H_5OH.$$

и при наличии кислотного катализатора (концентрированной HC1) в количестве 0,5-0,6 % (сверх 100 %) образуется золь кремниевой кислоты, который затем переходит в гель, связывая зёрна наполнителя в неформованных массах по схеме

$$\equiv$$
Si $\rightarrow$ OH + HO $\rightarrow$ Si $\equiv$   $\rightarrow$   $\equiv$ Si $\rightarrow$ O $\rightarrow$ Si $\equiv$  + H2O

Золи некоторых оксидов обладают вяжущими свойствами и их применяют в качестве связки в производстве неформованных материалов. Их получают в основном методами химической конденсации. Наибольшее распространение в огнеупорной промышленности получила кремнезоль.

Золи  $SiO_2$  приготовляют: нейтрализацией раствора силиката натрия кислотой, электродиализом растворов силикатов, гидролизом соединений кремния и др. Наиболее простым методом получения кремнезоля является ионнообменный способ. По этому способу разбавленный водный раствор жидкого стекла с модулем  $Na_2O/SiO_2=2,8-3$  и концентрации  $SiO_2$  35-40 г/л пропускают через катионообменный фильтр (ионообменная смола марки KY-2). В процессе обмена катионов  $Na^+$  в жидком стекле на катион  $H^+$  из катионита получают раствор кремниевых кислот  $xSiO_2 \cdot yH_2O$ , который упаривают до нужной концентрации. Готовый раствор содержит  $SiO_2$  200-300 г/л с pH 10-10,2 и применяют в качестве связки.

Прочность неформованных огнеупоров обеспечивается за счёт перехода золя  $SiO_2$  в *гель*, который затем полимеризуется с образованием силоксановых связей  $\equiv Si$ —O—Si $\equiv$  и удалением воды по схеме:

$$(HO)_3 \equiv Si - OH + HO - Si \equiv (OH)_3 \rightarrow (HO)_3 \equiv Si - O - Si \equiv (OH)_3 + H_2O.$$

Алюмозоль получают растворением в воде оксихлорида алюминия, который имеет формулу  $Al_2O_3$ · $HCl\cdot(4,5-5,0)H_2O$ . Нагретый до температуры 300 °C алюмозоль состоит из аморфных комковатых рыхлых агрегатов, состоящих из игольчатых слипшихся частиц с размытыми очертаниями. При дальнейшем нагревании агрегаты в алюмозоле приобретают чёткие очертания и при температуре нагрева выше 1000 °C частицы укрупняются и представляют собой  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) — это минеральные водные суспензии, получаемые мокрым измельчением природных или техногенных кремнезёмистых, алюмосиликатных и других материалов в условиях высокой концентрации твёрдой фазы, повышенной температуры и предельного разжижения.

Вяжущие свойства ВКВС, например, кремнезёма связаны с процессами поликонденсационного перехода силанольной связи в силоксановую по схеме:

$$\equiv$$
 Si—OH + HO—Si  $\equiv$   $\stackrel{\text{Harpeb}}{\longrightarrow}$   $\equiv$  Si—O—Si  $\equiv$  + H<sub>2</sub>O

Повышение температуры помола  $SiO_2$  до 60-80 °C увеличивает удельную поверхность частиц до 5000-6000 см<sup>2</sup>/г и растворимость диоксида кремния и уменьшает количество связанной воды. Концентрация ВКВС достигает 0.71-0.75.

В системе высококонцентрированная суспензия – оксидный заполнитель в реакции поликонденсации принимают участие поверхностные атомы заполнителя, образуя прочные связи между суспен-

зией и заполнителем. На контакте суспензии с заполнителем возникают и водородные связи, которые усиливают вяжущие свойства суспензии. Происходит так называемое «холодное спекание».

#### 4.3.3 Химические связки

#### 4.3.3.1 Фосфатные вяжущие

K фосфатным вяжущим относятся ортофосфорная кислота  $(H_3PO_4)$  и соединения, содержащие фосфаты и способные твердеть при нормальных температурах или при нагревании. Все фосфатные соединения делят на три группы.

Группу I составляют соединения, образующиеся в системе ортофосфорная кислота — оксиды металлов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.п.). Они затвердевают медленно и только при нагревания выше  $400\,^{\circ}$ C.

Группа II — это фосфаты образованные при взаимодействии  $H_3PO_4$  с оксидами  $Fe_2O_3$ , NiO, MgO, CdO, ZnO, которые быстро твердеют при комнатной температуре.

Группу III составляют соединения, образующиеся при комнатной температуре  ${\rm H_3PO_4}$  с оксидами CaO, BaO, SrO, MnO. Эти реакции протекают мгновенно и бурно, а образующиеся продукты являются хрупкими и пористыми.

В промышленности наибольшее применение получили фосфатные связки на основе  $H_3PO_4$ , алюмофосфатная, алюмохромфосфатная, глинистофосфатная, натрийфосфатные связующие.

Ортофосфорная кислота при нормальной температуре связывает оксиды, образуя фосфаты, условно разделённые на три группы. При нагревании ортофосфорная кислота переходит в пиро- и метаформы и в конечном счёте в газообразный оксид фосфора

$$2 H_{3} P O_{4} \xrightarrow{260^{\circ} \mathbb{C}} \rightarrow H4 P_{2} O_{7} + H_{2} O \xrightarrow{700^{\circ} \mathbb{C}} \rightarrow 2 H P O_{3} + 2 H_{2} O \xrightarrow{1500^{\circ} \mathbb{C}} \rightarrow P_{2} O_{5} + H_{2} O \xrightarrow{>1500^{\circ} \mathbb{C}} \rightarrow P O.$$

Алюмофосфатные связки представляют собой коллоидные растворы алюмофосфатов, полученные в результате взаимодействия гидрата технического глинозёма с разбавленной ортофосфорной кислотой.

В зависимости от степени замещения водорода кислоты катионами алюминия различают:

1) раствор однозамещённого алюмофосфата А1(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;

- 2) раствор двузамещённого алюмофосфатного A1<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;
- 3) раствор трехзамещённого алюмосфата А1РО<sub>4</sub>.

Все алюмофосфатные связки с соотношением  $P_2O_5$ :  $A1_2O_3 < 3$  метастабильны и при хранении изменяют свои свойства вследствие выпадения кристаллического осадка алюмофосфатов.

При нагревании АФС теряют воду и при температуре выше 500 °C состоят из смеси  $A1(PO_3)_3$  и  $A1PO_4$ . При температуре выше 1000 °C  $A1(PO_3)_3$  разлагается, выделяя  $P_2O_5$  и при 1300 °C переходит в  $A1PO_4$ . При температуре выше 1500 °C  $A1PO_4$  разлагается на твердый  $A1_2O_3$  и газообразный  $P_2O_5$ .

Алюмохромофосфатная связка (АХФС) является более устойчивой в широком интервале температур, чем АФС. АХФС — это водный раствор смешанных фосфатов алюминия и хрома с общей формулой  $Al_2O_3$ : $xCr_2O_3$ : $xCr_2$ 

АХФС бывают с  $\operatorname{Cr}^{3+}$  и с  $\operatorname{Cr}^{6+}$ . Последний – высоко активен и обладает большей адгезионной способностью, но он токсичен. Добавлением к раствору восстановителя – формалина переводят  $\operatorname{Cr}^{6+}$  в  $\operatorname{Cr}^{3+}$ . При высушивании водных растворов АХФС в распылительных сушилках получают АХФС в виде порошка.

*Глинофосфатная связка* образуется при взаимодействии ортофосфорной кислоты с каолинитом. В результате взаимодействия получается ряд соединений в зависимости от температуры реакции и отношения  $Al_2O_3/P_2O_5$ . Взаимодействие начинается при 60-80 °С и протекает медленно с образованием тетраортофосфата алюминия. С повышением температуры и началом дегидратации каолинита процесс ускоряется.

Дегидратация и кристаллизация образовавшихся фосфатов заканчиваются в интервале 800-1000 °C после полной дегидратации каолинита. Плавление силикофосфатов происходит в интервале 1120-1290°C. Наиболее интенсивно расплавленные силикофосфаты и тетраалюмофосфаты разлагаются при 1400-1500 °C.

Натрийфосфатные связки: ортофосфат натрия  $Na_3PO_4$ , триполифосфат натрия  $Na_5P_3O_{10}$ , гексаметафосфат натрия  $(NaPO_3)_6$  в товарном виде представляют собой сухие водорастворимые порошки. Они подразделяются на полифосфаты общей формулы  $(Na_{n+2}P_nO_{3n+1})$  и метафосфаты общей формулы  $(NaPO_4)_n$ , где n от 1 до  $10^6$ . Вяжущие свойства определяются анионной частью натрийфосфатов и степенью полимеризации.

## 4.3.3.2 Сульфатно-хлоридные вяжущие

Сульфатно-хлоридные вяжущие представляют собой дисперсионные системы, состоящие из периклазового цемента (тонкомолотого периклазового порошка) и химической связки, в качестве которой используют гидратные соли серной и соляной кислот — преимущественно  $MgSO_4\cdot7H_2O;\ MgCl_2\cdot6H_2O;\ A1C1_3\cdot6H_2O$  и др.

Соли ускоряют процесс гидратации MgO и образуют на поверхности зёрен периклаза игольчатые кристаллы оксисульфата  $Mg_3(OH\cdot SO_4)_2\cdot nH_2O$  и оксихлорида  $Mg_3(OH\times Cl_2)_2\cdot nH_2O$  магния, которые повышают прочность образцов из периклазового цемента в 3-4 раза по сравнению с образцами, сформованными с добавками одной воды.

## 4.3.3.3 Органические вяжущие

Органические полимеры с поперечными связями относятся к термореактивным материалам, при повышении температуры они твердеют и связывают таким путем зёрна заполнителя. К термореактивным органическим соединениям относятся: бакелит, фенолформальдегидная смола, карбамидная смола, пёк и т.п. Другой характер твердения имеют кремнийорганические полимеры. В них при взаимодействии с кремнистым заполнителем связи С—С заменяются на связи Si—O, которые прочнее первых на 60 %.

# **4.4** Формирование структуры и свойств неформованных огнеупоров

Одна из особенностей современного производства огнеупоров состоит в тщательном подборе зернового состава шихты, которая стала многофракционной.

Составы неформованных огнеупорных материалов имеют высокую степень полидисперсности, которая определяется как технологическими, так и эксплуатационными требованиями. Регулирование структуры и свойств неформованных масс осуществляют выбором оптимального зернового состава. Последний влияет на усадку при термообработке и службе, термостойкость, температурную зависимость прочностных характеристик.

В составе неформованных огнеупоров присутствуют крупные и мелкие фракции.

Крупная фракция содержит заполнители на основе корунда, шпинели, табулярного глинозёма, электроплавленого корунда, периклаза, муллита и других материалов. Под крупной фракцией подразумевают порошки, размер которых находится в интервале от 60 мкм до 6-12 мм, доля которых в шихте составляет примерно 65-75 %.

Мелкая фракция (матрица) включает такие тонкомолотые материалы как: тонкомолотую составляющую, полученную из материала заполнителя, реактивные и дисперсные глинозёмы, глинозёмистый и высокоглинозёмистый цементы и другие добавки, регулирующие реологические свойства (микрокремнезём, адгезивы и т.п.). Например, вибробетоны содержат примерно 25 % компонентов матрицы; саморастекающиеся – более 30 %.

Таким образом, структура современных неформованных огнеупоров включает три составные части: наполнитель, матрицу и адгезивы, в которые при смешении затем у потребителя вводится вода.

Принцип, которым руководствуются при выборе количества и размера фракций названных составляющих является наиплотнейшая упаковка зернового состава в готовом изделии или футеровке. Принцип наиплотнейшей упаковки виден из рис. 4.1, из которого следует, что соотношение отдельных фракций строго определено и зависит от максимального размера исходного зерна. На практике указанную схему укладки зёрен реализовать сложно, так как применяемые порошки не имеют сферической формы. Поэтому выбор количества отдельных фракций и размеры зёрен определяют как расчётным, так и опытным путём.

В зависимости от конкретных материалов, их размера и формы, можно реализовать различные способы упаковки частиц. Кроме того, полидисперсные системы подразделяются на шихты: с непрерывным и прерывистым зерновым составом. Смеси непрерывного зернового состава являются более технологичными по сравнению со смесями дискретного состава. Расчёт количества отдельных фракций заполнителя, как и в производстве огнеупорных изделий, производят по формулам Фуллера, Андреа-

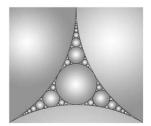


Рис. 4.1. Принцип идеальной упаковки шаров

сена и Баломея. Однако они не учитывают ряд факторов, влияющих на укладку частиц, такие как морфология поверхности, дисперсия, сегрегация, растворение и осаждение гидратированных фаз, что ведёт к неточным прогнозируемым показателям максимальной плотности.

Относительная плотность изделия (отливки) зависит как от формы зёрен, так и от соотношения крупной и мелкой фракций, так как на основе крупного зерна будут формироваться пустоты (поры), которые затем заполняются мелкими и очень мелкими материалами. Мелкие частицы (реактивный шлинозём, микрокремнезём, технический углерод) вводят в состав огнеупорных неформованных материалов для обеспечения специальных термомеханических и эксплуатационных характеристик готовой продукции.

Наибольшее влияние на формирование структуры неформованных огнеупоров оказывает дисперсный состав матричной фазы и, особенно, при содержании в ней ультрадисперсных частиц. Большая вероятность агломерации высокодисперсных частиц осложняет получение плотной структуры изделий. Для равномерного распределения дисперсных частиц используют дефлокулянты или дисперганты в составе смесей.

Высокодисперсные частицы матричной фазы, получаемые путём длительного помола в мельницах или химическим путём, обладают большой избыточной энергией, которая проявляется в высокой химической активности при взаимодействии в период смешения порошков, формовании и затем при нагревании, заметного снижая температуру обжига изделий.

# 4.5 Технологические переделы

Заполнители для неформованных материалов получают, используя в основном дробильно-помольное и классификационное оборудование, применяемое в соответствующих технологических схемах. Дробление и измельчение осуществляют с помощью щёковых, конусных, молотковых, валковых и других дробильных агрегатов с последующей классификацией порошка на отдельные фракции на виброгрохоте.

В зависимости от имеющейся площади технологическая схема расположения оборудования может быть как линейная (горизонтальная), башенного типа (вертикальная) и комбинированная.

Вертикальная схема расположения оборудования занимает не-

большую площадь здания. Достоинство такой схемы заключается в том, что материалы поднимаются вверх лишь один раз, а затем подаются по назначению под действием силы тяжести.

Горизонтальные схемы установки оборудования требует больших площадей, но имеет небольшую высоту конструкций и в дальнейшем есть возможность расширения производства. Материал в этом случае поднимается несколько раз. Эта схема удобна, когда требуется установить несколько бункеров. В этой схеме используются передовые электронно-механические весы.

Компоненты вяжущего – цемент и химическую связку – хранят в бункерах и ёмкостях в зависимости от их физического состояния. Часто отдельные составляющие хранят в заводской упаковке на складах или в соответствующих помещениях и по потребности направляют в производство. Для хранения материалов применяют бункеры, силосы и другие ёмкости, вместимость которых определяется масштабами производства огнеупорных неформованных материалов.

Процесс приготовления огнеупорных неформованных материалов состоит из дозирования всех компонентов смеси, перемешивания их до получения однородной массы и формования. Дозирование порошков производят автоматическими весовыми дозаторами с точностью дозировки  $\pm$  3 %. Большинство составляющих огнеупорных материалов являются сыпучими материалами, дозирование которых не представляет особых сложностей. Дозирование порошкообразных материалов производят дозаторами типа АВДИ и АВДЦ, жидкотекучих – АВДЖ.

Объёмные дозаторы сыпучих материалов наиболее просты по конструкции, но уступают весовым по точности дозирования. Их чаще всего применяют на отдельно стоящих смесителях и смесительных установках небольшой производительности. Более широко применяют объёмные дозаторы жидкостей.

Компоненты огнеупорной смеси перемешивают в смесителях. Для получения равномерной смеси в смеситель сначала загружают крупные фракции и добавляют жидкую связку, а после некоторого времени смешения — тонкомолотую фракцию (цемент). Продолжительность смешения зависит от конкретных условий подготовки бетона, и её устанавливают опытным путём.

Для этой цели в огнеупорной промышленности применяют смесители фирмы «Айрих» типа R с наклонно установленным смесительным резервуаром и быстро вращающимся завихрителем. При

помощи этого смесителя можно однородно перемешивать добавки в незначительном количестве (ррт-диапазон). Кроме того, они обеспечивают хорошую воспроизводимость, а также позволяют смешивать плотные материалы с лёгкими добавками. Режим работы смесителей устанавливают в зависимости от получения требуемых свойств неформованных масс и способа их укладки. В зависимости от способа укладки массы разичают: малопластичные, пластичные и литые.

Формование приготовленных масс осуществляют: полусухим способом на гидравлических прессах типа П-907, ПР-7, ПР-2А; коленорычажных — СМ-143, ПК-630, КО-741; фрикционных ФА-124, Ф-127, 4Ф-260М и других. На прессах получают фасонные изделия или блоки небольших размеров.

Широкое применение для формования получили пневматические трамбовки ТР-1 или электрические ИЭ-4502, ИЭ-4504, ИЭ-4505. Трамбование имеет ряд преимуществ перед прессованием. Трамбованием можно изготовить изделия большей толщины и размеров, сложных по форме, более просто осуществляется переход от одних изделий к другим. Изготовление изделий трамбованием ведут следующим образом: в форму засыпают слой бетонной массы высотой 50-70 мм и уплотняют трамбовкой в определённой последовательности несколько раз. Затем поверхность уплотнённой массы взрыхляют на глубину 10-15 мм, вновь загружают слой массы, и процесс уплотнения повторяют. Разрыхление уплотнённого слоя исключает образование слоистости изделий. С целью исключения образования споистости применяют также способ непрерывного трамбования с постепенной засыпкой массы в процессе трамбования. После окончания трамбования излишки массы убирают, а поверхность выравнивают.

Возможно изготовление изделий из неформованных материалов путём торкретирования. Широкого распространения он не получил.

Для приготовления пластичных масс применяют ленточные прессы, а полученные заготовки (брикет) используют для изготовления изделий методом трамбования.

При изготовлении изделий и футеровок методом литья готовят жидкотекучую массу. Уплотняют такую массу с помощью погружных или площадочных вибраторов. Выпускаются вибраторы с частотой колебаний от 2800 до 20000 колебаний в минуту и амплитудой 0,1-3 мм.

