

# ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЕСТКОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

А.В. Гропянов, В.М. Гропянов

*Исследованы физико-химические основы технологии известковых и известьсодержащих огнеупоров из природно-чистого сырья Российских месторождений. Приведены основные этапы технологии, включающие в себя подготовку сырья, способы изготовления клинкеров и изделий и способы защиты материалов от атмосферной гидратации на всех этапах технологических переделов.*

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность разработки технологии известковых и известьсодержащих огнеупоров определяется следующими принципиальными обстоятельствами, связанными с интенсификацией металлургического производства и необходимостью расширения сырьевой базы основных огнеупоров:

1. Стремлением металлургов к выпуску высокочистых, в том числе безуглеродистых сталей и сплавов, использованием в наиболее прогрессивных металлургических процессах высокоосновных шлаков.

2. Запасы магнезиального сырья, хотя и значительны, но постоянно снижаются, что приводит к его удорожанию. В то же время запасы природно-чистого карбонатного сырья для производства огнеупоров на основе оксида кальция практически не ограничены, особенно в России.

3. Свойства оксида кальция как огнеупора по целому ряду параметров не только не уступают, но во многом должны превосходить свойства оксида магния. В частности, температура плавления CaO (2900K) лишь несколько меньше MgO (3120K), зато плотность на 5-6% меньше MgO, а основность CaO намного превосходит MgO. Последнее особенно важно при выплавке чистых сталей, драгоценных металлов и карбидообразующих тугоплавких сплавов.

4. Поскольку свойства CaO и MgO во многом похожи, то технология производства известковых огнеупоров может частично базироваться на технологических схемах и оборудовании, используемом для производства периклазовых огнеупоров очевидно, с учетом особенностей CaO, т.е. не потребует чрезмерных затрат.

Современное состояние металлургии высокочистых сталей и сплавов характеризуется повышением основности футеровок и шлаков, что связано не только с повышением температур ведения процессов, но и с необходимостью удаления из расплава примесей

путем перевода их в легкоплавкое состояние. При этом, соответственно, увеличивается доля основных огнеупоров в устройствах для плавки и разлива стали.

Однако к настоящему времени источники природно-чистого сырья для периклазовых огнеупоров все больше истощаются. По этой причине приходится идти либо по пути обогащения сырья, либо ухудшения качества изделий (т.к. большинство примесей ухудшают свойства огнеупоров), либо по пути создания принципиально новых технологий, рассчитанных под имеющееся высокоосновное сырье.

Оксид кальция по своим огнеупорным свойствам практически не уступает оксиду магния, а по основности превосходит его. В частности, соединения бериллия и магния обладают в известной степени амфотерностью.

По этой причине CaO, будучи сильным основанием по отношению к практически всем элементам и их соединениям, образует с ними легкоплавкие солеобразные соединения. Последнее обстоятельство весьма важно, так как при использовании CaO в качестве огнеупорного материала открываются возможности более глубокого извлечения примесей из жидкой стали, таких как сера, азот, фосфор и т.п. Однако эти же свойства CaO создают и трудности в технологии известковых и известковопериклазовых, получаемых из доломитов и доломитизированных магнезитов. Преодолеть эти трудности традиционно считалось невозможным как технически, так и экономически.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕХНОЛОГИЯ

В качестве исходных материалов были взяты природно-чистые карбонатные породы: мела Латненского и Шебекинского месторождений и доломиты Лисьегорского и Мелехово-Федотовского месторождений, у которых сумма примесей не превышает 2 мас.%,

Вопрос получения высокоплотных клинкеров из природно-чистых мелов, известняков и доломитов решен путем плавки и путем активированного спекания. Введение таких добавок как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (окарины) настолько снижает огнеупорные и рафинирующие свойства полученного материала, что делает в значительной мере бессмысленным применение в огнеупорной промышленности наиболее ценных природно-чистых исходных веществ.

Активированное спекание путем двухстадийного обжига хотя и приводит к получению высокоплотного клинкера при сравнительно низких температурах, однако не решает немаловажную трудность технологии – необходимость сведения к минимуму контакта человека и окружающей среды с порошком и пылью СаО и Са(ОН)<sub>2</sub>. Это связано с тем, что после первой стадии обжига (декарбонизации) и гидратации необходим этап брикетирования СаО и Са(ОН)<sub>2</sub> перед вторым спекающим обжигом.

