

Свидерский Александр Константинович

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОГНЕУПОРНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ШИХТЫ ХРОМИТОВОЙ РУДЫ В УСЛОВИЯХ АВТОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА**

Адрес статьи: [www.gramota.net/materials/1/2009/11-1/58.html](http://www.gramota.net/materials/1/2009/11-1/58.html)

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

**Альманах современной науки и образования**

Тамбов: Грамота, 2009. № 11 (30): в 2-х ч. Ч. I. С. 174-176. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: [www.gramota.net/editions/1.html](http://www.gramota.net/editions/1.html)

Содержание данного номера журнала: [www.gramota.net/materials/1/2009/11-1/](http://www.gramota.net/materials/1/2009/11-1/)

**© Издательство "Грамота"**

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: [www.gramota.net](http://www.gramota.net)

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: [almanac@gramota.net](mailto:almanac@gramota.net)

Взятие кожного экскрета проводили с помощью ранее разработанного нами метода [Гурина, 2005, с. 91]. Для этого небольшие полоски фильтровальной бумаги (размер 3x6 см<sup>2</sup>) смачивали дистиллированной водой и с помощью пинцета плотно прикладывали их на кожу лба или кожу боковой поверхности шеи. Полоски выдерживали в течение 3-5 минут до полного подсыхания. Затем эти полоски помещали в небольшой химический стакан и экстрагировали кожный экскрет двумя мл дистиллированной воды. В экстракт добавляли 0,2 мл насыщенного водного раствора пикриновой кислоты и 0,2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия.

Полученную смесь нагревали на водяной бане в течение 10 минут, после чего эту смесь охлаждали и колориметрировали на фотоэлектроколориметре КФК-2 при 540 нм, в кювете с толщиной слоя 1 см против контрольной пробы с теми же реагентами.

Обследовались реципиенты, не являющиеся профессиональными спортсменами. В результате исследования нами были выявлены следующие закономерности, касающиеся количества экскретируемого кожей креатинина. Так у детей (7-12 лет), подростков (12-16 лет), а также юношей и девушек (16-20 лет) его содержание было средним по сравнению с другими возрастными группами. У реципиентов в возрасте от 20 до 35-45 лет его количество в кожных выделениях заметно повышалось. У обследуемых старше 45 лет наблюдалась тенденция снижения уровня креатинина в кожном экскрете, и этот показатель был самым низким. Такие результаты, по-видимому, указывают на прямую зависимость количества креатинина от относительной мышечной массы человека.

Нами также была предпринята попытка изучения уровня экскреции креатинина кожей в зависимости от природы патологии. В связи с этим были обследованы реципиенты с заболеваниями дыхательной, сердечно-сосудистой, нервной, опорно-двигательной систем. Было выявлено, что количественное содержание креатинина в кожном экскрете было сравнительно низким у обследуемых с патологией нервной и опорно-двигательной системы. Эти результаты можно рекомендовать как дополнительные методы диагностики соответствующих заболеваний.

#### *Список использованной литературы*

1. Гурина Е. Ю. Методы забора проб кожного экскрета / Е. Ю. Гурина, Г. А. Савин, В. А. Храмов // Естествознание и гуманизм: сборник научных работ. Томск: Вайар, 2005. № 5. Т. 2. С. 91.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОГНЕУПОРНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ШИХТЫ ХРОМИТОВОЙ РУДЫ В УСЛОВИЯХ АВТОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА

*Свидерский Александр Константинович  
Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда*

Совершенствование технологических процессов в металлургической, химической, нефтеперерабатывающей промышленности и других производств, предъявляют все более жесткие требования к огнеупорным изделиям, используемым для футеровки высокотемпературных агрегатов. Применение для этих целей метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), для которого характерны высокие температуры и скорости химических превращений (автоволновой синтез), позволяет синтезировать материалы определенного фазового состава и структуры, обуславливающих химические и механические свойства [4-6].

В данной работе представлены результаты исследований огнеупорных материалов, полученных методом СВС из шихты, состоящей из хромитовой руды и алюминия, при изменении содержания последнего от 15% до стехиометрического при промежуточных значениях 18, 21 и 24% (масс.).