В результате вибрирования смесь становится текучей, т.е. приобретает повышенную подвижность, и заполняет пространство между опалубкой и корпусом. Воздух, содержащийся в массе, вытесняется, и

смесь уплотняется. При прекращении вибрирования смесь, уложенная в форму или опалубку, мгновенно загустевает.

Термообработку изделий, изготовленных из неформованных материалов, осуществляют в автоклавах путем пропаривания, если в качестве вяжущих применяют портландцемент, или в специальных сушилах, если связующими являются ВГЦ, жидкое стекло, фосфатные и другие связки. Режим термообработки в каждом случае подбирают экспериментально для каждого вида огнеупора. Если неформованные материалы применяют (готовят) на предприятиях – потребителях, то исходные компоненты или сухие бетонные смеси упаковывают в бумажные или полиэтиленовые мешки или специальные контейнеры и отправляют потребителям. Хранить материалы разрешается только в крытых складах, в условиях, исключающих увлажнение и засорение материала.

## 4.6. Главнейшие виды неформованных огнеупоров

### 4.6.1. Основные виды огнеупорных бетонов

В технологии огнеупорных бетонов и других неформованных огнеупоров из общей схемы исключается окончательный обжиг. Это удешевляет, конечно, процесс производства, но далеко не всегда огнеупорные бетоны в производстве дешевле обожжённых огнеупорных изделий. Здесь большое значение имеет подготовка исходных материалов и их смешение. На себестоимость бетонов сильно влияет стоимость применяемых вяжущих веществ. Однако общая эффективность огнеупорных бетонов безусловна.

Подавляющее большинство огнеупорных бетонных изделий, смесей и масс изготовляется по технологической схеме (рис. 4.2). Заполнитель, вяжущее и добавку дозируют по массе или объёму с точностью  $\pm 2$  % непрерывно или периодически и тщательно подвергают смешению. Равномерность смеси (массы) зависит от ряда факторов: продолжительности смешения, типа и режима работы смесителя, количества компонентов и их соотношения, дисперсности и др. Большое значение имеет последовательность смешения компонентов бетонов. Рекомендуют сначала смешивать крупные фракции с жидкой связкой, а затем вводить тонкие фракции (цемент, добавку).

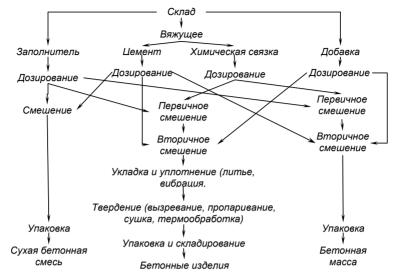


Рис. 4.2. Технологическая схема производства огнеупорных бетонов

#### 4.6.1.1 Динасовые бетоны

Промышленность выпускает бетоны: кварцитоглинистые, кварцитовые, динасокварцитовые и динасовые. Эти бетоны не дают усадки при высоких температурах, что послужило основанием изготовления из них крупногабаритных блоков, панелей и монолитных футеровок. Некоторые составы применяемых бетонов приведены в табл. 4.8.

Подготовку заполнителей кремнезёмистых бетонов производят на обычном дробильно-помольном оборудовании. Кварцит дробят до кусков 50-60 мм, а затем размалывают на помольных бегунах и фракционируют. Для производства бетонов применяют кварцит фракции 3-0 мм. Тонкомолотую фракцию порошка динаса и кварцита получают в мельницах (шаровых или трубных), огнеупорную глину — в дезинтеграторе.

Бетоны с динасовым заполнителем применяют в тепловых агрегатах с продолжительным циклом работы; для агрегатов, работающих непродолжительное время, используют кварцитовый заполнитель. При использовании жидкого стекла для ускорения процесса твердения в бетон вводят кремнефтористый натрий  $Na_2SiF_6$  в виде тонкозернистого (< 60 мкм) белого кристаллического порошка, а также само-

рассыпающиеся шлаки феррохромового или доменного производства.

Таблица 4.8. Состав кремнезёмистых бетонов, мас. %

гаолица 4.6. Состав кремне	JONIFIC I	1			Пуууоо	opr vij
Состорияхомихо боточно	Je Ie	кварци	гоглинистый		Динас	овыи
Составляющие бетона	Кварцитовый на ортофосфортной кислоте	на ортофосфорной кислоте	на глинистофосфатной связке	Динасокварцитовый на жидком стекле	на жидком стекле	на ортофосфорной кислоте
Динасовый зернистый						
заполнитель, мм:						
> 5	-	-	-	40	40	-
< 5	-	-	-	40	40	90
Кварцит зернистый, фракции 3-0 мм	80	80-85	80-85	-	-	-
Кварцит тонкомолотый	20	-	-	19	-	10
Динас тонкомолотый	-	-	-	-	19	-
Глина тонкомолотая фракции < 0,1 мм	15-20	15-20	-	-	-	-
Жидкое стекло плотно- стью 1,30-1,32 г/см <sup>3</sup>	1	-	-	10-11	10-12	-
Глинистофосфатная связка	-	-	6-8	-	-	-
Ортофосфорная кислота	2-3	2-3	-	-	-	15
Кремнефтористый натрий	-	-	-	0,5-1,0	0,5-1,0	-

Кварцитовые бетоны являются растущими в обжиге. Для снижения роста массы при нагревании в кварцитовую массу вводят огнеупорную глину, а для повышения прочности – ортофосфорную кислоту в количестве 2-5 % (сверх 100 %). Для повышения шлакоустойчивости иногда в состав масс вводят графит в количестве до 10 %.

Массы готовят в смесителях принудительного действия – бетономешалки, бегунковые смесители и т.п., соблюдая порядок загрузки компонентов шихты: сначала загружают крупную фракцию заполнителя и вводят жидкую связку (жидкое стекло, ортофосфорную кислоту) и смешивают в течение 3-4 мин, а затем загружают смесь тонкомолотых фракций с кремнефтористым натрием. Готовую массу ре-

комендуют хранить не более 2 ч.

Изделия и блоки изготавливают трамбованием с помощью пневматических трамбовок TP-1, а также прессованием на гидравлических прессах. Способ формования монолитных футеровок определяется условиями службы и конструкцией футеровок.

Процесс твердения и сушки кремнезёмистых бетонов зависит от типа вяжущего и подбирается экспериментально. Конечная влажность бетонных футеровок и изделий не должна превышать 0,5-2 %. Сушку бетонов осуществляют горячим воздухом с температурой от 110-150 до 200 °C в туннельных сушилах или в процессе разогрева (для монолитных) футеровок в зависимости от размера изделий в течение от 72 до 96 ч. Основные свойства кремнезёмистых бетонов приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9. Основные свойства некоторых кремнезёмистых бетонов

	Σ	Кимич соста	еский в, %	[		1400 %	жть, %	
Марка бетона	SiO <sub>2</sub> не менее	$Al_2O_3$	$P_2O_5$	Na <sub>2</sub> O	Огнеупорность, °С не менее	Рост в обжиге при 1400 °С и выдержке 2 ч, %	Кажущаяся пористость,	Область применения
	SiC	Н	е боле	e	Э <sub>о</sub> 110	не бо	лее	
КВБП-141 – квар-	95,48	0,88	0,67	0,17	1700	2,0	22	Плавильные
цитовый на алю-								печи
мофосфатной								
связке								
КВБП-441 –	93,56	2,79	0,62	0,15	1700	0,8	15	Сталеразли-
<ul><li>кварцитоглини-</li></ul>								вочные и чу-
стый на алюмо-								гуновозные
фосфатной связке								ковши
ДКВБП-121 – ди <b>-</b>	93,78	0,25	_	1,45	1620	2,0	21	Нагрева-
насокварцитовый								тельные печи
на жидком стекле								
ДБП-121 – дина <b>-</b>	92,58	0,59		1,49	1620	1,2	24	То же
совый на жидком								
стекле								
Примечание. Преде	л проч	ности	при с	жати	и бето	на всех	к мар	ок 15 H/мм²

#### 4.6.1.2. Алюмосиликатные бетоны

Бетоны этого типа изготовляют на основе алюмосиликатного заполнителя, с использованием в качестве вяжущего глинозёмистого и высокоглинозёмистого цементов, при взаимодействии которых с водой происходит твердение бетонной смеси. Алюмосиликатные бетоны в зависимости от состава применяют в температурном интервале от 800 до 1800 °C. Бетоны изготовляют также на жидком стекле и фосфатных связующих. Твердение этих бетонов происходит при температурах 260 °C и выше. В зависимости от заполнителя и вяжущего алюмосиликатные бетоны значительно различаются. Составы некоторых бетонов приведены в табл. 4.10. Выбор нужного состава бетона определяется условиями службы.

Таблица 4.10. Составы некоторыхалюмосиликатныхбетонов, %

		Цемент		ка	ИЯ
Марка бетона	Заполнитель	алюмосили- катный	каолини- то-кварциевый	Химическая связка	Добавка кремне- фтористого натрия
ПКБП-441 – полукислый на					
алюмофосфатной связке (АФС)	57,6	14,4	18,1	9,9	_
ПКБВ-321 – полукислый					
на жидком стекле (ЖС)	68,2	17,1		13,8	0,9
ШБП-441 – шамотный на АФС	60,1	11,4	17,8	10,7	_
ШБВ-321 – шамотный на ЖС	68,2	17,1	_	13,8	0,9
МЛБП-441 – муллитовые на АФС	63,5	13,0	13,5	10,0	_
МЛБВ-321 – муллитовые на ЖС	67,1	16,8		15,3	0,8
МКБП-441 – муллитокорундовые на					
АФС	67,1	14,7	9,1	9,1	
МКБП-431 – муллитокорундовые					
на глинистофосфатной связке	67,1	14,7	9,1	9,1	
КБП-431 – корундовые на					
глинистофосфатной связке	70,3	15,4	9,5	4,8	
КБП-442 – корундовые на					
алюмохромфосфатной связке	67,1	4,7	9,1	9,1	

При производстве пластифицированных бетонов в состав шихты, кроме заполнителя, цемента (каолинитокварциевого), химической

связки, вводят пластифицирующую добавку. Укладку бетонов ведут аналогичными способами, что и кремнезёмистых. Предпочтение отдают способу непрерывной укладки. Режим термообработки устанавливают в зависимости от состава бетона, способа изготовления, габаритов изделий и других факторов. Общее время сушки и разогрева футеровок на алюмосиликатном бетоне колеблется от 96 до 240 ч.

#### 4.6.1.3. Периклазовые бетоны

Сюда входят собственно периклазовые, а также периклазоизвестковые, периклазошпинелидные, периклазосиликатные, периклазоцирконистые, периклазоуглеродистые и другие бетоны, содержащие в своем составе не менее 15 % MgO.

В качестве основных компонентов при изготовлении бетонов применяют заполнители, огнеупорные цементы, сухие соли и воду. Заполнителями служат соответствующие бетону материалы размером 0-15 мм. Заполнитель вводят в шихту в количестве 75-80 %. Его предварительно дробят на щёковой дробилке, затем на валковой или конусной, рассеивают порошок на виброгрохоте на отдельные фракции. Фракцию > 15 мм возвращают на дополнительное измельчение.

Цементы для периклазовых бетонов изготовляют из периклазового порошка фракции < 0.5 мм путём тонкого помола в шаровой или трубной мельнице. При получении периклазового цемента при помоле в состав вводят каустический магнезит (до 40 %), а также различные добавки: хромитовую руду, глинозёмсодержащие добавки и т.п.

Количество вводимой химической связки определяется способом изготовления бетона: 2-5 % при изготовлении бетонов полусухим методом прессования; 4-6 % методом трамбования; 7-12 % методом вибрации; 12-18 % методом литья. Если химическая связка вводится в виде водного раствора, то оптимальные плотности связок следующие, г/см<sup>3</sup>: раствор полифосфата натрия 1,35-1,45; жидкого стекла 1,30-1,35; сернокислого магния 1,20-1,24; лигносульфоната технического 1,18-1,22.

Бетонные смеси приготовляют по двум основным вариантам (рис. 4.3). В первом варианте заполнители и огнеупорные цементы смешивают в смесителях принудительного действия и получают сухие бетонные смеси, которые отгружают потребителям. На месте потребления в них вводят химические связки при перемешивании и получают бетонные массы, из которых изготовляют различными методами (трамбованием, литьем, вибрированием и др.) бетонные изделия

или монолитные футеровки.

По второму варианту исходные компоненты для приготовления цемента и химическую связку в сухом виде измельчают в трубной мельнице до размера зёрен < 0,06 мм, а затем смешивают в смесителе с заполнителем и отгружают потребителям в виде сухих бетонных смесей. Потребитель к бетонным смесям добавляет только воду и получает готовые бетонные массы, пригодные для укладки для изготовления изделий и монолитных футеровок. Периклазовые бетоны сущат при температуре теплоносителя в пределах 120-180 °С в течение 16-24 ч. Бетоны применяют для футеровки сталеразливочных ковшей в нижнем строении мартеновских печей, отдельные части футеровок электропечей и др.

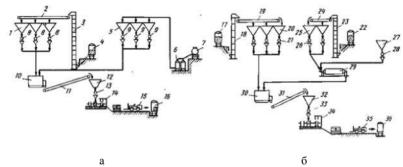


Рис. 4.10. Принципиальная схема подготовки периклазовых бетонов по первому (a) и второму (б) вариантам:

1, 20 - бункеры заполнителя; 2, 11, 19, 24, 31 - транспортёрные ленты; 3, 18, 23 - элеваторы; 4, 16, 17, 22, 36 - железнодорожные вагоны; 5 - бункеры цемента; 6 - пневмобаллоны; 7 - железнодорожная цистерна; 8, 9, 13, 21, 26, 28, 33 - дозаторы; 10, 30 ~ смесители; 12, 32 - бункеры технологические; 14, 34 - машины для затаривания мешков; 15, 35 - автопогрузчики; 26 - бункер периклазового порошка; 27 - бункер сухой соли; 29 - трубная мельница

# 4.6.1.4. Керамобетоны

По технологии керамобетонов изготовляют кварцевые изделия для печей отжига стали и машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ): кварцевые оболочки, стаканы и трубы. В качестве исходного сырья применяют прозрачный и непрозрачный лом кварцевого стекла с массовой долей  $SiO_2$  не менее  $99.5\,\%$  и  $Fe_2O_3$  не более  $0.05\,\%$ , а также в

небольшом количестве жидкое стекло с силикатным модулем 2,6-3,0 и плотностью 1,36-1,43 г/см<sup>3</sup>. Кварцевое стекло измельчают мокрым способом в шаровых мельницах с керамической или резиновой футеровкой и керамическими шарами. Соотношение шары: материал: вода при помоле составляет 1:0,5:0,06. Рекомендуется помол производить при температуре не менее 70 °С и применять меры, предотвращающие охлаждение мельницы (особенно в зимнее время). В процессе помола контролируют зерновой состав, по содержанию зёрен на сите 0,063 мм и плотность шликера, которые должны быть в пределах соответственно 5-7,5 % и 1,87-1,89 г/см<sup>3</sup>. Величина рН суспензии при этом равна 7-8,4. При помоле в мельнице с металлическими шарами наблюдается «намол» железа в пределах 0,5-1,5 %, что вызывает образование гидроксида железа и коагуляцию суспензии. Кроме того, наличие железа в суспензии тормозит растворение кварцевого стекла и снижает выход кремниевой кислоты.

В процессе помола получается суспензия высокой вязкости за счёт образования кремниевой кислоты. Улучшение свойств высоко-концентрированной керамической суспензии достигается последующей её стабилизацией в щелочной среде при рН = 9,8-10,2. С этой целью суспензию из мельницы сливают в аналогичную мельницу, не имеющую шаров, и производят смешение (стабилизацию) в течение 24 ч и более.

Изготовление изделий осуществляют методом шликерного литья в металлические формы. Подготовленную форму устанавливают на станке и с помощью гибкого шланга из мерника заливают расчётное количество шликера, причём заливку шликера осуществляют в несколько стадий в зависимости от массы заготовок и времени формования. Металлическую форму вращают со скоростью около 960 мин. В течение 20-50 мин. Для более лёгкого извлечения заготовки из формы её предварительно смазывают веретённым маслом.

После формования заготовку извлекают из формы и отправляют на сушку. Сырец имеет низкую прочность, и последующие технологические операции требуют осторожности при работе с ним.

Изделия сушат в нормальных условиях не менее двух суток, после чего направляют на сушку в сушила. Обработку сырца в сушиле производят при температуре не более 120 °C в течение 2 ч и обжигают в течение 12-14 ч в печи при температуре не выше 800-1000 °C. Готовые изделия имеют открытую пористость 18-25 %.

## 4.7. Производство огнеупорных мертелей и растворов

Огнеупорными мертелями называют смеси огнеупорных отощающих и связующих материалов, которые после затворения водой в виде растворов применяют для кладки кирпичей и заполнения швов. Огнеупорные растворы и мертели обычно классифицируют по характеру отощающего компонента на динасовые, алюмосиликатные (полукислые, шамотные, высокоглинозёмистые), периклазовые, периклазохромитовые, углеродистые и др.

Огнеупорные мертели бывают пластифицированные и непластифицированные. Пластифицированные растворы, как правило, содержат в 1,5-2 раза меньшее количество воды, позволяют выполнять кладку с минимальной толщиной шва, обладают объёмопостоянством при нагревании, большей плотностью и шлакоустойчивостью.

В качестве пластифицирующих веществ рекомендуют кальцинированную соду  $Na_2CO_3$  и лигносульфонат технический (ЛСТ), содержание которых в мертелях составляет 0,07-0,13 %. Как правило, мертели изготовляют из тех же материалов, что и кирпич, для кладки которого они предназначены. В ряде случаев мертель и кирпич имеют различный химический состав.

Исходные материалы для мертелей подвергают дроблению, измельчению и помолу на таком же оборудовании, как и для материалов огнеупорных изделий. Для лучшего распределения пластифицирующих добавок их рекомендуют вводить при смешении или совместном помоле в трубной мельнице.

Зерновой состав мертелей определяется допустимой толщиной шва кладки и составляет:

Наибольшая величина зёрен мертеля, мм	0,50	0,75	1,00	1,5
Допустимая толщина швов кладки, мм	0,50	1,00	1,50-2	2,0-3,0

Возрастание количества тонких фракций (< 0.09 мм) увеличивает при сушке усадку, а при нагревании - растрескивание швов кладки.