Автором было получено кинетическое уравнение спекания, сопровождающегося ростом зёрен в виде (при  $r \neq 1$ ) [1-3]:

$$\frac{dZ}{d\tau} = -a_2 \exp\left[-E_z / (RT)\right] Z(1 + a_1 \ln Z)^{a_3}, \quad (1)$$

где

$$a_1 = \frac{(n - r + 1) B (1 - P_0) D_{0l} \gamma_s}{9 (n + 1) D_{0z} \gamma} \left(\frac{\delta}{l_0}\right)^{n-r}$$

$$a_2 = 9 \frac{\gamma \delta^{r+1} D_{0z}}{(1 - P_0) k T l_0^{r+1}}, \quad a_3 = \frac{r}{n - r + 1}$$

$\gamma$  - удельная поверхностная энергия твердого тела на границе с газом,  $k$  - постоянная Больцмана,  $R$  - газовая постоянная,  $E_z$  - энергия активации объёмной самодиффузии, равная энергии активации граничной самодиффузии ( $E_l$ ),  $D_{0l}$  - предэкспоненциальный множитель в выражении для коэффициента граничной самодиффузии

$D_l = D_{0l} \exp\left[-E_l / (RT)\right]$ ,  $D_{0z}$  - предэкспоненциальный множитель в выражении для коэффициента объёмной самодиффузии

$D_z = D_{0z} \exp\left[-E_z / (RT)\right]$ ,  $T$  - температура,

$Z = \frac{P}{1 - P} \cdot \frac{1 - P_0}{P_0}$  - параметр относительного

сокращения объёма пор в ходе спекания,  $P$  - объёмная доля пор после спекания,  $P_0$  - объёмная доля пор до спекания,  $l_0$  - средний размер частиц исходного порошка,  $\tau$  - время,

$\delta$  - имеет смысл вектора Бюргерса или меж-

атомного расстояния,  $B$  - константа порядка нескольких десятков (чаще 10–50),  $\gamma_s$  - удельная поверхностная энергия на границе контакта зерен,  $r$  - константа, определяется механизмом вязкого течения в ходе уплотнения,  $n$  - константа, определяется механизмом движения границ зёрен в ходе собирательной рекристаллизации при спекании.

Кинетическое уравнение может быть использовано в качестве математической модели для оптимизации температурно-временных режимов обжига клинкеров и изделий из веществ системы СаО-МgО [4]. Эта задача сводилась к определению такого вида  $T(\tau)$ , который бы обеспечивал максимальную скорость процесса  $dZ/d\tau$  или максимальное значение  $dZ/dT$ . При проектировании и оценке эффективности работы печей обжига кинетическое уравнение может быть использовано в качестве математической модели спекания в следующих наиболее важных случаях:

1. Если известен график температурно-временного режима обжига в данной печи  $T(\tau)$ , то кинетическое уравнение (1) позволяет дать количественную оценку хода спекания

$Z(T, \tau)$  как в режиме нагревания  $\frac{dT}{d\tau} > 0$ , так и в

режиме охлаждения  $\frac{dT}{d\tau} < 0$ :

$$Z = \exp\left\{ \frac{1 - \left[ 1 + a_1 a_2 (1 + a_3) \int_{\tau_n}^{\tau} \exp\left[-\frac{E}{Rt(\tau)}\right] \cdot \frac{d\tau}{dt} \cdot dt \right]^{1+a_3}}{a_1} \right\}, \quad (2)$$

для спекания СаО, доломитов и эвтектического состава без добавок. Пример результатов расчета для реальной высокотемпературной шахтной печи приведен далее на рисунке 1.

2. Если желательно вести обжиг таким образом, чтобы скорость спекания  $\frac{dZ}{d\tau}$  была

постоянна и максимальна, т.е. зависимость  $Z(\tau)$  была линейна с целью ликвидации малоинтенсивных участков в начале и в конце обжига, то подставляя  $\frac{dZ}{d\tau} = -\frac{Z_n - Z_k}{\tau_k - \tau_n}$  и

$Z = Z_n - \frac{Z_n - Z_k}{\tau_k - \tau_n} (\tau - \tau_n)$  в кинетическое

уравнение (1), можно рассчитать темпера-

турно-временной режим  $T(\tau)$ , обеспечивающий такой ход спекания по формуле (1) (для спекания CaO, доэвтектических и эвтектического состава системы MgO-CaO без добавок):

$$T = \frac{E}{R \cdot \ln \left[ \frac{a_2 (\tau_k - \tau_n) Z}{(Z_n - Z_k)(1 - a_1 \ln Z)^{a_3}} \right]}, \quad (3)$$

где  $Z = Z_n - \frac{Z_n - Z_k}{\tau_k - \tau_n} (\tau - \tau_n)$ ,  $Z_n > Z > Z_k$ ;  $1 > Z > 0$ .

