

# 1. Технология промышленного производства высокодисперсного активированного альфа-оксида алюминия

В качестве исходного сырья для получения высокодисперсного активированного глинозема в разработанной технологии используются коммерчески доступные металлургический оксид алюминия (преимущественно в  $\gamma$ -форме) или байеровский гидроксид алюминия. Разработаны различные технологические режимы термической обработки коммерчески доступного сырья в области температур 1200 – 1600 °С, позволяющие получать высокодисперсные высокоглиноземистые продукты полифункционального назначения. Путем варьирования температурных режимов возможно целенаправленное получение как мономодальных, так и мультимодальных высокодисперсных порошков.

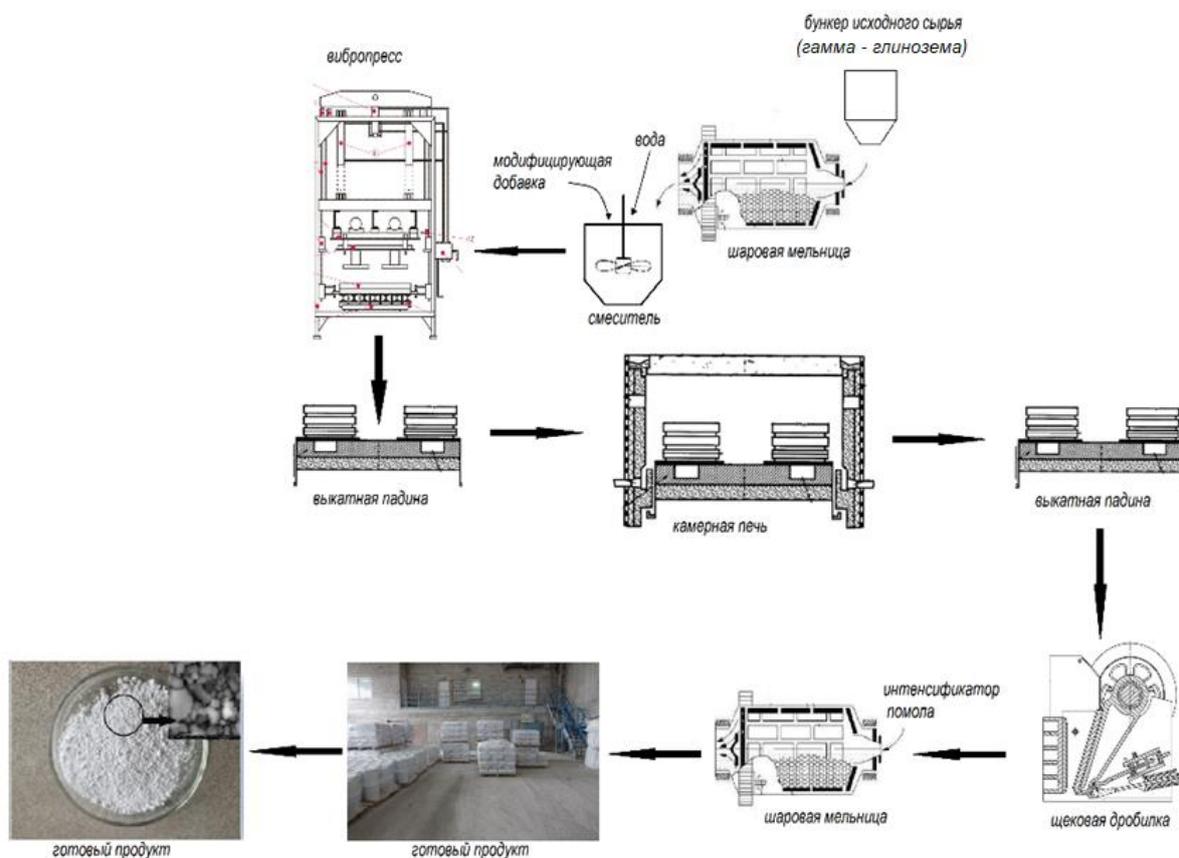
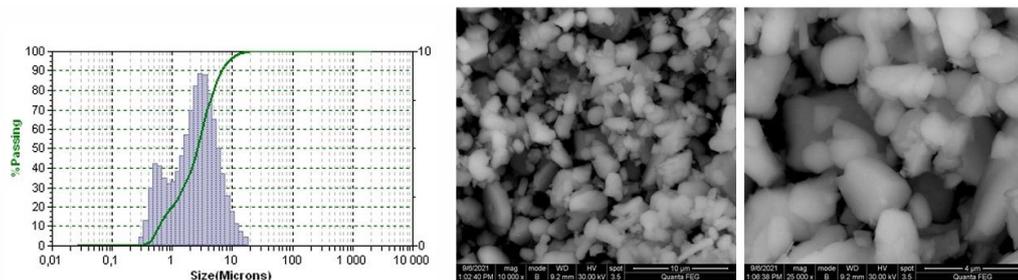