Сухие мертели при пересыпке сильно пылят. Для уменьшения пыления и улучшения санитарно-гигиенических условий работы в него вводят 2,5 %  $CaC1_2$ · $GH_2O$ . Кристаллогидрат  $CaC1_2$ · $GH_2O$  обеспечивает постоянную влажность 3-4 % мертеля даже в сухое время года. Гранулирование мертеля также способствует снижению пыления. Гранулы должны хорошо распускаться в воде.

Основными рабочими свойствами мертеля являются водоудерживающая и связывающая способности. Водоудерживающая способность раствора характеризуется толщиной шва между кирпичами после выдерживания нагрузки в течение 1 мин и должна быть не более 3-4 мм. Связующая способность мертеля характеризуется пределом прочности при сдвиге двух образцов плиток, уложенных на испытуемом растворе.

Гранулометрический состав мертелей сильно влияет на его свойства, причем в случае преобладания тонкодисперсных фракций швы следует делать тонкими во избежание образования трещин и повышения газопроницаемости кладки.

Усадка мертеля сильно влияет на его свойства и качество швов огнеупорной кладки. При большой усадке мертель растрескивается, и газопроницаемость кладки сильно увеличивается. Усадку мертеля можно уменьшить, если снизить в нём содержание глины, воды и тонких фракций. Однако необходимо помнить, что при этом снижается пластичность мертеля и, как следствие, ухудшается качество кладки.

Промышленность выпускает динасовые мертели в соответствии с ГОСТ 5338-80, основные требования к которым приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.11 Свойства динасовых мертелей

Have cover and wavenesses	Норма для марки			
Наименование показателя	МД 94	МД 92	МД 90	
Массовая доля, %:				
SiO <sub>2</sub> , не менее	94	92	90	
$Al_2O_3$	2,0-3,5	2,5-4,0	3,5-6,0	
$Na_2CO_3$	0,10-0,15		-	
ЛСТ	0,07-0,12	0,10	-0,25	
CaCl <sub>2</sub>	-	2,0	-2,8	
Потери массы при прокаливании, %, не	11	1,5-2,8	1,8-3,5	
более				
Массовая доля влаги, %, не более		5		
Зерновой состав, %, проход через сетку:				
№ 2, не менее		100		
№ 1, не менее		97		
№ 02		65-85		
№ 009		45-65		

Влажность поставляемых мертелей не превышает 5 %. Мертель МД-94 предназначен для работы при температуре до 1650 °C, МД-92 – до 1550 °C и МД-90 – до 1500 °C.

Для алюмосиликатных мертелей в зависимости от химического и зернового составов, а также огнеупорности (по ГОСТ 53859-2010) устанавливаются следующие марки: МП 18 — полукислый мертель с содержанием  $A1_2O_3$  не менее 18 %; МШ 39, МШ 36, МШ 31, МШ 28 — шамотные мертели с содержанием  $A1_2O_3$  соответственно не менее 39, 36, 31, 28 %; ММКРБ-52, ММКРБ-60 — муллитокремнезёмистые мертели на основе боксита с содержанием  $A1_2O_3$  не менее 52 и 60 мас. %; ММЛ 62 — муллитовый мертель с содержанием  $A1_2O_3$  не менее 62 %; ММКФ 85, ММК 77, ММК 72 — муллитокорундовый мертель с содержанием  $A1_2O_3$  соответственно не менее 85,77 и 72 %. Свойства алюмосиликатных мертелей приведены в табл. 4.12 и 4.13.

Таблица 4.12 Физико-химические показатели и зерновой состав полукислого и шамотных мертелей

	Значение показателя для марки						
Наименование показателя				МШБ-35		МШ-39	
1 Массовая доля, %:							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не менее	18	28	31	35	36	39	
$Fe_2O_3$ , не более	-	-	-	5,0	2,5	2,5	
углекислого натрия	0,	,12 - 0,13	8	-	0,12 -	- 0,18	
(Na2CO3), в пределах							
лигносульфонатов (ЛСТ), в	0,	,07 - 0,13	3	-	0,07 -	- 0,13	
пределах							
2 Относительное изменение	1,3 - 3,0	1,3 - 3,0	1,5 - 3,0	1,3 - 3,2	1,3 - 3,2	1,3 - 3,2	
массы при прокаливании, %							
3 Огнеупорность, °С, не ниже	1610	1650	1690	1630	1710	1730	
4 Массовая доля влаги, %, не	6	5	5	3	5	5	
более							
5 Зерновой состав (массовая до:	тя фракці	ий, прог	педших	через сет	гку номе	ep), %:	
2, не менее	100	100	-	-	-	-	
1, не менее	-	-	100	-	100	100	
05, в пределах	60 - 94	60 - 94	-	-	-	-	
05, не менее	-	-	95	100	95	95	
009, в пределах	-	-	60 - 85	-	60 - 90	60 - 85	
009, не менее	-	-	-	50	-	-	

Воздушно-твердеющие алюмосиликатные мертели на алюмофосфатной связке получают, добавляя 3-5 % гидрата оксида алюминия

и 10-15 % ортофосфорной кислоты. Для подготовки исходных компонентов алюмосиликатных мертелей используют оборудование для получения мелкозернистых составляющих порошков в соответствующем производстве огнеупорных изделий. Алюмосиликатные мертели всех марок, за исключением ММК 85, изготовляются пластифицированным. Мертель марки ММК 85 пластифицируют у потребителя.

Мертели всех марок являются термотвердеющими, а марок МШ 36 и МШ 39 могут изготовляться воздушно-твердеющими при введении у потребителя жидкого стекла.

Кладку периклазовых изделий ведут с использованием тонкозернистого периклазового порошка без воды или на цементе ВЦ 3 и гексаметафосфате натрия. Цемент ВЦ 3 состоит из 30-35 % чугунной стружки и 65-70 % периклазового порошка. Для приготовления раствора используют сернокислый магний.

Таблица 4.13 Физико-химические показатели и зерновой состав муллитокремнезёмистых, муллитового и муллитокорундовых мертелей

пеземистых, мультитового и мультитокорупдовых мертелей									
Наименование					теля для марки				
	ММКРБ-	ММКРБ-	ММЛ-	ММК-	ММКБ-	ММК-	ММК-	ММКФ-	
показателя	52	60	62	72	75	77	85	85	
1 Массовая									
доля, %:									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не ме-	52	60	-	-	75	77	85	85	
нее									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , свыше	-	-	62	72	-	-	-	-	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не бо-	4,0	3,5	1,5	1,5	2,5	1,6	0,9	-	
лее									
$P_2O_5$ , не менее	-	1	-	-	-	-	-	5	
углекислого		0,12 - 0	,18		-	0,12 -	-	-	
натрия						0,18			
$(Na_2CO_3)$ , B									
пределах									
лигносуль-		0,07 - 0	,13		-	0,07 -	-	-	
фонатов						0,13			
(ЛСТ), в пре-									
делах									
2 Относи-	1,2 - 3,0	1,2 - 3,0	1,5 -	1,6 -	1,6 - 3,0	1,6 -	1,2 -	-	
тельное из-			3,0	3,0		3,0	1,9		
менение мас-									
сы при про-									
каливании, %									
3 Огнеупор-	1730	1730	-	-	-	-	-	-	

TT	Значение показателя для марки							
Наименование	ММКРБ-	ММКРБ-	ММЛ-	ММК-	ММКБ-	ММК-	ММК-	ММКФ-
показателя	52	60	62	72	75	77	85	85
ность, °С, не ниже								
4 Массовая доля влаги, %, не более	5	5	5	5	5	3	2	-
5 Зерновой сост	ав (массо	вая доля	фракци	й, прош	едших ч	ерез се	тку ном	rep), %:
05, не менее	100	100	100	100	100	100	100	100
009, не менее	80	80	70	-	70	70	70	-
009, в преде- лах	-	1	1	60 - 85	ı	1	1	i

Роль мертеля в кладке периклазовых и периклазохромитовых огнеупоров могут выполнять пластины металлического железа, закладываемые при выполнении футеровки. В службе железо окисляется, и оксиды железа, вступая в химическую реакцию с огнеупорами, связывают отдельные изделия в монолитную кладку. Толщину шва кладки регулируют толщиной пластин железа.

### 4.8. Производство торкрет-масс и торкрет-бетонов

Торкретирование – процесс нанесения огнеупорного материала на футеровку для защиты её от быстрого износа. Торкретирование осуществляют массами сухими и влажными различной влажности. Различают мокрый, полусухой и пламенный способы торкретирования. При использовании мокрого способа готовят водную суспензию огнеупорного мелкозернистого порошка, а при полусухом огнеупорный порошок увлажняют в сопле торкрет-машины. При пламенном или факельном способе сухие порошки подают в факел горелок.

В состав торкрет-масс входят: огнеупорный заполнитель, пластификатор (бентониты и пластичные глины в количестве 5-10~%) и связка (жидкое стекло, хрсматы, фосфаты, цемент, смолы в количестве 1-15~%).

Водную суспензию составляют из огнеупорного порошка (хромита, шамота, кварцита и др.) на связке из силиката натрия или фосфатов с добавкой глины или других пластификаторов. Толщина наносимого покрытия находится в пределах 1-13 мм. Суспензию распыливают воздушной струей. Прочность сцепления покрытия, изго-

товленного из периклазового и хромитопериклазового составов на связке из водного раствора жидкого стекла, с периклазовой футеровкой при 1620 °C равна 0,20-0,25 MH/м $^2$ . Например, для торкретирования шахты доменной печи применяют массу, состоящую по объёму из 65 % шамотного порошка фракции < 3 мм, 22 % глинозёмистого цемента марки 500 и приблизительно 13 % воды.

Для прочного сцепления торкрет-массы с кладкой и спекания в порошке должно содержаться не менее 25-30 % тонкодисперсной фракции < 0,06 мм, а величина крупных зёрен не должна превышать 1-1,5 мм. Оптимальная влажность полусухой торкрет-массы обычно составляет 5-6 %. В качестве клеящей добавки применяют жидкое стекло (до 2 %) плотностью 1,3-1,4 г/см<sup>3</sup>, фосфатные связки. В этом случае сухие порошки подают сжатым воздухом до сопла, где их увлажняют водным раствором связки, а затем наносят на поверхность огнеупорной кладки.

Торкретирование сталеразливочных ковшей повышает их стойкость, снижает расход огнеупорных изделий, уменьшает трудозатраты на выполнение футеровочных работ. Процесс реализуют двумя способами: периодической заделкой отдельных изношенных участков или регулярным нанесением слоя торкрет-массы на всю кварцитовую футеровку. В качестве огнеупорного порошка используют кварциты, полужирные природные пески, каолиновый и рядовой шамот, шамотный бой и другие материалы. Зерновой состав масс: максимальный размер зерна 2 мм при содержании фракции 0,25-0,09 мм 75-77 %, < 0,09 мм — 23-25 %. Пластификатором служит глина, содержание которой достигает в массах до 10 %. Для связок применяют водные растворы жидкого стекла плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup> или водный раствор технических лигносульфонатов плотностью 1,1-1,2 г/см<sup>3</sup>.

Для торкретирования ковшей разработаны конструкции установок, различающиеся по ряду параметров. Например, установка «Криворожстали» — стационарная, вращается ковш, а на установке Череповецкого металлургического завода и установке «Орион» ковш во время торкретирования находится неподвижно. Кроме того, установка «Орион» позволяет избирательно торкретировать отдельные участки, в том числе и дно ковша. Принципиальная схема установки «Орион» приведена на рис. 4.11. Время торкретирования одного ковша в зависимости от состояния футеровки составляет 10-20 мин, производительность 4-8 м³/ч, установленная мощность 1,7 кВт. Обслуживает установку один человек.

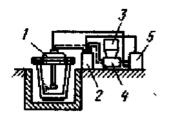


Рис. 4.11. Схема установки для торкретирования ковшей: 1 - вращающаяся платформа; 2 - пульт управления; 3 - бункер торкрет-массы; 4 - торкрет-машина для дозированной подачи массы; 5 - ёмкость для раствора

Для ремонта футеровок металлургических агрегатов, в частности конвертеров, в последние годы наибольшее распространение получило факельное торкретирование. По этому методу огнеупорный тонкодисперсный порошок подаётся в факел пламени при сжигании топлива (керосина, газа) в кислородной среде. Температура факела достигает 2000 °С и выше. Порошкообразный огнеупорный материал расплавляется в пламени и набрызгивается на футеровку. При факельном торкретировании в факеле горящего порошкового кокса применяют торкрет-массу, представляющую собой смесь периклазового порошка (70 %) и кокса (30 %). Сдозированная шихта поступает в трубную мельницу, в которой производится её совместный помол до фракции < 0,1 мм. Огнеупорный порошок, подаваемый через горелку, оплавляясь, формируется на поверхности футеровки, образуя торкрет-покрытие. Чтобы исключить возникновение трещин, футеровку медленно охлаждают.

Составы торкрет-масс для торкретирования футеровки кислородных конвертеров приведены ниже.

Футеровка	Периклазовая	Периклазо- шпинельная	Периклазо- шпинелидна	
Массовая доля, %:				
$Al_2O_3$	-	50	71	22
MgO	95	49	12	60
$Cr_2O_3$	-	-	10	10
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,44	3,21	2,91	2,88
Открытая пористость, %	31	9,5	21,6	21,4
Предел прочности при сжа-	63,2	85,1	105	55,1
тии, МПа				

Схема установки для факельного торкретирования приведена на рис. 4.12. Установка состоит из горелки, устройства управления подачей газа и приспособления для подачи порошковой смеси. Горелка (фурма) представллет собой мощный агрегат с механическим приво-

дом и имеет дистанционное управление. Она имеет водяное охлаждение и обеспечивает эффективное перемешивание пламени и частиц огнеупора.

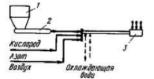


Рис. 4.12. Схема установки для факельного торкретирования: 1 - бункер торкрет-массы; 2 - питатель; 3 - горелка

Сопло для подачи торкрет-массы и кислорода является основным элементом конструкции. Одна из конструкций представляет собой сопло для подачи торкрет-массы, находящейся внутри сопла для подачи кислорода, причем срез сопла торкрет-массы несколько утоплен к срезу другого сопла. Сопла обычно изготовляют из жаропрочных сталей. Головка выходит из строя из-за абразивного износа сопла и образования трещин в местах сварки. Износ сопл обусловлен большими скоростями движения аэросмеси при движении в трубопроводе. Скорость движения торкрет-массы в соплах составляет не более 8-10 м/с. Для нормального торкретирования необходимо, чтобы температура стенки, подвергаемой торкретированию, поддерживалась высокой (1200-1300 °C), поддерживался постоянный расход торкрет-массы и кислорода.

Торкретирование 350-т кислородных конвертеров проводят дважды в сутки. Длительность торкретирования 5 мин при расходе 500 кг/мин торкрет-массы и 300 м $^3$ /мин кислорода.

Кроме периклазового порошка, при факельном торкретировании применяют доломитовую пыль, известь. Известковое покрытие в конвертере является огнеупором и используется для рафинирования стали. Методом торкретирования можно изготовлять бетонные блоки различного размера. Собственно торкрет-бетоном называют слой массы, нанесённый методом торкретирования. Широкого распространения для изготовления изделий метод пока не получил.

#### 4.9 Технология набивных масс

Набивные массы представляют собой неформованные огнеупорные смеси отощающих и связующих материалов, применяемые в увлажнённом или сухом виде для выполнения футеровок печей вместо огнеупорных изделий. Преимуществом набивных футеровок является отсутствие швов, а сама футеровка должна быть плотной, стойкой к химическому воздействию металла и шлака.

Фракционный состав набивных масс обычно является дискретным, т.е. не содержит определённых фракций. В среднем 40-70 % зёрен массы имеют диаметр от 6 до 1 мм и 30-50 % менее 0,1 мм.

Основными связующими являются растворимые в воде соли  $(MgSO_4, MgCl_2)$ , кислоты  $(H_3PO4, H_3BO_4)$ , жидкое стекло, органические вещества (ЛСТ, ПВС, ФФС, пёк, смолы и др.).

Промышленностью выпускаются набивные массы: алюмосиликатные, высокоглинозёмистые, кремнезёмистые, периклазовые, периклазохромитовые, хромитовые, углеродистые и углеродсодержащие, цирконистые, карбидкремниевые и др., различающиеся зерновым и химико-минеральным составом.

Основными требований, предъявляемым к набивным массам является небольшой рост или постоянство объёма их в службе. Для компенсации усадки в набивную массу вводят расширяющиеся материалы, которые либо сами увеличиваются в объёме в результате перекристаллизации минералов (кварцит, минералы группы силлиманита и др.), или взаимодействия продуктов, имеющих плотность меньше, чем исходные компоненты (муллит, шпинель и др.). В составы набивных масс вводят спекающие добавки: плавиковый шпат, борный ангидрид, титаномагнетитовый концентрат, глину и др. компоненты. Для равномерного распределения добавок их вводят либо при совместном помоле при изготовлении тонкомолотой фракции, либо тщательным смешением в смесителях типа «Айрих». Количество добавок ограничивают (~1-2 %).

Набивные массы огнеупорными предприятиями поставляют в увлажнённом виде, упакованными в герметичную тару, предохраняющую массу от высыхания. Сухую массу увлажняют непосредственно перед набивкой.

В алюмосиликатных набивных массах наиболее часто в качестве связки применяют фосфорную кислоту или её соли. Характеристика некоторых составов муллитокорундовых масс приведена в табл. 4.14.

Современная технология получения набивных желобных масс включает следующие основные технологические операции: подготовку сырья (сушка), дробление и классификацию на отдельные фракции, получение тонкомолотых составляющих шихты, дозирование компонентов шихты, приготовление желобной массы и упаковку готовой продукции.

Таблица 4.14. Муллитокорундовые массы

таолица 4.14. муллитокорундовые массы								
Показатель	ММКТ-80	MMK-75	ММКУ-1	ММКУ-2	MKH-94	MKH-90		
Массовая доля, %:								
A12O3, не менее	80	75	88	88	94	90		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5		
$P_2O_5$	1,8-2,5	2,5-3,5	2,5-3	2,5-3	1,5	4,5		
Потери массы								
при прокаливании, %	0,6-0,8	_	6-8	9-14	<0,8	<0,8		
Влажность, %	2,5-3,5	3,3-4,0	4,5-5,5	5,5-6,5	<0,8	<0,8		
Зерновой состав, %,								
проход через сетку:								
№ 3,2, не менее	97	95	97	97	75-80	75-80		
№ 1	60-75	55-70	>45	>45	50-55	50-55		
№ 05, не более	60	55	>40	>40	40-45	40-45		
№ 009	30-35	33-43	36-46	36-46	27-32	27-32		

Лёточные массы изготовляют путём смешения оксидных материалов (шамота, огнеупорной глины) с пёком и углеродным материалом (кокс, графит). В качестве связки при приготовлении лёточной массы используют либо воду, либо обезвоженную каменноугольную препарированную смолу. Для доменных печей большого объёма в качестве основных компонентов рекомендуется использовать корунд, боксит, карбид кремния, пёк, смолу и др.