Здесь  $T_n$  и  $Z_n$  – соответственно температура и относительный размер пор в начале уплотнения, а  $\tau_k$  – длительность обжига, в ходе которого достигается заданный относительный объем пор  $Z_k$  при температуре  $T_k$  и постоянной скорости  $\frac{dZ}{d\tau}$ . Начальные и конечные условия однако не могут быть выбраны произвольно т.к. связаны кинетическим уравнением.

3. Если желательно, чтобы в ходе обжига  $Z$  линейно изменялось с  $T$ , т.е.  $\frac{dZ}{dT}$  была постоянной и равна  $-\frac{Z_n - Z_k}{T_k - T_n}$ , а

$Z = Z_n - \frac{Z_n - Z_k}{T_k - T_n} (T - T_n)$  то можно рассчитать соответствующий этому требованию температурно-временной режим  $T(\tau)$  с использованием того же уравнения (1) и учетом того, что  $\frac{dZ}{dT} = \frac{dZ}{d\tau} \cdot \frac{d\tau}{dT}$ :

$$\int_{T_n}^{T_k} \left\{ 1 - a_1 \ln \left[ Z_n - \frac{Z_n - Z_k}{T_k - T_n} (t - T_n) \right] \right\}^{a_3} dt = \frac{a_2 (T_k - T_n) (\tau_k - \tau_n)}{Z_n - Z_k} \exp \left( -\frac{E}{Rt} \right), \quad (4)$$

Такой ход спекания оптимален тем, что действительно ликвидирует малоинтенсивные участки уплотнения в начале и конце обжига, а изменением начальных и конечных условий можно расчетным путем определить практически осуществимый на данном печном агрегате оптимальный ход процесса или определить основные требования к проектируемому агрегату. Именно в этом и состоит основная идея использования кинетического уравнения оптимизации хода термически активируемых процессов вообще и твердофазных высокотемпературных процессов в частности.

Расчеты показали, что при производстве плотного известкового клинкера оптимальная производительность шахтной печи должна составлять 1 т/час. Температурно-временной режим печи при обжиге брикета из природно-чистых мелов и доломитов приведен на рис. 1.

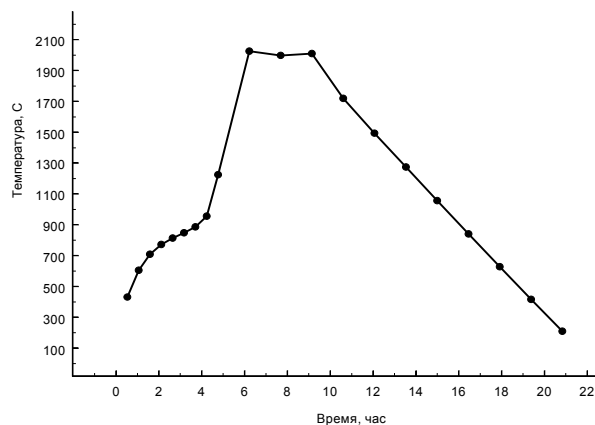


Рис. 1. Режим шахтной печи при обжиге брикета из чистых мелов и доломитов

При спекании активированных тонким помолом материалов системы CaO-MgO лучше всего спекается эвтектика. Следовательно, активировать спекание доломитов можно дошихтовкой доломита мелом. Интересно отметить, что согласно более поздним исследованиям, наибольшее рафинирующее действие (удаление соединений серы) на расплав стали оказывает применение огнеупора именно эвтектического состава.

Известьесодержащий клинкер в промышленных условиях спекается до общей пористости 2 - 5% при температурах 1850-1820°C, что подтверждается опытами, проведенными в горне СПБИО, комбинате «Магнезит» и на Семилукском огнеупорном заводе при обжиге Латненского мела и Лисьегорского доломита, предварительно молотых в вибрационной и шаровой мельницах.

Если же мел помолоть до среднего размера частиц 3-5 мкм, а доломит до 4-9 мкм, то добавки становятся не нужны, и уже при 1750°C достигается кажущаяся плотность клинкера 3,17-3,23 г/см<sup>3</sup>.