Рисунок 1 – Описание технологического процесса

### А) Бимодальный продукт



### Б) Мономодальный продукт

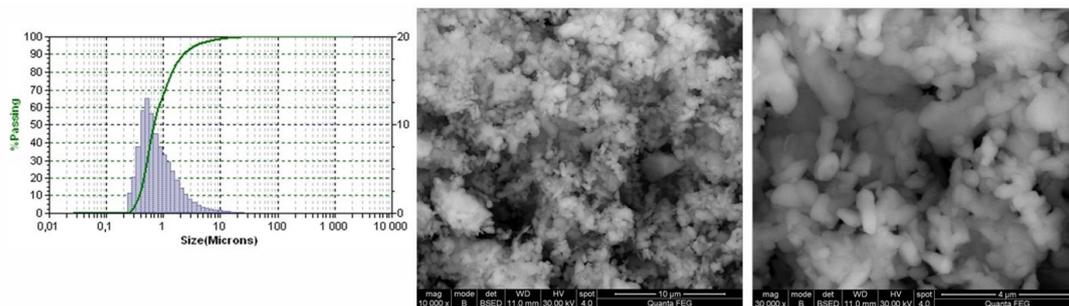


Рисунок 2 – Структурно-морфологические характеристики промышленного продукта

Таблица 1. Технические характеристики высокодисперсного активированного оксида алюминия

Показатель	Значение
Внешний вид	высокодисперсный порошок белого цвета
Химический состав: $Al_2O_3$ , %	не менее 99
Фазовый состав: $\alpha-Al_2O_3$ (корунд), %	не менее 90
Фракционный состав: $D_{50}$ (50 % частиц имеют размер меньше указанного), мкм	от 0,8 до 3,3

#### Преимущества разработанной технологии:

- использование в качестве сырья импортонезависимых отечественных металлургического глинозема и байеровского гидроксида алюминия;
- сокращение количества технологических операций и общей продолжительности технологического процесса;
- обеспечение сокращения энергозатрат на получение 1 т продукта;
- возможность получения высокоглиноземистых порошков полифункционального назначения;
- снижение себестоимости 1 т продукции.

Преимущества разработанного высокодисперсного активированного альфа-оксида алюминия:

- регулируемые размер первичных кристаллов и их зерновое распределение;
- высокая подвижность низкоцементных огнеупорных литевых масс при минимальной рабочей влажности за счет формирования матричной системы на основе высокодисперсного активированного альфа-оксида алюминия;
- обеспечение высокой плотности огнеупорных бетонов и изделий корундовой керамики при пониженных температурах обжига;
- высокая температурная стабильность и термостойкость.

Новизна разработанной технологии заключается в практической реализации принципиально новых подходов к технологическим режимам синтеза альфа-оксида алюминия и последующего механохимического диспергирования кальцинированного оксида алюминия. Это в свою очередь позволило обеспечить ряд максимальных положительных эффектов в процессах твердения, сушки и высокотемпературной эксплуатации теплотехнических композитов. В частности, одним из таких эффектов является формирование тонкопористой проницаемой структуры, которая позволяет проводить бездефектную ускоренную сушку теплотехнических бетонных композитов после укладки, а также повышает их коррозионную стойкость и термомеханическую прочность.