Компоненты шихты смешивают в смесителях в течение 2-3 мин и одновременно подают в смеситель воду и пар, а затем часть премикса. После смешения 2-3 мин вводятся остальная часть премикса и смешение производится до появления гранул. Смешанная масса из смесителя типа «Айрих» поступает в смеситель типа СМ-114, где в течение 3-5 мин происходят процессы окомкования массы и равномерного распределения премикса. Для удаления воздуха, захваченного в процессе смешения, массу обрабатывают в вакуум-прессе при разряжении 0,6-0,8 атм, разрезается на отдельные брикеты, на выходе из мундштука, и упаковывается.

Готовая лёточная масса должна иметь следующие показатели: число пластичности 14-22; плотность не менее 1,95 г/см $^3$ ; открытую пористость после термообработки в коксовой засыпке при 800 °C, 26-33 %; предел прочности при сжатии не менее 1,5 МПа.

## Глава 5. ОГНЕУПОРНЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ И ВО-ЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

#### 5.1. Классификация

Огнеупорные легковесные материалы применяют в самых различных отраслях промышленности, и потребность в них растёт. Промышленностью выпускаются легковесные огнеупоры с различными свойствами и составами, начиная от обычных широко распространённых алюмосиликатных легковесных огнеупоров и до высокоогнеупорных материалов из чистых оксидов.

ГОСТ 28874-2004 «Огнеупоры. Классификация» установлена следующая классификация огнеупорных теплоизоляционных издлий (табл. 5.1), без учёта их химико-минерального состава (соответствует BS EN 1094-99, часть 2).

Действующий в России ГОСТ 5040-2015 распространяется только на шамотные, полукислые, муллитокремнезёмистые, муллитовые, корундовые и динасовые легковесные огнеупоры (табл. 5.2).

Таблица 5.1 Классификация формованных легковесных огнеупоров

DIN EN 1094 часть 2			ASTM C 155			
Группа	Классификационная температура, °С	Плотность, $\kappa \Gamma / M^3$	Группа	Классификационная температура, °С	Плотность, $\kappa \Gamma/M^3$	
75	750	400	16	845	540	
80	800	500	20	1070	640	
85	850	550	23	1230	770	
90	900	600	26	1400	870	
95	950	650	28	1510	960	
100	1000	650	30	1620	1090	
105	1050	650	32	1730	1520	
110	1100	700	33	1790	1520	
115	1150	700				
120	1200	700				
125	1250	750				
130	1300	800				
135	1350	850				
140	1400	900				
150	1500	950				
160	1600	1150				
170	1700	1350				
180	1800	1600				

Таблица 5.2 Физико-химические показатели легковесных изделий

Марка огнеупора	Кажу- щаяся плот- ность, г/см <sup>3</sup>	Температура эксплуатации, °С не более	Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup> не менее	Теплопроводность при 600°C на горячей стороне, Вт/(м·К)	Дополнительная усадка, % (температура, °C)
		Шам	отные и полу	укислые	
ШЛА-1,3	1,3	1400	4,5	0,7	1,0 (1400)
ШКЛ-1,3	1,3	1400	3,5	0,6	1,0 (1400)
ШЛ-1,3	1,3	1300	3,5	0,7	1,0 (1300)
ШЛ-1,0	1,0	1300	3,0	0,6	1,0 (1300)
ШЛ-0,9	0,9	1270	2,5	0,5	1,0 (1270)
ШТЛ-0,6	0,6	1150	2,5	0,3	0,7 (1150)
ШЛ-0,4	0,4	1150	1,0	0,25	1,0 (1150)
ШЛ1-0,4	0,4	1150	1,2	0,25	1,0 (1150)
		Мулл	итокремнезё.	мистые	
МКРЛ-0,8	0,8	1250	2,5	0,4	1,0 (1250)
			Муллитовы	e	
МЛЛ-1,3	1,3	1550	3,0	0,6	1,0 (1550)
		•	Корундовы	e	
КЛ-1,3	1,3	1550	3,5	0,8	0,8 (1550)
КЛ-1,1	1,1	1550	2,5	0,55	1,0 (1550)
			Динасовые		
ДЛ-1,2	1,2	1550	4,5	0,7	1,0 (1550)
ДЛ1-1,2	1,2	1550	4,5	0,7	1,0 (1550)

По физическому строению легковесные теплоизоляционные огнеупорные материалы делят на две группы: 1) штучная изоляция с порами, включёнными в самую массу огнеупора; 2) сплошная изоляция — порошок или бетон, частицы, которых окружены воздушными прослойками, создающими термический барьер на пути потока тепла.

В зависимости от характера расположения по отношению к источнику тепла легковесные теплоизоляционные материалы могут быть двух типов: 1) наружная (защищённая), выполняемая, как правило, из изоляционных материалов с относительно низкой огнеупорностью; 2) внутренняя (незащищённая), служащая в качестве огнеупорной футеровки в печи и выполняемая из огнеупорных легковесных материалов.

При температуре применения легковесные огнеупоры подразделяют на три труппы: низкотемпературные (до 900  $^{\circ}$ C), среднетемпе-

ратурные (900-1200 °C) и высокотемпературные (> 1200°C). Поэтому не все теплоизоляционные материалы являются огнеупорными.

Особо выделяют группу волокнистых материалов, обладающих высокой пористостью и низкой теплопроводностью. Структура этих материалов состоит из круглых, тонких и извилистых волокон, сцепленных связкой в отдельных точках. Вследствие значительного теплового сопротивления таких контактов доля теплового потока, передающего кондукцией по волокнам, мала.

Наиболее доступны алюмосиликатные стекловолокнистые материалы каолинового состава (50 %  $A1_2O_3$ , 50 %  $SiO_2$ ), которые применяют в виде каолиновой ваты огнеупорностью 1850 °C и объёмной массой 170 кг/м³, а также в виде изделий. Отечественное алюмосиликатное волокно имеет температуру применения 1100-1260 °C (табл. 5.3). В зависимости от группы и температуры применения огнеупорные теплоизоляционные стекловолокнистые материалы и изделия по ГОСТ 23619-79 делят на марки (табл. 5.4).

Таблица 5.3 Классификация теплоизоляционных волокнистых огнеупоров

Группа	Температура, °С	Группа	Температура,
			°C
085	850	135	1350
090	900	140	1400
095	950	145	1450
100	1000	150	1500
105	1050	155	1550
110	1100	160	1600
115	1150	165	1650
120	1200	170	1700
125	1250	175	1750
130	1300		

Из огнеупорной алюмосиликатной ваты изготовляют рулонный материал, войлок, плиты, бумагу и картон, свойства которых приведены в табл. 5.5.

Теплопроводность изделий (МКРП-340, МКРП-450, МКРВ-340, МКРБ-500 и др.) при температуре 600 °C находится в пределах 0,23-0,16 Вт/(м·К). Оптимальными свойствами обладают материалы с минимальным диаметром волокон и низкой излучательной способностью.

Таблица 5.4 Физико-химические показатели волокнистых материалов

Марка	Массов	ая доля на пр	окален-	Изменение	Кажущаяся	
	ное вег	цество, %, не	менее:	массы при	плотность, $\kappa \Gamma/M^3$ :	
	$Al_2O_3$ ,	$Al_2O_3+SiO_2$	$Cr_2O_3$	прокаливании,	не более	не менее
				%, не более		
MKPB	50	97	1	0,6	1	-
MKPP-130	51	97	1	0,6	130	65
MKPPX-150	48	93	2-4	0,6	150	80
MKPB-200	50	97	-	2,0	200	75
МКРП-340	50	97	-	6,0	340	-
МКРП-400	48	97	-	1,0	400	-
MKPB-340	50	97	ı	6-12	340	-
MKPBX-250	48	93	2-4	-	250	-
МКРП-450	45	90	-	10,0	450	-
МКРПХ-450	45	86	2-4	10,0	450	-
МКРИ-350	50	97	-	10,0	350	-
МКРИ-500	45	90	1	10,0	500	-
MKPK-500	45	90	-	10,0	500	-
МКРФ-100	50	97	-	1,0	100	=

Таблица 5.5 Свойства изделий, полученных из алюмосиликатных волокон

Изделия	Р <sub>каж</sub> кг/м <sup>3</sup>	Δm <sub>прк</sub> ,	σ <sub>разр</sub> , МПа
Полужесткий войлок	52-79	0,15-0,70	0,02-0,03
Картон (толщина 8 мм)	231-238	0,30-0,42	0,08
Фетр (толщина 8 мм)	123	1,33	0,04
Бумага (масса 1 $M^2 = 0,452 \text{ кг}$ )	156	1,75	0,01
Труба ( $D_{\text{нар}} = 300 \text{ мм}, d_{\text{вн}} = 280 \text{ мм}$ )	430	0,09	
Жесткая конструкция			
(плита, скорлупа, конус)	480	0,05	0,36

## 5.2. Производство алюмосиликатных легковесных огнеупоров

Существует много способов формирования пористой структуры огнеупоров. Легковесные алюмосилкатные теплоизоляционные огнеупоры в основном изготовляют двумя методами: с использованием выгорающих добавок и пенометодом. Выбор метода зависит от величины требуемой пористости и структуры огнеупора. Материалы с пористостью до 50-60 % получают методом выгорающих добавок. Наиболее высокая пористость 85-90 % достигается при использовании газовых (пенных) методов.

## 5.2.1. Производство изделий по способу выгорающих добавок

Производство легковесных изделий с использованием выгорающих добавок является наиболее старым методом получения пористых огнеупоров. В качестве выгорающих добавок применяют твёрдые горючие материалы: древесные опилки, различные виды каменных углей, продукты коксования, различные смолы, сланцы и др. Наибольшее распространение получили древесные опилки, массовая доля которых не должна превышать 25-30 %, иначе масса теряет связанность. При влажности 30-40 % насыпная масса опилок составляет  $\sim 0.20~\text{г/см}^3$ . Существенным недостатком опилок является их гигроскопичность: они сильно впитывают воду и набухают. Они также имеют неоднородный состав (по влажности, размеру частиц) даже в пределах одной и той же партии.

Другой выгорающей добавкой является лигнин — отход обработки древесины. Лигнин хорошо выгорает, являясь мелкодисперсным порошком, он меньше отощает массу, и его можно ввести в шихту в большем количестве, чем опилок. Он имеет насыпную массу 0,4-0,5 г/см $^3$  и зольность 1,5-4%. Кокс и термоантрацит используют с зольностью не более 10%. Их достоинство состоит в том, что они не упруги, в отличие от опилок, и, следовательно, их можно использовать при полусухом прессовании изделий.

Свойства легковесных огнеупорных материалов зависят от количества вводимых выгорающих добавок и их зернового состава. С увеличением размера частиц выгорающих добавок увеличиваются размеры пор и проницаемость материала, а прочность снижается.

В производстве легковесных алюмосиликатных огнеупоров применяют шамот обычный и пористый. Пористый шамот желательно использовать в крупном виде. Зерновой состав шамота колеблется в широких пределах. Наибольшая крупность шамота не превышает 2-3 мм. Для связки используют высокопластичную глину. Её вводят в количестве до 40 %, причем часть глины (3-4 %) лучше вводить в виде шликера, смачивая крупные зёрна шамота и опилки.

Легковесные алюмосиликатные огнеупоры, изготовляемые с использованием выгорающих добавок, можно производить тремя методами: из пластичных, из полусухих масс и шликерным литьём:

Метод	Пластический	Полусухой	Шликерный
Массовая доля, %			_
шамот	15-30	25-30	30-35
глина	25-45	30-35	15-20
выгорающая добавка	25-35	30-35	20-25
Влажность, %	25-35	9-10	40-45

При производстве легковесных изделий особое внимание уделяют тщательности дозирования, смешения и увлажнения масс. Водный шликер готовят в пропеллерной мешалке.

При пластическом методе производства шихту смешивают сначала в смесительном бегунке, а затем направляют в ленточный пресс. Рекомендуется вылёживание масс в течение 1-2 сут с повторным пропусканием массы через ленточный пресс. При полусухом методе массы смешивают в смесительных бегунах, а при увлажнении массы водой в неё предварительно рекомендуется ввести ЛСТ в количестве 1 %.

Высокая влажность сформованного сырца пластическим и шликерным методами требует замедленного режима сушки изделий по специальному графику, не допускающему появления брака. Влажность полуфабриката после сушки составляет 0,8-2 %.

Алюмосиликатные легковесные огнеупоры обжигают в туннельных печах совместно с шамотными огнеупорами. Сырец легковесных огнеупоров садят на верхние ряды садки, при этом график обжига строят так, чтобы обеспечить полное выгорание добавок. Неполное выгорание добавок приводит к повышению плотности изделий, к неодинаковой плотности по сечению, появлению трещин и другим дефектам. Наиболее частый брак изделий — чёрная сердцевина. Легковесные каолиновые изделия (кажущаяся плотность 1,3 г/см³) с выгорающей добавкой антрацитом, полученные полусухим прессованием, обжигают в специальной туннельной печи длиной 135 м, высотой садки 1,07 м и массой садки 4,8 т на вагонетке 3,0×3,1 м. Длительность обжига составляет 88 ч. До полного выгорания добавок обжиг ведут в окислительной среде. Чем тоньше выгорающая добавка, тем труднее идет процесс её выжигания.

Алюмосиликатные легковесные огнеупоры, полученные способом выгорающих добавок, как правило, имеют кажущуюся плотность не ниже  $0.8~\rm r/cm^3$ . Легковесные изделия плотностью  $<0.8~\rm r/cm^3$  получают пенометодом.

## 5.2.2. Производство легковесных изделий пеновым способом

Этим способом можно получать изделия с пористостью до 80-85 %. Сущность способа заключается в смешении суспензии огнеупорного материала с пеной. Получение стойкой и прочной пены является одной из главных задач этой технологии.

Пена — это ячеисто-плёночная структура, образованная множеством пузырьков газа, разделённых тонкими пленками и объединённых в общий каркас. К пене предъявляют ряд требований, например устойчивость и несущая способность. Несущая способность пены определяется количеством огнеупорного тонкодисперсного порошка, способного оставаться на поверхности слоя пены без его разрушения. Если прочность и устойчивость пены недостаточны, происходит её разрушение.

Для получения пены используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), понижающие поверхностное натяжение воды. В качестве ПАВ используют канифольное мыло, абиетат натрия и другие вещества, вводимые в количестве 0,5-1 %. Получают пену в непрерывно действующих пеновзбивателях – корытообразной ёмкости, в которой на валу вращается сетка. Сюда же подается сжатый воздух. Размер образующихся ячеек пены зависит от выбора ПАВ. Например, пена на основе канифольного мыла имеет средний размер ячеек 0,5-0,6 мм, а на основе смолосапонина – 0,2-0,3 мм.

Для предотвращения разрушения пены и повышения устойчивости при её получении вводят (0,5-1~%) стабилизаторы — столярный клей, алюмокалиевые квасцы, желатину, мочевиноформальдегидную смолу  $(M\Phi-17)$  и др. Например, столярный клей является загустителем, он повышает структурную вязкость пенообразующего раствора и стабильность ячеек пены. Подобным образом действуют желатина, а также смола  $M\Phi-17$ . Правильно приготовленная пена имеет кажущуюся плотность 0,04-0,06 г/см $^3$ .

Глину и шамот вводят в пену в виде шликера. Глины берут 10-15 %, шамота — 85-90 %, измельченные до размера зёрен не крупнее 0,5 мм. Мелкий зерновой состав позволяет получать более устойчивый шликер, не разрушающий пену. Пену и шликер смешивают в двухвальном смесителе в течение 20 мин. Соотношение пены и шликера определяет кажущуюся плотность получаемого изделия. Для получения легковесного огнеупора с кажущейся плотностью не более 0,8 г/см<sup>3</sup> на одну часть шликера берут 0,8-1,5 части пены. Готовую пено-

массу с влажностью 40-45 % разливают в формы с отъёмным дном. Залитую форму выравнивают и отправляют на сушку.

Для получения легковесных изделий с кажущейся плотностью <0,4 г/см $^3$  (ультралегковес) в пеномассу вводят максимальное количество пены, а в составе шликера соотношение глины и шамота меняется на обратное, т.е. берут глины 85-90 % и шамота 10-15 %. Глина должна быть высокопластичной. Кроме того, в качестве стабилизатора пены применяют алюмокалиевые квасцы ( $\sim 1$  %). Готовая пеномасса имеет кажущуюся плотность 0,35 г/см $^3$ . Такая пеномасса свободно не течёт, и применять механизированные способы разливки нельзя.

Повышенное содержание глины в пеномассе ультралегковесных изделий вызывает значительные усадочные деформации как при сушке, так и при обжиге. Для предотвращения этого недостатка в пеномассу вводят добавки вспученного мелкозернистого перлитового песка. Перлит — вулканическая горная порода. Химический состав перлита различных месторождений находится в следующих пределах, %:  $SiO_2$  69-75,  $A1_2O_3$  11-16,  $Fe_2O_3$  0,2-3, CaO 0,5-3, CaO 0,5-0,5 (CaC) (CaC) 2,5-8, CaC) 2,5-6,5. Огнеупорность перлита 1400°C. При нагревании до 850-1200 °C перлит размягчается и вспучивается парами воды и газами в объёме от 3 до 15 раз в зависимости от месторождения перлита и крупности сырья.

На огнеупорные заводы поступает вспученный перлитовый порошок следующего зернового состава:

Насыпная масса вспученного перлита составляет 0,07-0,12 г/см<sup>3</sup>, теплопроводность при 24 °C находится в пределах 0,046-0,580 Вт/(м·К).

Технологическая схема производства перлитошамотных изделий приведена ниже:



Кроме шамота, в производстве применяют дистенсиллиманитовый концентрат, технический глинозём марок  $\Gamma 0$  или  $\Gamma 00$  по  $\Gamma OCT$  30559-98, дегидратированную глиняную пыль из электрофильтров.