В связи с вышеизложенным активированное спекание можно и нужно производить путем предварительного тонкого помола CaCO<sub>3</sub> или CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> без добавок или с добавкой 1 – 4 мас.% рутила, рутилового концентрата, ильменита или CaO к доломиту. Однако в средний размер частиц не должен превышать 17-20 мкм, а температура спека-

ния должна быть не ниже 1800°C (для обжига без добавок). На основании этих результатов институтом огнеупоров был создан проект высокотемпературной шахтной печи для обжига известкового клинкера.

Также в работе проводилась отработка технологии получения известьесодержащих клинкеров плавлением. Проведена серия опытных плавов мела и доломита на клинкер в дуговой печи. В ходе работы удалось выработать способ прямой плавки карбонатного сырья на клинкер без энергоемкой и экологически опасной стадии предварительного прокаливания. Выпущенные опытные партии клинкеров отличались высокой чистотой и кажущейся плотностью близкой к теоретической.

Трудности технологии известковых огнеупоров связаны с высокой скоростью их гидроксидирования (гидратации). Однако результаты исследования кинетики гидроксидирования, показывают, что скорость гидроксидирования вполне можно свести к минимуму, в частности с использованием новых неводных или водорстворимых связующих, при перемешивании которых с порошком клинкера на поверхности частиц СаО образуется тонкий (как правило менее 0,1 мкм) и плотный слой водонерастворимых солей кальция – стеаратов, пальмитатов, таллатов, резинатов, фосфатов и др. Эти соли в процессе обжига подвергаются экологически безопасному пиролизу и сгоранию, либо образуют тугоплавкие соединения. При подготовке клинкера из СаО к прессованию изделий разработанные временные связи на основе технических смесей жирных и смоляных кислот с парафином не только служат защитой от гидроксидирования и пластификаторами, но и являются консервантами для долговременного хранения и транспортировки спеченных.

Для приготовления прессовочной массы в начале прогревали зернистую составляющую СаО (или известковопериклазового клинкера) до 120±10°C. Затем, на прогретое зерно подавали связку (в количестве 5 мас.% сверх 100) и перемешивали 10 минут удерживая температуру в интервале 120±10°C. Далее вводили тонкомолотую составляющую (фр.<0,088 мм) и снова поднимали температуру до 120°C. Удерживая температуру в пределах 120±10°C, непрерывно перемешивали массу 2 часа, затем охлаждали и упаковывали.

Такой способ приготовления массы необходим для удаления из состава массы хи-

мически и физически адсорбированной влаги до прессования. Физическая влага удаляется при температуре выше 120°C. Химическая влага удаляется вместе с образованием защитной пленки на поверхности частиц СаО.

Изделия прессовали при удельном давлении 60-80 МПа на гидравлическом прессе, далее сырец направлялся в обжиг. Следует отметить, что на конечную плотность (пористость) изделий в значительной степени влияет зерновой состав шихты, точнее содержание тонких, менее 0,063 мм фракций. Обжиг изделий проводился при температурах 1720-1750°C в туннельных печах ОТУ ОАО «СПБИО», завода «Ильич» и СОЗ, горнах Института огнеупоров и ОТУ и вакуумной печи СПбГТУРП.

Достаточно важным вопросом технологии изделий и масс с высоким содержанием оксида кальция является гидратационная устойчивость и не только конечного продукта, но и полуфабрикатов на каждом этапе передела.

Устойчивость к гидроксидированию блока плавленной извести оценивалась по потере блоком прочности в результате хранения в атмосферных условиях складского помещения. Замечено, что, поскольку блок покрыт коркой из не проплавленного материала, которая защищает от гидроксидирования центральную часть блока, то сам процесс гидроксидирования идет достаточно медленно. Также замедление гидроксидирования блока вызвано еще и тем, что легкоплавкие и негидроксидирующиеся примеси в СаО при остывании блока распределяются зонально, от центра к корке. Гарантированное время хранения целого, не разрушенного при скантовке из ванны блока СаО составляет от 2-х недель до 1 месяца, в зависимости от атмосферных условий помещения.

Порошок фракции 2-0 мм, полученный из блока СаО путем последовательных операций разбивки, дробления и помола, сильно подвержен гидроксидированию и без упаковки в герметичную тару (например, полиэтиленовые мешки) может сохраняться на воздухе без привеса за счет образования Са(ОН)<sub>2</sub> более 2 мас.% в закрытом сухом помещении не более 2-х суток.