Для синтеза использовали алюминий марки АСД-1 99,8% чистоты. Хромитовая руда (концентрат Кемперсайского месторождения), по данным химического анализа, имела следующий состав: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 51,3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 8,3%, MgO - 15,0 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 17,8%, FeO - 2,0%, SiO<sub>2</sub> - 4,2%, CaO - 0,14%, S - 0,1%. В экспериментах изучалось также влияние дополнительного количества порошка оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смеси, в которой варьировалось их массовое соотношение (*b*) в составе исходной шихты.

Условия приготовления шихты: образцы исследуемого состава изготавливались в виде прессованных таблеток диаметром и высотой 20 мм из сухой смеси и с добавлением 8% воды. Часть образцов просушивалась в течение 3 часов, а другая - до 20 часов на воздухе. Для исследования продуктов синтеза в работе были использованы химический, рентгенофазовый, локальный рентгеноспектральный и металлографический методы анализа. В экспериментах определялись: средняя линейная скорость горения ( $V_r$ ), полнота выхода оксидной фаз, глубина фазоразделения в процессе горения. Динамика изменения температуры при нагреве и в процессе горения определялась на установке, состоящей из шамотного корпуса, силитовых нагревательных элементов, системы регистрации горения, включающей две вольфрамовые термопары ВР 5/20 и шлейфовый осциллограф НО71-6М. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М, Со-K $\alpha$ -излучение. Прочность образцов на сжатие определяли на гидравлическом прессе марки ПСУ-10.

**Результаты и обсуждение.** Анализ полученных результатов показывает о наличии в системе твердых растворов, содержащих разное количество Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обследование продуктов горения показало, что при малых *b* продукты горения имеют вид двух четко разделенных литых слоев (верхний - оксидный, нижний - металлический). Наличие твердых растворов стало возможным из-за процессов окисления алюминия с образова-

нием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Образовавшийся избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  способствует растворению  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а разное его содержание в растворе определяется градиентом температуры кристаллизации после реакции горения. Аналогичный фазовый состав продуктов приведен в работе [4], где отмечается о возможности растворения в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 3,9%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Такой материал классифицируется как рубин и отличается высокой твердостью [2, 3-6].

С ростом весовой доли  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной смеси ( $b$ ) скорость горения и полнота диспергирования уменьшаются (Рис. 1). При достижении значений  $b > 45,0\%$  наступает предел горения. По мере приближения к пределу, горение смесей становится нестационарным, фронт горения искривляется. При больших ( $b$ ) продукт имеет вид спека, в котором оксидная и металлическая фазы перемешаны между собой.

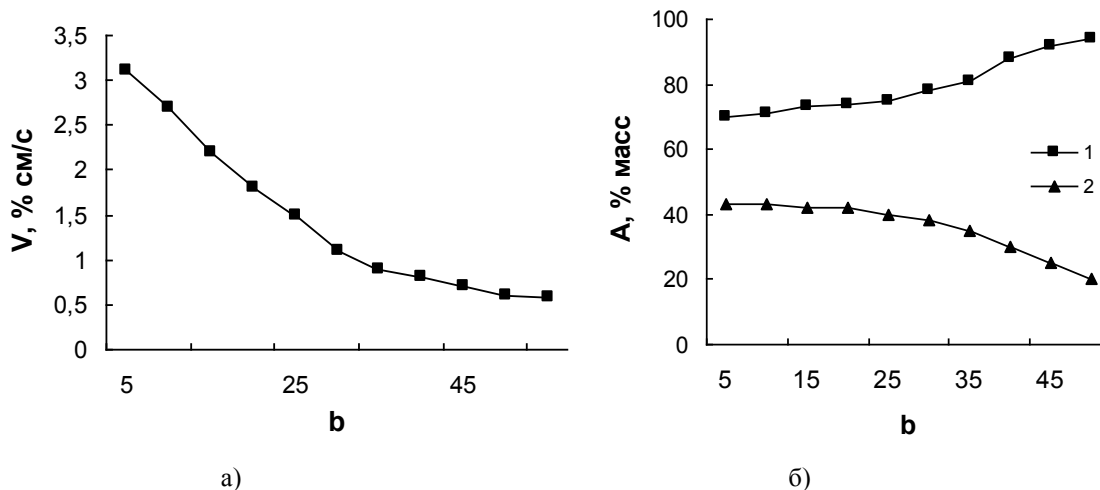
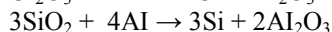
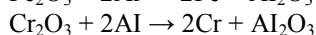
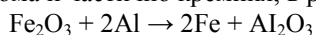