Варку абиетата натрия проводят в специальной ёмкости при 50-60 °C с последующим упариванием до плотности 1,035-1,050 г/см $^3$ . Готовый раствор хранят в коррозионно-стойкой ёмкости (стальной, эмалированной, полипропиленовой). Отдельно готовят водный раствор мочевиноформальдегидной смолы МФ-17. Плотность раствора должна быть 1,05 г/см $^3$ .

Сухие минеральные компоненты берут в соотношении мас. %: глина 52, шамот 35, перлитовый песок 13. В вертикальной мешалке готовят шликер на основе воды, глины и шамота. Перемешивание шликера ведут в течение 15 мин. Готовый шликер должен иметь плотность 1,38-1,45 г/см<sup>3</sup>.

Пеномассу готовят в двух горизонтальных мешалках, расположенных одна над другой. В верхнюю мешалку подают подготовленные компоненты: раствор смолы МФ-17, абиетат натрия и шликер соответственно в количествах 2,3; 3,2 и 94,5 % и смешивают в течение 3-5 мин. Плотность поризованного шликера составляет 0,5-0,6 г/см $^3$ .

Поризованный шликер самотеком поступает в нижнюю мешалку, в которой он смешивается с перлитовым песком в течение 8-10 мин. После перемешивания получается готовая к разливке пеномасса плотностью 0,52-0,59 г/см³ и влажностью 51-55 %. Пеномассу загружают в металлические формы и направляют на сушку в туннельные сушила до остаточной влажности 1 %. Температура теплоносителя на входе в сушила составляет 140-150 °С. Изделия сушат в течение 56 ч. После сушки сырец вынимают из формы с прочностью 0,12-0,14 Н/мм² и направляют на обжиг в туннельную печь. Изделия обжигают совместно с шамотными огнеупорами в верхних двух-трёх рядах садки при 1220-1260 °С в течение 30 ч (рис. 5.1). После обжига механической обработкой на обрезных станках изделиям придают необходимые форму и размеры и упаковывают в бумагу.

Недостатками применения перлита являются снижение огнеупорности и большая общая усадка. Его устраняют путём введения дистенсиллиманитового концентрата (ПСШЛ-0,4) или технического глинозёма (МПСЛ-0,4) взамен части шамота. Некоторые свойства легковесных изделий с перлитом представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6 Свойства легковесных изделий

	Марка изделия		
	ШЛ-0,4	ПСШЛ-0,4	МПСЛ-0,4
Содержание, %:			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> не менее	54	40	54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> не более	1	1	0,9
Огнеупорность, °С, не ниже	1680	1710	1770
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> , не более	0,4	0,4	0,4
Усадка < 1 % при температуре, °С	1140	1200	1300
Предел прочности при сжатии, H/мм <sup>2</sup> , не менее	1,0	1,2	1,5
Коэффициент теплопроводности при 600°C на горячей стороне, Bт/(м·К), не более	0,19	0,23	0,23

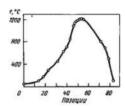


Рис. 5.1 Кривая обжига ультралегковесных изделий в туннельной печи

## 5.3 Производство корундовых легковесных изделий

Корундовые легковесные изделия изготовляют методом литья, а поризацию — способом выгорающих добавок. Такие выгорающие добавки, как уголь, кокс, древесные опилки, лигнин, позволяют получить пористость до 60 %. Для того, чтобы получить корундовые легковесы с объемной массой ниже 1 г/см $^3$ , пористость должна составлять не менее 80 %. Такой поризации можно добиться при использовании в качестве выгорающей добавки фракционированного пенополистирола. При его выгорании образуются сферические поры, зольность полистирола 0,01 %. Полистирол обладает упругими свойствами, поэтому изделия формуют методом вибрации (частота 50  $\Gamma$ ц, амплитуда 0,6 мм, давление пригруза 50 к $\Pi$ а, влажность массы 28 %).

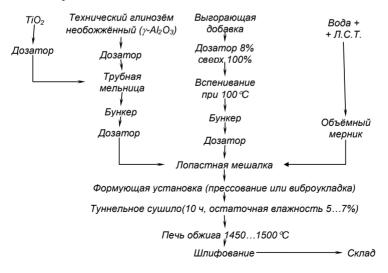
В качестве исходного сырья используют технический глинозём с содержанием 97-98 %  $Al_2O_3$  и электроплавленый корунд различной зернистости. Возможно использование техногенных продуктов: отработанных катализаторов на основе глинозёма; технических пылей из систем аспирации глинозёмного производства, плавки муллитокремнезёмистого волокна и т.п. Технический глинозём размалывают в

трубной мельнице до размера зёрен не более 60 мкм.

Куски мела  $CaCO_3$  подвергают дроблению, измельчению и тонкому помолу с последующим приготовлением мелового молока из водного раствора лигносульфоната и мела. С этой целью сначала готовят водный раствор лигносульфоната плотностью 1,05-1,06 г/см $^3$ , который затем смешивают во второй мешалке с меловым молоком плотностью 1,25-1,30 г/см $^3$ .

Выгорающую добавку вводят в количестве 25-30 % (сверх 100 %), во фракции не крупнее 3 мм. Формовочную массу готовят в горизонтальной мешалке. Сначала в мешалку подают выгорающую добавку, которую увлажняют меловым молоком, а затем технический глинозём. Общее время смешения формовочной массы составляет 12-15 мин. Формовочная масса представляет собой шликер с влажностью 35-45 %.

Формуют изделия литьём в металлические формы. Сушат изделия в формах до остаточной влажности 15 %, затем вынимают и сушат в туннельных сушилах в течение 42-48 ч при максимальной температуре 110-130 °C. Обжигают изделия в туннельной печи при 1480-1550 °C, время обжига 80-100 ч. Обожжённые изделия подвергают необходимой механической обработке до требуемых геометрических форм на резательных станках. Схема производства корундовых легковесных изделий представлена ниже:



Изделия, полученные по приведенной технологии, характеризуются следующими основными свойствами: кажущаяся плотность 0,7-1,4 г/см³; открытая пористость 50-80 %; предел прочности при сжатии 3,8-6,2 МПа; коэффициент теплопроводности при температуре на горячей стороне 1400 °C 0,40–0,70 Вт/(м·К). Свойства корундовых легковесных огнеупоров с введением 9-11 % вспененного полистирола: кажущаяся плотность 0,7-1,0 г/см³; предел прочности при сжатии 6-11 МПа; огнеупорность > 1900 °C; коэффициент теплопроводности при температуре 700 °C 0,6-0,75 Вт/(м·К). Шаровидная форма пор, образующихся после выжигания полистирола, способствует уменьшению концентрации напряжений в межпоровых перегородках при нагружении материала, а следовательно, повышению прочности изделий.

Пеноспособом получают корундовые легковесы плотностью < 1,0 г/см<sup>3</sup>. Недостатками способа являются сложная технология, длительность процесса изготовления (около 72 ч) и высокая энергоёмкость технологического процесса.

Разработана технологическая линия ЛЛИ-1 (линия легковесных изделий) с роторной группой. Формование изделия и удаление влаги из шликера происходят за счет расширения полистирола при его электросушке в закрытых перфорированных формах.

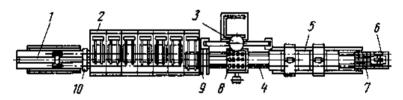


Рис. 5.2. Схема линии ЛЛИ-1: 1 - разливочное устройство; 2 - формующий модуль; 3 - ротор; 4 -конвейер; 5 - сушила; 6 - привод; 7 - поддоны; 8 - блок-форма; 9 -подъёмник; 10 - очиститель

Линия ЛЛИ-1 (рис. 5.2) предназначена для изготовления легковесных огнеупорных изделий размерами 230×114×65 мм путём разливки минерально-полистирольной массы в перфорированные формы, самоуплотнения с отжимом влаги из расширяющегося под действием электрического нагрева полистирола и подсушивания сырца в сушилах.

Предусматриваются два режима работы линии: автоматический и наладочный. Разливка, формование, уплотнение изделий, выталкивание сформованного изделия, сушка, чистка, мойка, смазка

блок-форм осуществляются автоматически. Линия ЛЛИ-1 позволяет в 72 раза сократить цикл формования и сушки сырца легковесных изделий, в 3 раза уменьшить энергозатраты и ликвидировать ручной труд. Краткая техническая характеристика линии приведена ниже:

Производительность, шт/ч	280
Число изделий «на плашке» в блок-форме, шт	28
Масса изделий, кг	1,35
Установленная мощность, кВт	150
Время сушки изделия, ч	0,67
Габаритные размеры линии, мм:	
длина	25700
ширина	3750
высота	2600
Масса, кг	30000

# 5.4. Волокнистые теплоизоляционные огнеупорные материалы

### 5.4.1. Огнеупорная вата и изделия на её основе

## 5.4.1.1 Производство волокон методом раздува

Огнеупорная вата и изделия на её основе отличаются от традиционных легковесных огнеупоров повышенной термостойкостью и меньшим значением коэффициента теплопроводности. Например, коэффициент теплопроводности при 600 °C шамотных легковесов в зависимости от марки огнеупора находится в пределах 0,30-0,70, а изделий на основе волокон – 0,16-0,23  $Bt/(M\cdot K)$ , т.е. в 2 раза ниже.

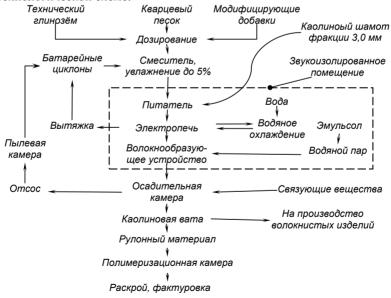
Наибольшее применение в промышленности получили алюмосиликатные волокна и изделия на их основе. Первоначальное производство алюмосиликатных огнеупорных волокон было налажено из каолина  $A1_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , а огнеупорная вата, изготовленная из него, получила название каолиновой. В России огнеупорную вату, по химическому составу близкую к каолиновой, изготовляют из технического глинозёма с содержанием  $A1_2O_3$  99 % и чистого кварцевого песка. Нормальный химический состав каолинового волокна находится в следующих пределах, мас. %:  $A1_2O_3$  43-54;  $SiO_2$  43-54;  $Fe_2O_3$  0,6-1,8;  $TiO_2$  0,3-3,5; CaO 0,1-1,0;  $B_2O_3$  0,08-1,2;  $K_2O$  +  $Na_2O$  0,2-2,0.

Волокнистые материалы подразделяют по длине волокон на длинноволокнистые с непрерывным волокном и с коротким волокном – штапельные. По кристаллическому состоянию волокнистые мате-

риалы подразделяются на стекловидные, кристалловолокнистые («усы») и микростеклокристаллические. Каолиновое волокно относится к штапельным и представляет собой высокотемпературное стекло. Стеклообразное состояние волокон сохраняется при длительной выдержке до температуры 1260 °C, при более высокой температуре происходит расстекловывание, т.е. кристаллизация. При этом волокна теряют гибкость и прочность, но некоторые теплофизические свойства сохраняются.

Введением модифицирующих добавок в количестве 2-5 % (оксидов хрома, циркония, титана и др.) повышают температуру начала кристаллизации. Например, введение оксидов хрома или циркония в каолиновую вату способствует увеличению вязкости стекла, образованию большего количества центров кристаллизации, что задерживает процесс кристаллизации в целом и этим повышает температуру длительного применения каолинового волокна до 1450 °C.

Огнеупорную вату методом раздува алюмосиликатного расплава с помощью газообразного энергоносителя производят по следующей технологической схеме:



Исходным сырьём для производства огнеупорной ваты служит технический глинозём с содержанием  $A1_2O_3$  99 % и кварцевый песок (> 97,5 %  $SiO_2$ ), взятые в соотношении 1:1. Модифицирующие добавки применяют в молотом виде. Смешение шихты производят в смесителе, где с целью уменьшения пыления её увлажняют водой до влажности ~ 5 %. Готовую шихту подают в отделение плавления (рис. 5.3).

Плавление шихты производится в пятиэлектродной руднотермической печи СКБ-6098 (рис. 5.4) или РКЗ-2,5К-И-1. Кожух печи кессонирован, в результате чего на футеровке образуется гарнисаж. Проектная производительность печи до 1,5, фактическая достигает до 2,4-2,6 тыс.т/год. Печь питается от трансформатора трехфазного тока мощностью 2000 кВ·А.

Дуговые электропечи имеют следующие характеристики:

СКБ-6098	РК3-2,5К-И-1
2	2
1000	1500
420-200	214-424
300-500	100-450
1200	1200
3	3
500	650
200	200
700	700
2	3
450	450-550
150	150
50	50
500	500
2000	2600
35-55	60-90
30	40
	2 1000 420-200 300-500 1200 3 500 200 700 2 450 150 500 2000 35-55

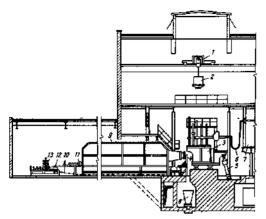


Рис. 5.3. Технологическая схема получения огнеупорного волокна: 1 - кран-балка; 2 - кюбель; 3 - электропечь; 4 - волокнообразующее устройство; 5 - гидропривод наклона печи; 6 - токоподводы; 7 - силовой трансформатор печи; 8 - ёмкость для слива; 9 - камера волокноосаждения; 10- сетчатый конвейер; 11 - прижимной ролик; 12 - ковёр из ваты; 13 - резательное устройство

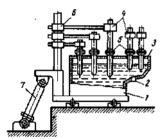


Рис. 5.4. Схема печи СКБ-6098: 1 - водоохлаждаемый, цилиндрический, секционный корпус печи, внутренним диаметром 2000 мм (зона плавления); 2 - выпускное водоохлаждаемое отверстие; 3 - водоохлаждаемый свод; 4 - графитированные электроды (5 шт.), диаметр 150 мм; 5 - уплотнение электродов; 6 - механизм подъёма электродов; 7 - гидропривод наклона печи

Печь СКБ-6098 имеет две зоны. В первой зоне расположены три электрода, здесь происходит плавление шихты при 2000-2200 °C; во второй зоне находятся два электрода, где происходит гомогенизация расплава. Расплав с температурой 1860-1960 °C и вязкостью 1 Па·с выпускается через водоохлаждаемую выпускную втулку с отверстием 7-9 мм и расходом 3,5-4,3 кг/мин. Для обеспечения постоянного расхода расплава печь может наклоняться на 15 ° вперед и на 5 ° в обратную сторону. Струя расплава, вытекая из печи, расщепляется в специальном волокнообразующем устройстве (рис. 5.5) конструкции Всесоюзного научно-исследовательского института стеклопластиков и стекловолокна (ВНИИСПВ) на отдельные штапельные волокна струёй перегретого пара с температурой 180-190 °C, давлением 637-735 кПа и вовлекается этой струёй в камеру волокнообразования. Для улучшения структуры волокна, гладкости поверхности стеклонитей в перегретый пар вводят эмульсол (поверхностно-активное вещество).

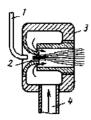


Рис. 5.5. Эжекционное сопло конструкции ВНИИСПВ: 1 - струя расплава; 2 - приёмное отверстие; 3 - сопло; 4 - трубопровол

По ГОСТ 1975-75 эмульсол марки Э-2 (Б) представляет собой смесь, состоящую из масляных асидолов с кислотным числом не более 210 мг КОН на 1 г и масляных щелочных отходов в количестве 7-10 %; едкого натра 0,75-1,00 %; этилового спирта или этиленгликоля до 2 %; масел (индустриальное и его дистилляты с кинематической вязкостью при 50 °C 17-23 c)  $75\pm5\%$ .

В последние годы в качестве ПАВ применяют масла с высокой температурой вспышки типа П-28 (масла для прокатных станов) ГОСТ 12672-77. Удельный расход на 1 т волокна находится в пределах от 10 до 30 кг в зависимости от потерь массы при прокаливании волокнистого материала.

Из волокнообразующего устройства пар выходит со сверхзвуковой скоростью 600-700 м/с, что создает резкий шум. Звуковое давление на рабочей площадке печи составляет 110-120 дБ при максимально допустимой санитарной норме 80 дБ. Поэтому печь с волокнообразующим устройством отделяют от других помещений звуконепроницаемыми стенами, а управление печью полностью автоматизируют.

Потоком воздуха штапельные волокна попадают в камеру осаждения. В камере скорость струи резко падает, и волокна осаждаются на движущийся сетчатый конвейер, который является днищем камеры. Осаждению способствует отсос воздуха вниз сквозь сетку конвейера. Скорость конвейера можно регулировать, что позволяет получать слой ваты требуемой толщины. Выходящий из камеры осаждения пухлый слой, состоящий из массы слабоориентированных волокон и неволокнистых включений («корольки»), получил название каолиновой ваты.

Удельные расходы материалов и энергоресурсов при плавке в печах РКЗ-2,5К-И-1 на получение 1 т ваты: технического глинозёма 0,56 т, кварцевого песка 0,60 т, эмульсола 0,003 т, электродов 0,15-0,20 т, электроэнергии 2200 кВт $\cdot$ ч, воды для охлаждения печи 67 м $^3$ , пара 4,0 т, сжатого воздуха 1,5 м $^3$ .

Физические свойства готового каолинового волокна следующие:

Диаметр волокна, мкм	2-8
Длина, мм	До 250
Плотность, $\Gamma/cm^3$	2,56
Массовая доля неволокнистых включений, %	До 8
Прочность на разрыв, МПа	$1,4.10^{3}$
Прочность на разрыв, МПа Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>	48-200
Температура длительного применения, °С	1260
Температура плавления, °С	1760
Твердость по Моосу	6

Если слой каолиновой ваты на выходе из камеры уплотняется валками до требуемой объёмной плотности, а бока ковра обрезаются специальным механизмом, то такой продукт называют рулонным материалом, который свертывают в рулон определённой массы, упаковывают (обвёртывают) его бумагой и отправляют на склад готовой продукции.

## 5.4.1.2 Производство волокон центробежным методом

Штапельные алюмосиликатные волокна получают также центробежным методом. Для получения длинных волокон этим методом применяют центрифуги, состоящие из нескольких (двух-, трёх-, четырёх-) вращающихся валков, центробежная сила вращения которых превращает струю расплава в тонкие волокна (рис. 5.6).