Пресс-массы, набивные массы и сырец изделий менее подвержены гидроксидированию из-за гидрофобизирующего воздействия связок-консервантов и могут храниться без защитной упаковки до 3-х 5-и суток. В упаковке – до двух месяцев.

Спеченные, но непропитанные изделия сохраняются без изменений в течение 5-10 суток, законсервированные путем пропитки гидрофобизирующим консервантом – 10–15 суток, а упакованные в полиэтиленовый пакет – до 8 месяцев с момента изготовления.

В ходе работы было проведено детальное изучение упругих и прочностных характеристик материалов системы MgO-CaO от пористости [5]. Из рис. 2 видно, что при прочих равных условиях (пористости) максимумы значений модулей упругости приходятся на максимумы содержания компонентов в твердых растворах, а минимальные значения соответствуют составу эвтектики. Это явление аналогично тому, которое наблюдалось при определении способности к спеканию различных составов в системе MgO-CaO. В частности, для технологии известково-периклазовых огнеупоров важно, что эвтектический состав наиболее активно спекается и имеет минимальные значения модулей упругости. Также можно сделать вывод, что в бинарных оксидных системах зависимость упругих модулей от состава определяется типом диаграммы состояния. Это значит, что значения модулей упругости не аддитивны значениям составов. Таким образом, установлено, что упругие модули спеченного CaO значительно меньше, чем MgO, поэтому при близких коэффициентах термического расширения термостойкость изделий из CaO должна быть большей (особенно у эвтектического состава) из-за меньших термоупругих напряжений.

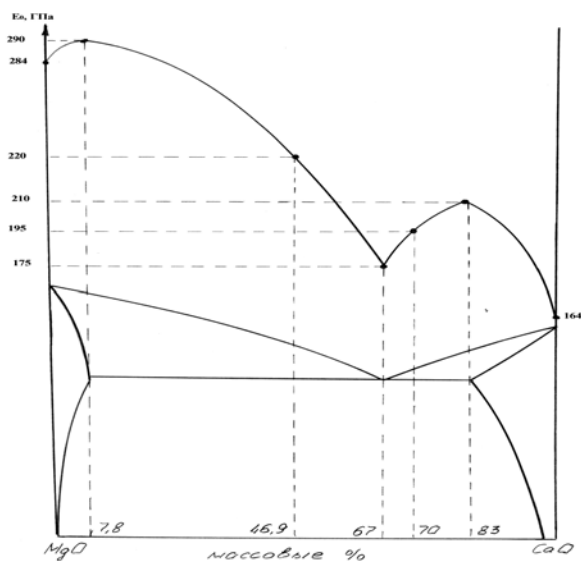


Рис. 2. Зависимость модуля Юнга (в пересчете на беспористое вещество) от состава в системе MgO-CaO: точки – средние экспериментальные данные, сплошные линии – интерполяция

На рис. 3 показана типичная (для материалов исследованных в настоящей работе) трехмерная зависимость прочности при сжатии и относительной плотности образцов керамики системы MgO-CaO от температуры обжига. Ярко прослеживается закономерность неоднозначного соответствия увеличения относительной плотности и прочности при сжатии с ростом температуры обжига, что подтверждает соображения о генетической связи кинетических параметров спекания и прочности, которая формируется в ходе обжига. Иными словами, с увеличением температуры и длительности обжига прочность возрастает с уменьшением пористости и одновременно уменьшается под влиянием роста зерен в процессе собирательной рекристаллизации.

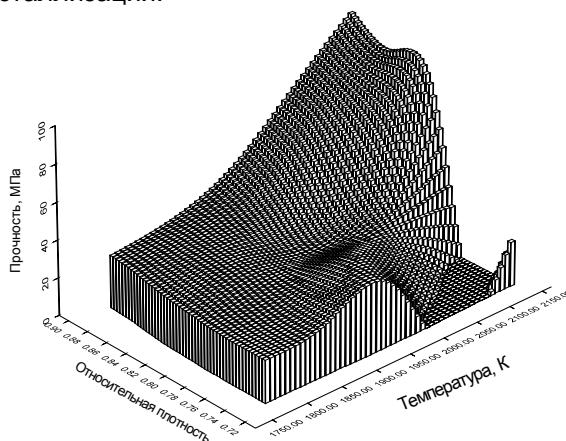


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии от температуры обжига и относительной плотности известкового огнеупора

В результате проведенных исследований показано, что зависимость прочности керамических и огнеупорных материалов (и не только системы MgO-CaO) от пористости оказывается более сложной, чем предполагалось ранее, вследствие того, что уменьшение пористости при спекании керамики сопровождается увеличением размеров поликристаллов.