Рис. 1. Зависимость скорости горения (а) и величины (б) выхода оксидной фазы (1) и полноты фазаразделения (2) от состава исходной смеси ( $b$ )

С ростом ( $b$ ) масса оксидного слоя увеличивается. При анализе продуктов основное внимание было уделено области ( $b$ ), в которой происходило четкое разделение оксидной и металлической фаз.

На основании данных химического, металлографического и рентгенофазового анализа продуктов синтеза было установлено, что оксидный слой содержит 2 фазы: шпинель  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и твердый раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Химический анализ металлической и оксидной фаз показал, что в смесях  $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3/b\text{Cr}_2\text{O}_3$ , имеющих дефицит Al, при горении протекают конкурирующие химические превращения, первый из которых возникает в результате взаимодействия алюминия с оксидом железа (III). Этот процесс повышает температуру в зоне горения до  $1200^\circ\text{C}$ , инициируя дальнейшее окисление алюминия в реакциях с оксидами хрома и частично кремния, в результате чего температура возрастает до  $2000^\circ\text{C}$ .



Развиваемые в зоне горения высокие температуры способствуют разделению металлической и шлаковой фракций. Хром стекает в нижние слои образца, а в шлаковой части ближе к металлу находится корунд, затем уже твердые растворы с максимальной концентрацией  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  во внешнем поверхностном слое. Это полностью подтверждается результатами рентгенофазового анализа различных участков образца.

При уменьшении количества алюминия в шихте до 24% в фазовом составе продукта реакции чистый корунд уже отсутствует, но еще более четко фиксируются два твердых раствора на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При уменьшении содержания алюминия в шихте до 21% в процессе синтеза образуется уже не два, а один твердый раствор, содержащий около 57%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , и выделяется металлический хром. В образцах с 18 и 15% алюминия после прохождения синтеза опять регистрируются два твердых раствора, но уже на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в этих твердых растворах составляет соответственно 53 и 66%, и 55 и 73%.

Такая закономерность в изменении фазового состава с уменьшением количества вступающего в реакцию алюминия выглядит вполне естественно, если для оценки состояния материала при высоких температурах руководствоваться диаграммами состояния  $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  [1, 6]. Образование двух твердых растворов с большой разницей в параметрах решеток может быть обусловлено наличием расслоения в системе  $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  и растворение в этих двух фазах разного количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При содержании в шихте 18% алюминия температура разогрева образца в результате реакции горения будет выше, чем при 15%, и состояние материала будет соответствовать верхней части купола расслоения. Один твердый раствор в образце может быть получен, если состав шихты такой, что в процессе синтеза материала по диаграмме попадает в область эвтектики со стороны хрома, и кристаллизация его идет при одной температуре, то есть в отсутствие градиента температур и концентраций.

Таким образом, рентгенофазовый анализ синтезированных материалов при различном содержании в шихте алюминия показал, что в получаемом продукте, помимо металлического хрома образуются твердые

растворы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различной концентрации, и следовательно, разных температур плавления, изменяющихся в пределах точек плавления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На данном этапе исследований наибольший интерес представлял состав с 15% алюминия.

Полученное нами пикнометрическим методом значение плотностей изучаемого состава равно  $4,75 \text{ г/см}^3$ , а для исходной шихты -  $4,05 \text{ г/см}^3$ , то есть в результате синтеза получается материал, плотность которого возрастает на 17,5% по сравнению с исходной. Уплотнение материала в результате синтеза приводит к появлению большого количества пор, которые внутри образца, сливаясь, образуют значительные пустоты. Для этих же образцов проведена оценка кажущихся пористости и плотности, водопоглощения и объемной плотности. Результаты измерения по пяти образцам приведены в Таблице.