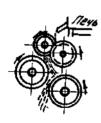


Рис. 5.6 Схема центробежного метода получения волокон

Принципиальная схема производства волокна приведена на рис. 5.7. Сырьём для производства алюмосиликатного волокна являются:

- глинозём металлургический ГОСТ 30558-98 с содержанием  $Al_2O_3$  не менее 98 мас. % и суммой примесей ( $Fe_2O_3 + R_2O$ ) не более 1,0 мас. %; дисперсность глинозёма должна быть не более 0,1 мм;
- кварцевый песок ГОСТ 22551-77 или ГОСТ 2138-91, либо аналогичный продукт (песок, кварцит, жильный кварц) с содержанием

 $SiO_2$  не менее 98 мас. % и суммой примесей  $Fe_2O_3 + R_2O$ ) не более 1,0 мас. %; размер зёрен песка не должен превыщать 0,5 мм;

- вспомогательные материалы для приготовления водного раствора поверхностно-активных веществ (ПАВ) типа лубрикант, содержащий ацетатную группу. Например замасливатель DURON NV12 производства Германии, либо его отечественные аналоги.

Влажность исходных сырьевых компонентов должна быть не более 1 %. Глинозём и кварцевый песок дозируются в соотношении 45 : 55 соответственно, весовыми дозаторами с погрешностью измерения в пределах не более  $\pm (0.05\text{-}1.00)$  % от массы взвештваемого материала.



Рис. 5.7 Принципиальная схема получения алюмосиликатного волокна центробежным методом

Смешение шихты осуществляется на мешалках роторного типа в течение 1,5-2,0 мин со скоростью вращения вала лопасти 75-100 об/мин. Готовая шихта непрерывно и равномерно подаётся в электропечь типа 8cC3250 FECL-GA-1051 на поверхность ванны порциями

по 6,5-7,5 кг и должна быть строго увязана с производительностью печи. Печное пространство заполняется по объёму в пределах 85-90 %.

Общая электрическая мощность печного агрегата, затрачиваемая на плавление, шихты и поддержание стабильной темпераутры выпуска расплава при производительности по волокну в пределах 400-450 кг/ч составляет 450-500 кВт. При данной производительности по волокну рекомендуется использовать печи с диаметром ванны 3,0-3,25 м и высотой 800-900 мм. Днище печи имеет коническую форму высотой 800 мм, заканчивающуюся выпускным устройством.

В ванну электропечи погружены три Г-образных водоохлаждаемых молибденовых электродов диаметром до 100 мм и длиной до 500 мм, которые всегда должны быть погружены в расплав для предотвращения окисления молибденовой части электродов. Электроды закреплены под определённым углом к горизонтальной плоскости на корпусе печи в специальном устройстве, позволяющем дистанционно или в ручную изменять положение электродов (диаметр распада и глубину погружения при смене режима работы печи или состава плавильной шихты).

В нижней центральной части корпуса печи расположено электроизолированное от её металлоконструкций выпускное устройство, представляющее собой водоохлаждаемый кессон. Верхняя часть изготавливается из молибдена. Молибденовая втулка, через которую происходит выпуск расплава, имеет диаметр 10-11 мм.

Для исключения колебания количества выпускаемого расплава из электропечи в процессе работы из-за постепенного окисления молибдена, в печи установлена регулирующая молибденовая «игла», которая позволяет корректировать производительность печи.

Для исключения реакции окисления молибденовой втулки на границе с расплавом создаётся нейтральная среда с помощью газообразного азота чистотой 99,999 % с общим расход 2,0 м³/ч при давлении 0,175 МПа, что позволяет увеличить сроки эксплуатации втулки до 1,5-2,0 месяцев и снизить технологические простои. Азот получают с помощью установки ПРОВИТА-N-400, работающей на принципе разделения газовых смесей с помощью адсорбентов.

Выходящая из печи струя расплава попадает на верхний валок центробежной установки, который вращается на встречу среднего валка, а тот, соответственно, на встречу нижнего, вследвтвие чего струя расплава расщепляется на множество тонких струек и, затем, отдельных капель, которые, разлетаясь и охлаждаясь, вытягиваются в

волокна. Наряду с волокнами образуются неволокнистые включения «корольки», имеющие, как правило, сфероидальную форму и размер менее 0,5 мм. Причиной образования неволокнистых включений является не полностью завершённый процесс волокнообразования из капли, связанный с постоянным изменением физико-химических свойств расплава при его выпуске из печи и/или траекторией движения и скоростью охлаждения капли. Неволокнистые включения за счёт большей плотности оседают в начале камеры волокноосаждения и возвращаются на плавку.

При диаметре 200-250 мм скорость вращения валков находится в пределах 8 000—13 000 об/мин; верхний валок вращается с более низкой скоростью, чем ниже расположенные. Струя расплава должна ударяться в определённую точку верхнего валка, положение которой определяется составом расплава и его свойствами. Расстояние от молибденовой втулки выпускного отверстия до поверхности верхнего валка должно составлять 900—950 мм.

С внешней стороны каждого валка смонтрованы обечайки с установленной в них системой сопел для создания направленного воздушного потока для охлаждения и направления волокон от центробежной установки в камеру осаждения. Расход воздуха, подаваемого на центробежную установку, составляет 2-3 м<sup>3</sup>/мин при давлении не более 0,7-0,8 бар.

Для облегчения настройки и обслуживания центробежная установка смонтирована на станине, имеющей два гидравлических механизма, обеспечивающих регулировку положения в двух плолскостях, чтобы обеспечить точную настройку положения валков относительно струи расплава.

Расход поверхностно — активного вещества (лубриканта), подаваемого на валки центробежной установки, подбирается из учёта производительности печи и центробежной установки по волокну и составляет 72-75 л/ч. Аэробное облако ПАВ, осаждаясь на каплях расплава, способствует волокнообразованию и получению более длинных волокон с повышенной гибкостью. В дальнейшем лубрикант, попадая в печь отжига, выгорает при температуре порядка 600-650 °С.

Существует ряд правил, которые спосбствуют процессу волокнообразования из расплава:

- оптимальное положение места соприкосновения струи расплава с поверхностью верхнего валка центробежной установки;
  - рациональная скорость вращения валков, так как чем меньше

скорость вращения, тем толще диаметр и выше плотность получаемых волокон:

- соответствующая вязкость расплава;
- оптимальные напрвление и скорость воздушного потока при формировании волокон.

Образовавшиеся волокна потоком воздуха направляются в камеру волокноосаждения и оседают в виде полотна на сетчатый конвейер шириной 1220 м. Длина камеры осаждения составляет 7500-8000 мм, а её высота равна 3300-3500 мм. Толщина формироумого полотна алюмосиликатной ваты должна составлять 100-120 мм при скорости движения сетчатого конвейера 1,5-2,0 м/мин.

Формирование заданной структуры и геометрических размеров слоя полотна регулируется созданием необходимого уровня разряжения внутри камеры осаждения и обеспечивается вытяжными вентиляторами. Разряжение в камере осаждения над и под сетчатым конвейером составляет 100-150 Па и 295-490 Па соответственно.

Для повышения предела прочности готовой продукции используется иглопробивная машина (ИГПМ), в которой пробивка волокнистого полотна происходит как снизу, так и сверху. ИГПМ обеспеспечивает уплотнение и фиксирование в сжатом состоянии волокон, за счёт переориентирования части волокон из продольного положения в поперечное. Толщина сжатого полотна составляет от 40 до 80 мм. В зависимости от требуемой толщины и/или плотности готовой продукции в ИГПМ устанавливается от 1400 до 2000 игл, расстояние между которыми равно 5-7 мм. После процесса иглопробивки в непрерывном потоке, материал подвергается обрезке кромок для придания необходимых геометрических размеров и постоянной ширины. Обрез измельчается и используется как вторичное сырьё в производстве волокнистых изделий или армирующих материалов.

Одним из контролируемых показателей качества продукции на этом этапе является потеря массы при прокаливании, обусловленная содержанием органических ПАВ (лубриканта), которые необходимы для процесса волокнообразования, а так же для нормальной работы ИГПМ за счёт снижения коэффициента трения игл о влокна.

Термообработка волокнистого уплотнённого волокна необходима для удаления ПАВ и снятия остаточных внутренних напряжений в стеклообразных волокнах, что повышает их прочность. Термообработку производят в роликовой печи с газовым отоплением. Печь имеет 7 секций. Температура рабочей зоны находится в пределах 650-700 °C.

Выходящий из роликовой печи материал имеет высокую температуру и, в силу своих теплоизоляционных свойств, медленно охлаждается. Поэтому теплоизоляционные материалы принудительно охлаждают на специальном столе, и затем упаковываются.

Схема участка по производству волокна центробежным методом представлена на рис. 5.8.

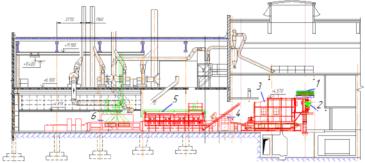
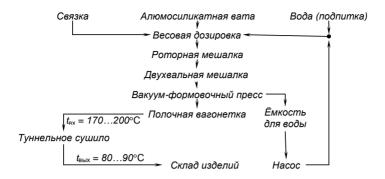


Рис. 5.8. Техническая схема участка производства волокна центробежным методом. 1 – электропечь, 2 – центробежные валки, 3 0 камера осаждения, 4 - иглопробивная машина, 5 – печь термообработки, 6 – упаковочная установка

### 5.4.1.3. Производство изделий из волокон

Для производства изделий применяют различные связующие вещества. На качество изделий влияет способ введения связующего в волокнистую массу. В зависимости от вида и назначения изделий в промышленности применяют следующие способы: а) диспергирование связующего в камере волокноосаждения; б) пролив ковра из ваты с последующим отжимом и вакуумированием; в) механическое перемешивание гидромасс в смесителях; г) просасывание паров связующего через ковер ваты. Из каолиновой ваты изготовляют различные изделия, из числа которых наибольшее применение получили плиты, производствокоторых осуществляют гидроспособом по схеме:



Для производства плит применяют каолиновую вату и связки, в качестве которых используют: поливинилацетатную дисперсию (ПВАД) по ГОСТ 18992-80, карбамидные смолы (МФ-17, УКС-11), универсальный клей «Бустилат», латексы, кремнезоль, глину, бентонит и другие органические и неорганические материалы. При выборе связующего учитывают его адгезионную и когезионную способность, нетоксичность, недефицитность и стоимость.

В роторную мешалку (частота вращения вала 45 мин<sup>-1</sup>) вводят связку и необходимое количество ваты, так, чтобы концентрация связки (по сухому остатку) составляла 1,25 %. Примерные составы шихт с использованием органических связующих приведены ниже (по сухому остатку), мас. %:

Шихта	A	Б	В
Высокоглинозёмистая вата	95-97	95-97	95-97
Поливинилацетатная дисперсия	3-5	1-2	-
Карбамидная смола МФ-17 или УКС-11	-	2-3	-
Универсальный клей «Бустилат»	_	_	3-5

Общая влажность массы составляет 90-92 % при плотности 1,05-1,15 г/см<sup>3</sup>. Такая гидромасса содержит 8-10 % каолиновой ваты. Готовая гидромасса поступает в раздаточный смеситель, из которого затем по массопроводу подается в форму вакуум-пресса.

Формуют изделия путём обезвоживания массы вакуумированием через отверстия в сетчатом поддоне с одновременной подпрессовкой под давлением 0,3-0,4 МПа. Дырчатые поддоны с отверстиями 10-12 мм обтянуты сеткой с размером ячейки 1 мм в свету. Разряжение в системе перед вакуумированием должно быть не менее 0,05 МПа. Время формования составляет 2-3 мин, а влажность отформованных

изделий — 40-45 %. После формования изделия выталкиваются из пресс-формы на уровень верхней кромки стола, снимаются вакуум-присоской, укладываются на сушильные поддоны, предварительно смазанные минеральным маслом. Вагонетки с поддонами направляются на сушку в туннельные сушила.

Сушка изделий производится горячим воздухом с температурой на входе в сушила 170-180 °С. Сушку изделия на связке ПВАД, «Бустилат» и аналогичных производят при температуре не выше 140 °С. Влажность изделий после сушки не превышает 1 %, время сушки — 30-36 ч. Полимеризация связующего, происходящее при сушке, повышает механическую прочность изделий. Кажущаяся плотность изделий на органическом связующем находится в пределах 0,28-0,32 г/см<sup>3</sup>. Картон и бумагу получают также гидроспособом.

Температура длительной эксплуатации алюмосиликатных волокнистых материалов с содержанием  $\sim 50~\%$   $Al_2O_3$  не превышает 1260 °C. Повышение температуры вызывает кристаллизацию волокна и усадку изделий. На рис. 5.9 показана зависимость линейной усадки матов с различным соотношением  $Al_2O_3$ : SiO2 в волокне, из которого следует, что с ростом содержания  $Al_2O_3$  усадка волокнистых материалов при высоких температурах резко снижается. Волокнистые материалы с температурой службы > 1500~°C получают из водных растворов тугоплавких оксидов. При этом получают не стекловидные, а поликристаллические волокна, состоящие из микрокристалликов оксидов размерами 5-50 нм, равномерно распределённых в аморфной матрице.

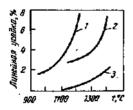


Рис. 5.9. Зависимость линейной усадки матов с различным соотношением  $Al_2O_3$ :  $SiO_2$  в волокне от температуры нагрева: 1-1,0; 2-1,5; 3-19,0

Для производства поликристаллических волокон оксида алюминия применяют оксихлорид алюминия AlOCl двух составов — низкоскновный и высокоосновный (по ТУ 6-01-323-85), содержащие  $A1_2O_3$  17-20 и > 20 % соответственно и имеющие плотность 1,26-1,35 и 1,3-1,4 г/см<sup>3</sup>. Атомное соотношение Al : Cl в пределах 1,0-1,3 и 1,8-2,1 соот-

ветственно для низко- и высокоосновного оксихлорида алюминия.

Кроме этого, используют кремнезоль (по ТУ 48-1919-02-86) с содержанием  $SiO_2$  в пределах 3,5-4,5 %; поливиниловый спирт ГОСТ 10779-97 марки 18/11 и дистиллированную воду.

Технологический процесс производства поликристаллических волокон складывается из следующих основных операций: приготовление прядильного раствора; формирование и сбор волокна; сушка волокон; обжиг волокна; упаковка и транспортирование. Основная трудность заключается в приготовлении требуемого качества прядильного раствора на основе исходных материалов. Вязкость готового раствора должна быть в пределах 30-55 с по вискозиметру ВПЖ-2 (время истечения через капилляр диаметром 4,66 мм пробы раствора).

Формируют волокна горизонтальным фильерно-дутьевым способом, сущность которого заключается в том, что на струю прядильного раствора, вытекающего из тонкого капилляра, воздействуют струей воздуха с температурой 120-130 °С. Струя воздуха направлена на струю раствора под углом 15-20 ° к горизонтали. Она расщепляет струю прядильного раствора на мельчайшие частицы, капли и струйки, которые затем вытягиваются в волокна, и частично остаются, переходя в неволокнистые включения. Волокна осаждаются в камере на сетчатом конвейере, а затем укладываются в сушильный шкаф. Обжиг волокна осуществляется в камерных печах при 1100-1200 °С. Готовые поликристаллические волокна содержат не менее 92 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и не более 8 % SiO<sub>2</sub>; плотность волокон 3,56 г/см<sup>3</sup>, средний диаметр волокон не более 8 мкм.

# 5.4.2. Эффективность применения теплоизоляционных материалов

Футеровки из керамических волокон всё больше применяются в различных печах промышленности. Футеровка из волокнистых огнеупоров снижает потери тепла через стенки на 10-11 и 35-45 % соответственно в печах непрерывного и периодического действия и массу печи в 9-12 раз. При этом повышается производительность печей за счёт увеличения объёма печного пространства и сокращения общего цикла тепловой обработки. Например, использование волокнистой футеровки в электропечах сопротивления увеличивает срок их службы в 4 раза, при этом стабилизируются тепловые режимы обработки выпускаемой продукции, что обеспечивает улучшение их качества.

Существенным фактором является так же снижение теплоёмкости футеровки, при использовании волокнистых или теплоизоляционных материалов и увеличение скорости разогрева / охлаждения футеровки, что так же позволяет экономить энергоносители и оперативно управлять процессом производства. Снижение расхода топливо-энергетических ресурсов на 1 % обходится в 2-3 раза дешевле, чем добыча эквивалентного количества топлива.

## Глава 6. МАТЕРИАЛЫ ВЫСШЕЙ ОГНЕУПОРНОСТИ

# 6.1. Разновидности материалов высшей огнеупорности

Под материалами высшей огнеупорности подразумевают изделия, изготовленные из чистых оксидов и бескислородных соединений (боридов, карбидов, нитридов и др.). Среди исходных материалов высшей огнеупорности большое значение имеют чистые высокоогнеупорные оксиды:  $A1_2O_3$ , BeO, MgO, CaO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>,  $Y_2O_3$ , UO<sub>2</sub> и др. Свойства некоторых оксидов приведены ниже:

Оксид	$A1_2O_3$	CaO	MgO	BeO	$ZrO_2$
Температура плавления, °С	2050	2600	2800	2520	2800
Плотность оксидов, г/см <sup>3</sup>	3,97	3,37	3,65	3,03	6,27
Температурный коэффициент					
линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ , 1/°C	8,5	13,8	13,8	10,8	11,6

Из оксидной керамики, обладающей высокой прочностью и твёрдостью, изготовляют различные виды пирокерамических изделий (чехлы, тигли, бусы и др.), детали для высокотемпературных установок и многие другие изделия, широко применяемые в экономике.

Бескислородные соединения обладают рядом ценных свойств — высокой температурой плавления, твёрдостью, химической инертностью (табл. 6.1). Большинство бескислородных соединений из-за высокой твёрдости и прочности используются для изготовления твёрдых сплавов, керметов, конструкционных материалов.

Трудности в использовании этих материалов связаны с необходимостью применения их в состоянии высокой степени чистоты и дисперсности. Технология получения изделий из чистых материалов принципиально отличается от производства рассмотренных огнеупорных материалов. В природе нет сырья, удовлетворяющего требованиям производства изделий этой группы, поэтому его получают химическим путём по сложным технологическим схемам.