Результаты испытаний известковых огнеупоров в виде опытных партий промышленных образцов рядовых, плотных и ультраплотных изделий показали высокую стойкость огнеупора на основе оксида кальция к расплавам стали, платины, золота, меди, никеля и кобальта [6]. В результате проведенных испытаний установлено, что сам огнеупор из CaO и содержащаяся в нем керамическая связка на химическом уровне не взаимодействуют с расплавами металлов, а, регулируя

пористость изделий, можно либо увеличить сорбционную способность СаО-содержащей футеровки если требуется рафинирование металла, либо свести на нет пропитываемость металлом футеровки. Взаимодействие наблюдается лишь с примесями, содержащимися в металлах, в частности с оксидами меди, никеля и кобальта, которые образуют с СаО и связующей фазой химические соединения. При этом оксид никеля, взаимодействуя с СаО образует тугоплавкий гарниссажный слой. По этой причине, чем больше металл «загрязнен» оксидами, тем выше требуется основность шлака. СаО не только устойчив к расплавам стали, платины, золота, меди, никеля и кобальта, но и оказывает рафинирующее воздействие на расплав. Из сравнения сродства этих металлов и кальция к кислороду, сере, фосфору и другим элементам, образующим более кислые, по сравнению с СаО, оксиды, аналогичная очистка должна происходить и при плавке металлов, содержащих серу, азот, фосфор.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Разработаны и апробированы физико-химические принципы изготовления материалов высшей огнеупорности с высокой гидратационной устойчивостью из природно чистых мелов и доломитов России. Определены основные параметры технологии известковых, известьесодержащих, известково - периклазовых огнеупорных клинкеров, масс и изделий.

2. Исследование хода спекания материалов системы MgO-CaO без добавок показало, что требуемая высокая относительная плотность достигается в том случае, если средний размер частиц исходных порошков природно чистых мелов не превышает 3-5 мкм, а доломитов – 20-40 мкм.

Установлено, что лучше всего спекается эвтектический состав, а хуже всего доэвтектические и заэвтектические составы, соответствующие твердым растворам. Следовательно, для активации к спеканию трудноспекающихся природно чистых доломитов рекомендуется дошихтовывать их в процессе совместного помола мелом до эвтектического состава. Такая дошихтовка, очевидно, не приводит к потере термомеханических свойств. Полученные данные были использованы при моделировании режимов обжига и проектировании промышленной шахтной печи. Теоретические расчеты и результаты лабораторных экспериментов нашли подтверждение

при изготовлении опытных партий в промышленных условиях.

3. Как альтернатива спеканию, разработана и опробована технология получения известкового клинкера плавлением кускового мела в дуговой печи на блок без этапа предварительного прокаливания сырья, что сильно снижает капитальные и энергетические затраты.

4. Исследована кинетика гидроксирования оксида кальция, разработано кинетическое уравнение, определены его параметры. Также исследована способность СаО и Са(OH)<sub>2</sub> к образованию плотных водонерастворимых солей с органическими и неорганическими соединениями. На базе этого предложены и испытаны новые способы защиты СаО-содержащих материалов от влаги на всех этапах переделов. Применение разработанных связующих и консервантов позволяет длительное время хранить и транспортировать продукцию от производителя к потребителю.

5. По разработанным технологическим приемам и температурно-временным режимам были изготовлены опытные партии клинкеров и изделий системы MgO-CaO.

Изготовление опытных изделий проводилось в лабораторных, полупромышленных и промышленных условиях. В качестве опытных рядовых изделий в заводских условиях были изготовлены стаканы-дозаторы, фильтры для плит-перегородок шлакоотсекателя промежуточного ковша МНЛЗ и нормальный кирпич. В качестве опытных высокоплотных и ультраплотных изделий в полупромышленных условиях были изготовлены тигли (объемом от 5 до 250 мл) и вставки в стаканы-дозаторы. Изготовление опытных партий показало хорошую воспроизводимость результатов при переходе от лабораторных образцов к натурным промышленным изделиям.