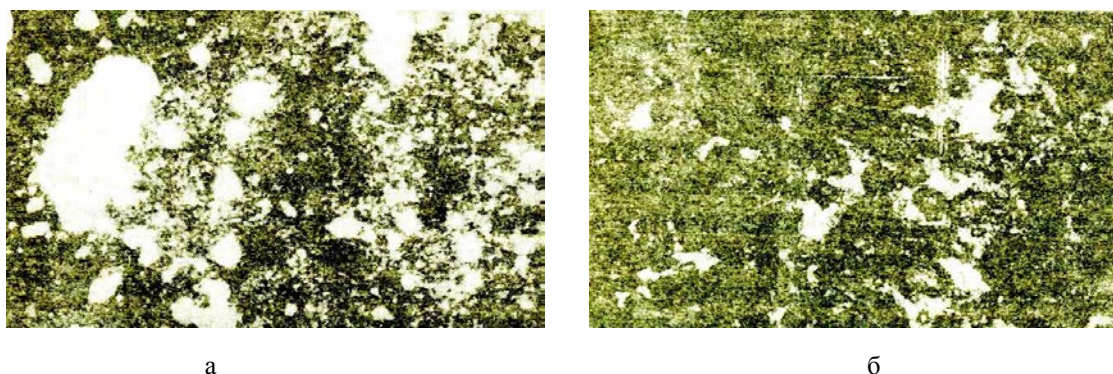
Материал образцов довольно плотен (объемная плотность достигает 3,88), малопористый (кажущаяся пористость может быть порядка 2,3%), слабо поглощает воду (порядка 0,6%).

**Табл.** Экспериментальные данные по определению несплошности образцов с 15%-ным содержанием алюминия

Номер образца	Кажущаяся плотность, %	Кажущаяся плотность, $\text{г/см}^3$	Водопоглощение, %	Объемная плотность
1	34,3	4,5	11,6	2,95
2	28,8	4,9	8,3	3,47
3	11,3	3,0	4,2	2,68
4	39,4	4,3	14,9	2,64
5	2,3	4,0	0,6	3,88

Существенное влияние на свойства изучаемых образцов оказывает температура горения. Проведенные петрографический и рентгенофазовый (РФА) анализы показали различное микростроение на внешней торцевой поверхности и внутренней части образца. В области, где температура была ниже, выделения хрома более мелкодисперсные, а твердые растворы образуют светлые и темные участки различной твердости. Темные участки выкрашиваются при шлифовке поверхности (Рис. 2).

По данным РФА, параметры этих твердых растворов составляют:  $a = 4,841 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,390 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,807 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Полученные результаты показывают, что из шихты одного состава можно получить различные материалы, изменяя только температуру реакции.



**Рис. 2.** Микроструктура верхнего (а) и нижнего (б) оснований образца после горения шихты с 15%-ным содержанием алюминия в условиях различного теплоотвода

### Выводы

1. Показана возможность использования метода СВС для получения огнеупорных материалов, из шихты, состоящей из хромитовой руды и алюминия.
2. Показано, что изучаемые смеси имеют широкие пределы горения, плавления и фазоразделения. Химический состав оксидных твердых растворов можно изменять в широких пределах, варьируя соотношение реагентов в исходной смеси, температуру исходной смеси и давление газа.
3. Разработанные подходы позволяют расширить концентрационные пределы оксидных твердых растворов в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и др., использовать доступную сырьевую базу.

### Список использованной литературы

1. **Диаграммы состояния силикатных систем:** справочник / под ред. Н. А. Торопова и др. Л.: Наука, 1969. Вып. 1. 821 с.
2. **Дир У. Л., Хаул Р. Л.** Породообразующие материалы. М.: Мир, 1966. С. 406-410.
3. **Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П.** Физико-химические и технологические составы СВС. М.: ЗАО «Бином», 1999.
4. **Мержанов А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. 287 с.
5. **Поваренных А. С.** Твердость минералов. Киев: Наукова думка, 1963. 304 с.
6. **Плинер Ю. А., Игнатенко Г. Ф.** Восстановление окислов металлов алюминием. М.: Metallurgia, 1967. 28 с.