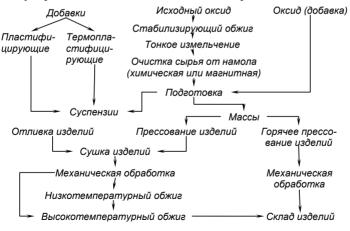
Таблица 6.1. Некоторые физические свойства некислородных соединений

Соеди-	Плот-	Темпера-	Предел проч-	Теплопровод-	ТКЛР
нения	ность,	тура плав-	ности при	ность при 20	(при 20-1000
	$\Gamma/\text{cm}^3$	ления, °С	сжатии, МПа	°C, Bt/(м×K)	°C) ×10 <sup>-6</sup> , °C <sup>-1</sup>
ZrC	6,9	3530	840	116,3	6,63
ZrN	6,97	2980	1300	57,0	7,24
$ZrB_2$	5,8	3040	1580	67,5	6,88
$B_4C$	2,52	2350	1800	33,7	4,5
SiC	3,22	2200	1800	27,9	5,68
BN	2,30	3000	240-320	41,8	7,51
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,20	1900	-	47,7	2,75
AlN	3,05	2200	-	83,7	4,8

В производстве изделий из чистых оксидных и бескислородных материалов весьма часто применяют различные добавки, улучшающие технические свойства изделий и способствующие упростить технологию их изготовления. Например, при производстве корундовой керамики в состав шихты вводят 0,25 % MgO для ограничения роста зёрен корунда в обжиге и получении плотных и вакуум-плотных изделий.

#### 6.2. Производство некоторых видов изделий

Принципиальная технологическая схема производства высокоогнеупорных изделий из чистых оксидов приведена ниже:



Большинство исходных сырьевых оксидных материалов под-

вергают стабилизирующему обжигу, так как в тонкодисперсном состоянии они дают в обжиге большую усадку. Стабилизирующий обжиг необходим также и для перевода оксидов в более устойчивые стабильные модификации при высоких температурах. Так, технический глинозём, состоящий в основном из  $\gamma$ -A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обжигом при 1450-1550 °C переводят в  $\alpha$ -A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; диоксид циркония ZrO<sub>2</sub> путем стабилизирующего обжига или плавкой переводят из моноклинной модификации в кубическую, вводя при этом в качестве стабилизатора оксиды CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. в количестве от 10 до 15 % (мол.).

Материалы, подвергшиеся стабилизирующему обжигу, в дальнейшем тонко измельчаются до размера зёрен не крупнее 40 мкм. Для каждого материала верхний размер крупности зёрен и соотношение отдельных фракций устанавливают опытным путём. Тонкий помол материала производят в вибрационных, реже – в шаровых мельницах, по сухому способу или в жидкостях (вода, спирты, нефтепродукты). Для облегчения помола при измельчении вводят поверхностно-активные вещества (олеиновую или стеариновую кислоту, кремнийорганические жидкости и др.) в небольшом количестве (0,2-0,8 %), снижающие твёрдость измельчаемого материала, предотвращающие его слипание и способствующие разжижению шликера. Оксиды, не реагирующие с водой, например Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> и другие, можно измельчать в водной среде. Для других оксидов, реагирующих с водой (CaO, MgO), при помоле используют различные органические жидкости.

При помоле высокоабразивных оксидов наблюдается «намол» материала от стенок мельницы и шаров. Если продукты намола превышают допустимое в данных условиях загрязнение, то размолотый материал очищают от намола или применяют помольные агрегаты, футеровка и шары которых не дают намола или же изготовленные из измельчаемого материала.

Высокоогнеупорные изделия из чистых оксидов и бескислородных соединений изготовляют различными способами: литьём из водных и органических суспензий в гипсовые или иные пористые формы, горячим литьём термопластичных шликеров под давлением, полусухим прессованием на обычных и изостатических прессах, протяжкой (экструзией), горячим прессованием и другими способами. Выбор способа производства изготовления изделия определяется формой и габаритами изделий, реже — особенностями природы материала и его поведения при обжиге.

Литьё водных суспензий в пористые формы. Сущность этого способа состоит в том, что пористые стенки формы, чаще всего гипсовой, отсасывая воду, набирают слой твёрдой фазы, находящейся в шликере. Этим способом изготавливают преимущественно полые изделия (цилиндры, трубки, колбы и т.д.).

Шликеры должны обладать рядом литейных свойств: устойчивостью против расслоения, возможно малой вязкостью при максимальном содержании твёрдого оксида в шликере, не загустевать в течение длительного времени, обеспечивать необходимую скорость набора массы. Это достигается за счёт высокой дисперсности твёрдой фазы, определённым соотношением твёрдой и жилкой фаз, введением различных разжижающих добавок для стабилизации шликера и регулирования величины рН. Лучшими литейными свойствами обладают кислые шликеры с величиной рН < 7. Они обеспечивают большую плотность отливок, а в связи с этим меньшую усадку их в обжиге. Кислые шликеры по сравнению со щелочными, у которых рН > 7, характеризуются меньшей скоростью набора массы. Недостатком кислых шликеров является быстрый износ гипсовых форм. Установлены следующие интервалы рН шликеров, при которых из них представляется возможным отливать изделия: для A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-4,5 и 12-14; для ZrO<sub>2</sub> 1,2-2,5 и 7,5-9; для BeO 4,5-5. В каждом конкретном случае оптимальный интервал рН уточняют экспериментально. Достоинствами способа литья из водных шликеров являются его простота и высокая плотность получаемых отливок, недостатками - низкая производительность труда, трудность получения изделий с точными размерами, низкая механическая прочность сырца и др.

Горячее литье термопластичных шликеров заключается в том, что разогретый шликер на термопластичной связке заливают под давлением воздуха (0,3-0,4 МПа) в металлические формы, внутренняя полость которых соответствует форме и размерам отливки. После охлаждения формы вследствие отвердевания связки полуфабрикат извлекают из формы (рис. 6.1).

Шликер в этом случае готовят из тонкодисперсного керамического порошка (оксида) и термопластичной связки, состоящей в основном из парафина с небольшим количеством воска и олеиновой кислоты. Подготовку ведут в обогреваемых мешалках. Температура нагрева шликера составляет 57-87 °С, а количество вводимой связки находится в пределах 10-16 %. В процессе подготовки шликер вакуумируют для удаления из шликера пузырьков воздуха.

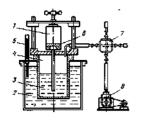


Рис. 6.1. Схема установки для литья термопластичных шликеров: 1 - форма; 2 - термостат; 3 - шликер; 4 - бачок; 5 - контактный термометр; 6 - прижимное устройство; 7 - редуктор; 8 - вакуумный насос

Изделия изготавливают в специальных литейных аппаратах и машинах. В массовом производстве используют промышленные установки типа ЛПГ-1 (периодического действия для литья сложных изделий), полуавтомат ЛПГ-55 (для литья небольших серий) и автомат ЛАП. Процесс литья состоит из нескольких стадий: заполнения формы шликером, отвердевания шликера при охлаждении формы и выемки отлитого изделия. Достоинством этого способа является возможность изготовления изделий различных форм с высокой точностью размеров и хорошей поверхностью, основные недостатки — малая его производительность и необходимость выжигания термопластичной связки.

Для предотвращения деформации отлитых изделий из термопластичных суспензий при термообработке их помещают в специальные керамические капсели и обжигают в засыпке из порошка глинозёма или того же материала. При постепенном нагревании засыпка, словно фитиль, отсасывает парафин из изделия. Чтобы не произошло припекания засыпки к изделию, термообработку проводят в два этапа: низкотемпературный (утильный) обжиг — для удаления и выжигания термопластичной связки, и высокотемпературный обжиг — спекание изделий. После низкотемпературного обжига изделия извлекают и очищают от засыпки. Литьё термопластичных шликеров (как и нетермопластичных) имеет ряд разновидностей: сливное, центробежное, намораживанием и др.

Полусухое прессование осуществляют на механических, гидравлических и изостатических прессах. Наилучшие результаты показывает изостатическое прессование, обеспечивающее равноплотность прессовок и их высокую плотность. Это достигается путём приложения высокого давления через эластичную резиновую форму, сжимаемую под давлением жидкости равномерно во всех направлениях. Данный способ особенно эффективен при изготовлении крупногабаритных изделий.

Давление прессования определяется видом керамического по-

рошка, его свойствами и требованиями к плотности изделий. Для повышения плотности прессовок, особенно при изостатическом прессовании, применяют вакуумирование и вибрирование заполненных массой форм.

При прессовании изделий сложной формы большое влияние на плотность оказывает распределение давления. Неоднородность плотности сырца при обжиге приводит к появлению искривлений, короблению и трещинам. Поэтому конструкция пресс-формы для прессования сложных изделий имеет большое значение и должна быть такой, чтобы масса в форме подвергалась преимущественно обжатию, а перемещение массы было бы минимальным. Давление прессования обычно составляет 50-100 МПа. Форму изготовляют из инструментальной стали с последующей термообработкой. Выходные концы матрицы должны иметь технологическую конусность.

На рис. 6.2 приведена схема двустороннего прессования тигля. Прессование дна тигля осуществляется пуансоном, а подпрессовывание стенок – кольцевым пуансоном, скользящим по центральному пуансону.

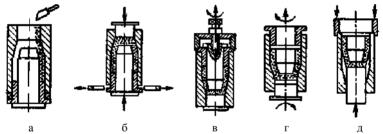


Рис. 6.2. Схема прессования тигля: а - засыпка порошка в пресс-форму; б - прессование тигля; в - извлечение центрального пуансона; г - извлечение кольцевого и нижнего пуансонов; д - выталкивание тигля из формы

Центральный пуансон формирует внутреннюю полость тигля. Он извлекается из тигля после прессования с помощью винтового вытяжного устройства через кольцевой пуансон, чем достигается сохранность кромок тигля от скалывания. Двустороннее прессование осуществляется с помощью полуколец, которые удаляются на втором этапе прессования. Спрессованный тигель выталкивается из формы в приёмное кольцо.

Способ протяжки или экструзии широко применяется в кера-

мической промышленности при изготовлении изделий из глиносодержащих пластичных масс. Он ограниченно используется, если массы непластичны (чистые оксиды и бескислородные материалы). Для получения пластичной массы из оксидных и бескислородных материалов используют различные пластификаторы (поливиниловый спирт, метилцеллюлозу, полиакриламид и т.п.). Учитывая низкую пластичность таких масс, её подвергают тщательной обработке путём многократного пропускания массы через ленточные вакуум-прессы.

Для протяжки применяют шнековые и поршневые прессы, причём первые дают более высокое качество изделий и требуют связки в пределах 20-24 %. Давление, развиваемое прессом, должно быть не менее 500 кг/м $^2$ . Этим способом чаще всего изготовляют трубки. Мундштуки для прессов изготовляют из закаленной стали, а для трубок диаметром < 1 мм рекомендуют использовать мундштуки из искусственного корунда.

Метод экструзии из термопластичных масс принципиально не отличается от метода выдавливания на органических связках. Отличие заключается в том, что процесс выдавливания необходимо проводить при повышенных температурах (35-65 °C), для чего камера и мундштук должны иметь электрический или водяной обогрев. Количество вводимого термопластификатора зависит от свойств порошка, фракционного состава, дисперсности и др.

Термообработку изделий производят при низких и высоких температурах. Первый (утильный) обжиг производится при 1100-1300 °С и предназначен для удаления органической связки из полуфабриката и придания ему необходимой прочности для последующих операций по транспортировке, механической обработке и загрузке изделий для окончательного обжига в печь. Этот обжиг проводят как в электрических, так и в пламенных печах. Изделия, полученные из термопластифицированного материала, обжигают в капселях в засыпке из порошкообразного глинозёма.

Длительность и режим обжига определяют опытным путём. Обжиг до полного спекания (высокотемпературный обжиг) проводят в печах, обеспечивающих получение температуры в пределах 1750-2000 °С. Для этого применяют вакуумные электрические или печи со специальными газовыми средами. Режимы обжигов весьма разнообразны и зависят от ряда факторов: температуры плавления материала, метода формования, размеров изделия, усадки массы и т.п. Время выдержки при максимальных температурах колеблется от нескольких минут до

нескольких часов. Скорость подъёма температуры при обжиге зависит от габаритов обжигаемых изделий и усадки массы и обычно составляет 25-500 °C/ч.

Температуру спекания  $t_{\text{спек}}$  изделий из чистых высокоогнеупорных оксидов определяют по формуле Таммана как функцию температуры плавления данного оксида  $t_{\text{пл}}$ :  $t_{\text{спек}} \approx 0.8t_{\text{пл}}$ . Например, если оксиды  $A1_2O_3$ , MgO и BeO имеют  $t_{\text{пл}}$  соответственно 2050, 2800 и 2600 °C, то  $t_{\text{спек}}$  для них составляет 1640, 2240 и 2080 °C. Для снижения  $t_{\text{спек}}$  до температур промышленных печей применяют различные спекающие добавки, вводимые в небольшом количестве (0,5-3 %).

Разработанные в настоящее время высокотемпературные печи непрерывного действия (туннельные) являются наиболее совершенными агрегатами для обжига изделий из оксидной керамики.

Механическую обработку применяют для достижения требуемой точности размеров и качества поверхности изделий, так как получить керамические изделия с высоким классом точности размеров практически невозможно из-за значительной усадки сырца в обжиге. Механическую обработку керамических изделий производят на станках с использованием алмазного инструмента и при интенсивном охлаждении.

Производство изделий из  $A1_2O_3$  сводится к помолу технического глинозёма после его предварительного обжига при 1400-1600 °C. Помол осуществляют в стальных мельницах с последующей отмывкой намолотого железа или в других мельницах (фарфоровых, футерованных корундом и т.п.). Изделия формуют способом шликерного или термопластичного литья, протяжкой, полусухим или изостатическим прессованием. При литье в гипсовые формы для получения плотных изделий рН шликера должно быть 3. Изделия из  $A1_2O_3$  обжигают при 1700-1800°C. Для понижения температуры обжига в оксид алюминия вводят добавки:  $TiO_2$  (0,5-1,5 %), MgO (0,25 %), MnO +  $TiO_2$  (3-4 %) и др. Плотность обожженных изделий составляет 3,70-3,85 г/см³ при нулевой открытой пористости.

При производстве изделий из MgO применяют плавленую MgO или полученную разложением различных соединений магния. Содержание примесей не должно быть >0.5%. Если требуется меньшая усадка в обжиге, то применяют плавленую MgO. Измельчение MgO производят в шаровых мельницах (железных, фарфоровых и др.). При помоле не следует применять воду в качестве диспергирующей среды из-за образования гидрата оксида магния.

Формование осуществляют всеми известными методами. При полусухом прессовании хорошей связкой является 2 %-ный раствор  ${\rm MgC1}_2$  в воде. Давление прессования до 100 МПа. Так,. MgO, предварительно обожжённая при 1700 °C и измельченная до размера зёрен < 10 мкм, спекается при 1900-2000 °C до плотности 3,54 г/см³ и открытой пористости 4-5 %. MgO очень чувствительна к температуре предварительного обжига и окончательному спеканию, если содержит примесей 0,5-0,7 %.

Производство изделий из  $ZrO_2$ . Для производства изделий применяют стабилизированную  $ZrO_2$ . Полную стабилизацию проводят путём обжига при 1700 °C исходного сырья с введением 1,5 % (мол.) CaO, MgO или  $Y_2O_3$  до образования диоксида циркония в кубической модификации. Из стабилизированной  $ZrO_2$  изготовляют изделия обычными методами керамической технологии. Спекание изделий производят при 1700-2000 °C.

Производство изделий из безкислородных соединений по технологической схеме аналогично производству из чистых оксидов. Основными методами изготовления изделий из порошков бескислородных тугоплавких соединений являются: прессование заготовок с последующим спеканием, горячее прессование и реакционное спекание. Чаще применяют последние методы изготовления, так как изделия из бескислородных материалов трудно спекаются и требуют высоких температур обжига. Поэтому для изготовления плотных изделий приемлемым является горячее прессование, которое обычно осуществляют в графитовых формах при давлениях 30-100 МПа и температурах до 1800-1900 °С (рис. 6.3). Этим методом получают изделия из нитрида алюминия A1N, нитрида бора BN, нитрида кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, карбида кремния SiC и др.

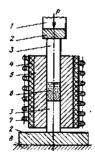


Рис. 6.3. Схема установки для горячего прессования:

1 — шток пресса; 2 — огнеупорная прокладка (изолятор); 3 — верхний и нижний пуансоны; 4 — тепло- и электроизоляционный экран; 5 — графитовая матрица; 6 — образец; 7 — высокочастотный индуктор; 8 — стол пресса

Для получения деталей, имеющих точные размеры и высокую чистоту поверхности, применяют механическую обработку изделий абразивными материалами (в виде порошка или изделий).

Основная трудность обработки (резание, шлифование, сверление отверстий и т.п.) обусловлена высокой твёрдостью материала, его хрупкостью и чувствительностью к резким перепадам температур.

В последние годы в отечественной промышленности налажен выпуск синтетических алмазов, на основе которых создан широкий ассортимент шлифовального и режущего инструмента, в которых концентрация алмаза в алмазоносном слое колеблется от 50 до 100 %. Для обработки изделий используют обычные металлообрабатывающие станки: токарно-винторезные, токарно-карусельные, шлифовально-карусельные, расточные, кругло-, плоско- и универсально-шлифовальные. Крепление детали в станке производится при помощи специальной технологической оснастки, обеспечивающей прочное и безопасное положение детали в работе.

В процессе обработки в зоне резания и шлифования в зависимости от режимов резания, марки алмаза, его зернистости и концентрации возникает высокая температура. Для удлинения срока службы абразивного инструмента и получения качественной обработки поверхности керамической детали применяют эффективное охлаждение. Обычно для охлаждения применяется 2-5 %-ный водный раствор кальцинированной соды, который подается со скоростью 20 л/мин. Применяют и другие водные растворы.

# Глава 7. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

#### 7.1. Понятия и определения

В понятие окружающая среда входят следующие её основные составляющие: воздушная, водная, климатическая и акустическая среда, животный и растительный мир, почва, недра. Наиболее уязвимыми являются воздушная и водная среды. Их загрязнение наносит также существенный вред природе.

В процессе хозяйственной деятельности человека воздушная и водная среда загрязняются вредными веществами, среди которых наиболее широко распространены монооксид углерода, сернистый ангидрид  $SO_2$ , оксиды азота, разнообразные пыли, имеющие органическое и неорганическое происхождение. Пыль из взвешенного в

воздухе состояния (аэрозоль) осаждается на поверхностях. При соприкосновении многих вредных веществ, содержащихся в воздухе, с твёрдыми телами и жидкостями происходит их поглощение и взаимодействие. Содержание вредных веществ в воздухе определяется их концентрацией: количеством миллиграммов, находящихся в  $1~{\rm m}^3$  воздуха (мг/м $^3$ ).