6. Получены данные по многим ранее неизвестным показателям свойств керамических материалов из сырья системы MgO-CaO и формированию значений этих свойств при обжиге в широком интервале составов и относительных плотностей. Установлена связь между кинетическими параметрами процесса спекания и прочностью спеченных материалов. Показано, что модули упругости спеченных материалов в системе MgO-CaO не аддитивны составу, а определяются положением состава на диаграмме фазового равновесия. Максимальными значениями модулей упругости обладают составы, лежащие в области твердых растворов, а минимальными –

состав эвтектики. Также показано, что с увеличением главного квантового числа валентных электронов модули упругости оксидов металлов второй группы уменьшаются. Измерение ТКЛР CaO у образцов различной пористости показало, что его величина составляет в среднем  $13,6 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Измеренные коэффициенты теплопроводности спеченных материалов в системе MgO-CaO также неаддитивны составу. Максимальной теплопроводностью отличаются составы лежащие в пределах от максимальной концентрации твердых растворов до индивидуальных компонентов, а минимальной - состав эвтектики. Определены также такие значения свойств как огнеупорность, которая во всех случаях оказалась выше 2000°C, температура деформации под нагрузкой более 1650°C, причем введение спекающих добавок даже в количестве 1-2% значительно ее снижают. Термостойкость определена тремя способами: по деградации прочности с увеличением числа теплосмен, по количеству теплосмен 1300°C – вода и по критерию  $R_{st}$ . При этом оказалось, что термостойкость известковых огнеупоров выше периклазовых. Кроме того, определены коэффициенты трещиностойкости CaO, величина которых находится в пределах 1,0 до 1,5 МПа·м<sup>1/2</sup>.

7. Проведенные испытания подтвердили высокую стойкость огнеупора на основе оксида кальция к расплавам стали, платины, золота, меди, никеля и кобальта. Установлено, что сам огнеупор из CaO и содержащаяся в нем керамическая связка химически не взаимодействуют с расплавами металлов, а, регулируя пористость изделий, можно увеличить или уменьшить сорбционную (рафинирующую металл) способность CaO - содержащей футеровки. Взаимодействие наблюдается лишь с примесями, содержащимися в металлах, в частности с оксидами железа, меди, никеля и кобальта, которые образуют с CaO и керамической связующей фазой химические соединения. Из сравнения сродства этих металлов и кальция к кислороду, сере, фосфору и другим элементам, образующим

более кислые, по сравнению с CaO, оксиды, аналогичная очистка должна происходить и при плавке металлов, содержащих в качестве типичных примесей серу, азот, фосфор, оксиды алюминия, кремния и их соединения.

8. Общий итог работы показывает, что природно-чистые Российские мела и доломиты, традиционно относившиеся к трудноспекаемым и поэтому не использовавшиеся, могут и должны быть вовлечены в огнеупорное производство страны.

Результаты работы использованы в качестве основных рекомендаций при проектировании высокотемпературной шахтной печи для обжига клинкеров основного состава и при проектировании производства высокоосновного металлургического припаса, содержащего в своем составе свободный оксид кальция.

Фундаментальная область знаний дополнена ранее неизвестными значениями модулей упругости, прочности, термической стойкости и теплопроводности CaO и материалов системы MgO-CaO.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гропянов В.М., Новиков В.Л., Гропянов А.В. Определение параметров и вида кинетического уравнения процесса спекания. ЖПХ. т.66, вып.10, 1992, с.2226-2231.
2. Гропянов А.В., Гропянов В.М. Взаимосвязь прочности керамики с кинетическими параметрами ее спекания. Огнеупоры и техническая керамика. Москва. «Меттекс». №12. 2001. С. 37-40.
3. Гропянов А.В., Гропянов В.М. Кинетические особенности спекания в системе CaO-MgO. Перспективные материалы. №1. 2002. С.88-94.
4. Гропянов А.В. Математическое моделирование и оптимизация температурно-временных режимов обжига клинкеров. Огнеупоры и техническая керамика. 2004. №2. С.12-15.
5. Гропянов А.В. Свойства известковой и известково-периклазовой керамики. Москва: Новые огнеупоры. №5. 2003. С.98-105.
6. Гропянов А.В., Цимбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Испытания известковых огнеупоров на стойкость к некоторым расплавам цветной металлургии. Москва: Новые огнеупоры. №6. 2002. С.29-34.