Максимальная концентрация вредных веществ, не оказывающая вредного влияния на здоровье человека, называется предельно допустимой концентрацией (ПДК). Различают ПДК для населенных мест и рабочей зоны.

По степени воздействия на организм человека вредные вещества подразделяются на 4 класса: 1 — чрезвычайно опасные; 2 — высокоопасные; 3 — умеренноопасные и 4 — малоопасные. Например, порошки для огнеупорных бетонов, обмазок и изделий по степени воздействия на организм человека в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.007-76 относятся: а) к третьему классу опасности кремнезёмистые с массовой долей диоксида кремния > 70 % в пыли и цирконистые; б) к четвертому классу алюмосиликатные, глинозёмистые, периклазовые, периклазоизвестковые, периклазошпинелидные и магнезиальносиликатные. ПДК пыли кремнезёмистых, алюмосиликатных, глинозёмистых заполнителей в воздухе рабочей зоны производственных помещений по ГОСТ 12.1.005-76 соответственно 1; 2; 6 мг/м³.

Промышленность строительных материалов (производство цемента, стекла, керамики, гипса, извести и др.) металлургическая, химическая, огнеупорная и др. являются крупными отраслями, которые загрязняют окружающую среду промышленными выбросами. Измельчение, сушка и обжиг исходных сырьевых материалов приводят к выделению огромных количеств запыленных газов (аэрозолей). Например, при выпуске 1 т цемента при сухом способе производства выделяется  $\sim 15$  тыс. м $^3$  аэрозолей и  $500~\rm kr$  пыли.

## 7.2. Предельно допустимые нормы вредных веществ

Данные о предельно допустимых концентрациях вредных веществ, загрязняющих воздушную среду, нормируются по СН 245-71 «Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий». ПДК для воздуха рабочей зоны имеются в ГОСТ 12.1.005-76 «Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования».

В табл. 7.1 приведены данные о ПДК некоторых вредных веществ

для атмосферного воздуха населенных мест и рабочей зоны производственных помещений. Согласно действующим санитарным нормам, ПДК вредных веществ в рабочей зоне являются максимально разовыми, т.е. не зависят от времени воздействия на человека.

Таблица 7.1. Предельно допустимые концентрации, мг/м<sup>3</sup>, некоторых

вредных веществ в воздушной среде

Бредиви вещеетв в воздуши	В атмосфери	ном воздухе	В рабочей	Класс
Вещество	населённых мест		зоне произ-	опасности
	максималь-	среднесу-	водственных	
	но разовая	точная	помещений	
Аммиак	0,2	0,20	20	4
Бензин	5,0	1,50	100	4
Пыль нетоксичная	0,5	0,15	-	-
шамотная	0,3	0,10	2	4
цементная	0,3	0,10	6	4
доломитовая	0,5	0,15	6	4
кварцитовая	00,15	0,05	1	3
(глинозёма, глины)	-	-	6	-
Ртуть металлическая	-	0,0003	0,01	1
Свинец и его соединения	-	0,0007	-	-
Серная кислота	0,3	0,1	-	-
Сернистый ангидрид	0,5	0,05	10	3
Оксид угелерода	3,0	1,0	20	4
Фенол	0,01	0,01	5	3
Хлор	0,1	0,03	0,1	1

Водная среда является также объектом загрязнения сточными, а также дождевыми и талыми водами, несущими значительную массу вредных веществ. Содержание вредных веществ в воде определяется их концентрацией (мг/л). Максимальная концентрация вредных веществ в воде называется предельно допустимой концентрацией (ПДК). Различают ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения и водных объектов, используемых для рыбо-хозяйственных целей. Данные о ПДК для водных объектов приведены в табл. 7.2.

Многие вредные вещества, загрязняющие воздух и воду, попадая на растительность и корневую систему, приводят к её гибели.

Неблагоприятное воздействие на окружающую среду оказывает также шум, уровень которого на рабочем месте не должен превышать 80 децибел (дБ), а на территории жилой застройки – 45 дБ. Кроме слышимого человеком звука, существуют инфразвук, ультразвук и

гиперзвук с частотой колебания соответственно: до  $16 \, \Gamma$ ц, от  $20 \, к \Gamma$ ц до  $1 \, \Gamma \Gamma$ ц и  $> 1 \, \Gamma \Gamma$ Ц, оказывающие вредное влияние на человека.

К наиболее опасному виду загрязнений воздушного и водного бассейнов и почвы относятся радиоактивные вещества.

Таблица 7.2. Предельно допустимые концентрации, мг/л, некоторых

вредных веществ в водных объектах

редных веществ в водных объектах					
	ПДК для хозяйствен-	ПДК для рыбохозяй-			
Вещество	но-питьевого и культур-	ственных целей			
	но-бытового назначения				
Нитраты (по азоту)	10	0,5			
Ртуть Hg <sup>2+</sup>	0,005	-			
Свинец Рь2+	0,1	0,1			
Аммиак (по азоту)	2,0	0,05			
Бензин и нефтепро-	0,1	0,05			
дукты					
Оксид кадмия	0,01	-			
Хлорид алюминия	4,0	-			
Оксид кремния	50,0	-			
Серная кислота	500,0	-			
Оксид магния Mg <sup>2+</sup>	40,0	=			
Оксид кальция Ca <sup>2+</sup>	200,0	-			
Xром Cr <sup>3+</sup>	-	0,1			
Cr <sup>6+</sup>	-	0,5			
Фенолы	-	0,001			

#### 7.3. Пути уменьшения загрязнения окружающей среды

## 7.3.1 Сокращение выбросов веществ в атмосферу

Снижение выбросов веществ в атмосферу достигается применением более эффективных типов технологического оборудования, аппаратов пыле- и газоочистки, лучшей герметизацией технологических процессов, повышением технологической дисциплины и культуры производства, внедрением новых прогрессивных технологических процессов и др.

Выбор методов очистки газов и аппаратуры для этого зависят от состава, свойств, дисперсности и концентрации загрязняющих веществ и необходимой степени очистки. В табл. 7.3 приведены некоторые характеристики пылеуловителей и эффективность их использования на предприятиях.

Таблица 7.3. Характеристики пылеуловителей и их эффективность

,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	Запылённость		Мини-	Эффек-	Области и
Пылеуловители	воздуха,		мальный	тивность	агрегаты
	г/м <sup>3</sup>		размер	улавлива-	применения
	на входе	на выходе	частиц, мкм	ния, %	
Пылеосади-	Не ограничивается		30	5-15	Вращаю-
тельные камеры					щиеся печи,
					сушильные
					барабаны
Циклоны	1000	20	6	50-90	Вращаю-
Мокрые пыле-	20	0,1	0,5-1	90-99	щиеся печи,
уловители					мельницы,
Электрофильт-	10	0,1-3	0,5-1	90-95	дробилки,
ры					пнев-
	10	0,1-1	0,5	95-99	мотранспорт
Рукавные	20	0,1	0,5	98-99	Мельницы,
фильтры					дробилки,
					конвейеры,
	100	0,1	0,5	-	пнев-
					мотранспорт

При выбросе вредных веществ в атмосферу наиболее эффективным мероприятием, уменьшающим загрязнение воздушной среды, является очистка технологических и вентиляционных выбросов. Для очистки газов используют различные аппараты. Наибольшее распространение получили циклоны. Очищаемая газопылевая смесь подводится к корпусу циклона тангенциально, поэтому частички пыли, вращаясь около внутренней поверхности корпуса, осаждаются и удаляются снизу, а очищенный газ (воздух) через расположенную в центре трубу уходит в атмосферу. Для повышения степени очистки газов их последовательно направляют в другой циклон (вторая ступень очистки).

Распространёнными аппаратами, устанавливаемыми на выбросах для улавливания пыли, являются матерчатые фильтры. В них пыль задерживается на ворсистом материале (лавсан, иглопробивной войлок) при прохождении через него газопылевого потока. Для удаления пыли ткань периодически встряхивается или продувается воздухом. Более эффективными аппаратами для улавливания пыли являются различные электрические фильтры, устанавливаемые на вращающихся печах по обжигу огнеупорного сырья, электростанциях, работающих на твёрдом топливе. К коронирующим и осадительным

электродам фильтров подводят постоянный ток высокого напряжения. Очищаемый поток газов проходит через пространство между электродами, основная масса взвешенных частиц, заряжающихся под действием коронного разряда (внешне он проявляется в виде голубоватого свечения вокруг провода и негромким потрескиванием), оседает на осадительных электродах. Пыль удаляется в бункер путём встряхивания электродов.

Для очистки технологических и вентиляционных выбросов от вредных газов применяют адсорберы и абсорберы. В адсорберах очищаемый поток пропускают через слой адсорбента, состоящего из зернистого вещества с большой удельной поверхностью (оксид алюминия, силикагель, активированный уголь и т.п.). При этом вредные газы и пары связываются адсорбентом и затем могут быть из него извлечены. После насыщения адсорбента, через некоторое время работы, его заменяют свежим материалом. В абсорберах для очистки газов применяют жидкие вещества, например, воду или растворы солей, поглощающие вредные газы и пары. В этом случае вредные вещества растворяются в абсорбенте или вступают с ним в реакцию.

Распространённым способом очистки газов, особенно содержащих органические соединения, является дожигание в высокотемпературном пламени (факеле). Очистку отходящих газов от пыли на большинстве огнеупорных заводов ведут по схеме: циклон  $\rightarrow$  мультициклон  $\rightarrow$  электрофильтр  $\rightarrow$  вентилятор (дымосос)  $\rightarrow$  атмосфера. В зависимости от технологических условий схему корректируют в сторону усложнения или упрощения. В некоторых случаях применяют мокрую очистку отходящих газов жидкостью, которая захватывает твёрдые частицы и удаляет их из потока.

Производственные сточные воды подразделяют на две категории: загрязнённые и незагрязнённые (условно чистые). Состав производственных сточных вод колеблется в значительных пределах, что вызывает необходимость тщательного подхода к выбору надёжного и эффективного метода очистки. Значительная часть воды на промышленных предприятиях (до 50-70 %) расходуется на охлаждение продуктов в различных аппаратах, для промывки промежуточной продукции, для транспортирования, в качестве растворителя и др.

Незагрязненный «чистый» оборотный цикл работает по схеме: нагретая вода  $\rightarrow$ охлаждение на градирне  $\rightarrow$  потребитель.

В загрязненные оборотные циклы поступают стоки после мокрой очистки воздуха, мокрой уборки помещений и промывки технологи-

ческого оборудования. Схема очистки при этом строится так: ёмкость  $\rightarrow$  накопитель стоков  $\rightarrow$  коагулирующие смесители  $\rightarrow$  отстойник (очистка от шлама)  $\rightarrow$  фильтры (очистка от масел и нефтепродуктов)  $\rightarrow$  песчаные фильтры  $\rightarrow$  сборный резервуар  $\rightarrow$  потребитель.

Повторное использование сточных вод после их очистки получило в настоящее время широкое распространение. В ряде отраслей промышленности (чёрной металлургии, нефтеперерабатывающей) 90-95 % сточных вод используется в системах оборотного водоснабжения и лишь 5-10 % сбрасывается в водоёмы. Эффективность использования воды на предприятиях оценивают расходом оборотной воды, коэффициентом её использования и процентом потерь.

### 7.3.2 Рециклинг огнеупоров

В процессе эксплуатации различных тепловых агрегатов (доменных печей, конверторов, электропечей, нагревательных, вращающихся и других типов нагревательных установок чёрной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов, химической и энергетической промышленностей) футеровки изнашиваются, и когда стабильная работа агрегата становится невозможной, футеровку демонтируют и материал превращается в отходы.

Ранее огнеупор рассматривали как товар однократного использования; выведенный из оборота его просто вывозили на свалку. Нехватка экологических знаний в сочетании с низкой стоимостью захоронения и относительной дешевизной сырья, сложность операций рециклинга привели к тому, что сложилось мнение о неэкономичности рециклинга. Безотходность в производстве и применении огнеупоров может быть расценена путём: сокращения, утилизации и рециклинга.

Сокращение предполагает мероприятия по снижению массы используемых огнеупоров за счёт смягчения режимов работы оборудования, повышения стойкости самих огнеупоров, а так же перехода на малоинерционные теплоизоляционные футеровки.

Утилизация предполагает исползование огнеупорного лома в мателлургических процессах в качестве вспомогательных материалов (модификаторов шлака, заправочных материалов и др.).

Рециклинг означает оборотное использование огнеупорного лома вновь в производстве огнеупоров.

На рис. 7.1. показана схема типичного процесса рециклинга огнеупоров, внедрённая на зарубежных и отечественных предприятиях.

После ломки изношенной футеровки агрегата материали и изделия разных типов оказываются смешанными, что не желательно с точки зрения качества. Поэтому при ломке выполняют предварительную сортировку огнеупоров по внешнему виду, выделяя, например, периклазовые, глинозёмистые, углеродистые и безуглеродистые изделия. Кроме того, в демонтированной футеровке могут присутствовать посторонние материалы, например, куски металла и шлака, строительный мусор. Поэтому при ломке применяют тяжелую технику, а сортировку производят вручную, с использованием магнитных сепараторов и других средств, удаляя инородные материалы, металлические и шлаковые включения. На этой стадии огнеупорный лом разбивают на фрагменты размером 200-400 мм, пригодные для последующего измельчения.

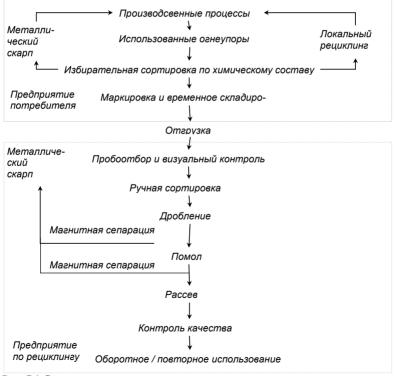


Рис. 7.1 Схема типичного процесса рециклинга

После ломки и предварительной сортировки огнеупорный лом освобождают от мелких частиц примесей и подвергают дроблению и измельчению. В соответствии с габаритами лома применяют последовательное дробление на щековых, конусных и других типах измельчителей с разными принципами измельчения: ударного типа, раздавливанием или истиранием, постепенно уменьшая крупность материала до размера 20 мм и менее.

Для удаления железа используют магнитные сепараторы с верхним, либо с нижним расположением магнитов. Схему сепарации и величину магнитной индукции выбирают с учётом условий производства и типов огнеупоров на контретном предприятии.

Для очистки от шлака применяют цветовой сепаратор, который разделяет с помощью сжатого воздуха частицы с контрастом белого и чёрного. Метод особенно эффективен при удалении тёмных (чёрных) частиц, металла и шлака из светлых (белых) глинозёмистых огнеупоров.

При использовании в качестве вторичного сырья измельчённого и очищенного от металлических включений порошкового материала его целесообразно классифицировать по крупности. Для классификации применяют виброгрохоты с металлическими ситами. Вибрацию накладывают в горизонтальной и вертикальной плоскостях, а конструкция грохота обычно предусматривает возможности регулирования виброрежима. Эффективность классификации повышают путём подбора траектории движения материала и формы частиц.

При переработке огнеупорного лома во вторичное сырьё на стадиях дробления, измельчения, классификации образуется пыль, поэтому применяют меры по герметизации оборудования и улавливания пыли различными аппаратами, которые выбирают в соответствии с типами перерабатываемых огнеупоров. Собранную пыль утилизируют.

Регенерируемый материал добавляют в крупную фракию шихты. В бетон добавляют материал крупностью порядка 5-20 мм или 1-5 мм, в смесь для мокрого торкретирования используют материал крупностью 1-5 мм, для сухого торкретирования — не более 1 мм.

После регенерации материал является пористым, поэтому, чем больше добавка его в бетон, тем больше требуется добавка воды для получения нужной текучести смеси и тем выше пористость бкетона, что в конечном итоге снижает стойкость. С учётом этого футеровку необходимо оптимизировать.

## Рекомендованный библиографический список

- 1. Стрелов К. К. Технология огнеупоров [текст] / Стрелов К. К., Мамыкин П. С. М.: Металлургия, 1978. -370 с.
- 2. Кащеев И. Д. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок. Кн. 1. Производство огнеупоров Справочное издание: В двух книгах. [текст] /под ред. И. Д. Кащеева –М.: Интермет Инжиниринг, —2000. —663 с.
- 3. Кащеев И. Д. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок. Кн. 2. Служба огнеупоров Справочное издание: В двух книгах. [текст] /под ред. И. Д. Кащеева –М.: Интермет Инжиниринг, –2002. –752 с.
- 4. Кащеев И. Д. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие [текст]/ И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин –М.: Интермет Инжиниринг –2007. –746 с.
- 5. Неформованные огнеупоры [справочник : в 2 т.] И. Д. Кащеев, М. Г. Ладыгичев, В. Л. Гусовский; под ред. И. Д. Кащеева [текст]/ –М. Теплоэнергетик -2003. -456 с.
- 6. Свойства и применение огнеупоров: справоч. изд. И. Д. Кащеев [текст]/-М.: Теплотехник. -2004-351 с.
- 7. Кащеев И. Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры [текст]/ Кащеев И. Д. –М: Интермет Инжиниринг, -2000. -265 с.
- 8. Хорошавин Л. Б. Магнезиальные огнеупоры: Справочник [текст]/ Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов –М.: Интермет Инжиниринг, –2001. 576 с.
- 9. Сиваш В. Г. Плавленый периклаз [текст] / В. Г. Сиваш, В. А. Перепелицын, Н. А. Митюшов –Екатеринбург: Уральский рабочий. -2001.-584 с.
- 10. Пивинский Ю. Е. Неформованные огнеупоры: Справочник [текст]/ Ю. Е. Пивинский –М.: Теплоэнергетик Т. 1. Кн. 1: Общие вопросы технологии. -2003. -447 с.
- 11. Алленштейн Й. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания (перевод с немецкого) [текст]/ Й. Алленштейн –М.: Интермет Инжиниринг, –2010. –392 с.

#### Иван Дмитриевич КАЩЕЕВ, Кирилл Геннадьевич ЗЕМЛЯНОЙ

## ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

Учебное пособие Издание второе, стереотипное

Зав. редакцией естественнонаучной литературы  $M.\,B.\,Py\partial\kappa eвич$ 

ЛР № 065466 от 21.10.97 Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028 от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

#### Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72 Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 28.11.17. Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат  $84\times108~^1/_{32}$ . Печать офсетная. Усл. п. л. 18,06. Тираж 100 экз.

Заказ № 465-17.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии». 109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.