На производственных площадях компании ЗАО «ПКФ «НК»» (г. Старый Оскол) организовано крупнотоннажное промышленное производство высокодисперсного глинозема. Производительность технологической линии составляет 60 т/месяц. В 2023 году компанией ЗАО «ПКФ «НК»» уже произведено и успешно реализовано 275 тонн высокодисперсного активированного альфа-глинозема.

## **2. Технология промышленного производства особочистого высокоглиноземистого цемента**

Как известно, что в случае использования особочистого высокоглиноземистого цемента в составе низкоцементных огнеупорных масс нового поколения определяющий вклад в процессы твердения и набора прочности вносит фаза СА (моноалюминат кальция), а вклад фазы СА<sub>2</sub> (диалюминат кальция) крайне незначителен. Отличительной особенностью разработанной технологии является использование доступного отечественного глиноземистого сырья с медианным размером частиц D<sub>50</sub> примерно 10 мкм, что позволяет в процессе протекания реакции между γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и СаО обеспечить синтез целевых фаз СА и СА<sub>2</sub> при температуре ниже температуры фазового перехода Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из γ- в α-форму за счет предложенного оптимального режима термообработки шихты - скорости нагрева, температуры обжига и времени выдержки высокоглиноземистой шихты для получения клинкера с содержанием фазы СА не менее 80 масс. %.

Технология получения особочистого высокоглиноземистого цемента для низкоцементных огнеупорных литевых масс методом спекания реализуется следующим способом. В качестве исходных материалов используется отечественное сырье: известняк марки М-90 и глинозем Г-0 с кристаллической фазой γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

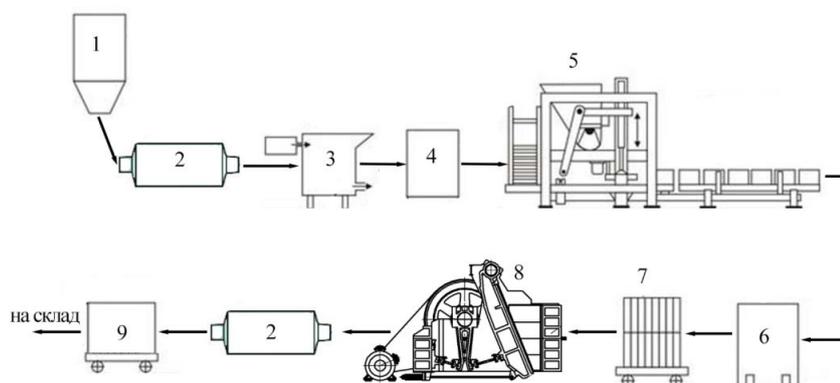


Рисунок 3 – Описание технологического процесса

Таблица 2. Технические характеристики особочистого высокоглиноземистого цемента

Показатель	Значение
Внешний вид	порошок белого цвета
Химический состав, масс. %: – содержание $Al_2O_3$ – содержание $CaO$ – содержание $Fe_2O_3$	не менее 70 не более 28 не более 1,0
Фазовый состав, масс. % – $CA_2$ – $CA$	20 - 30 70 - 80
Сроки схватывания: – начало, мин. – конец, мин.	не ранее 45 не позднее 600
Тонкость помола, остаток на сите 008 по ГОСТ 6613	не более 8 %
Удельная поверхность, $см^2/г$	4000 - 4500
Прочность при сжатии в возрасте 72 часов, МПа	не менее 70

#### Преимущества разработанной технологии:

- использование в качестве сырья импортонезависимых отечественных компонентов;
- важным преимуществом разработанной технологии является использование сырья с оптимальным гранулометрическим составом, а также проведение синтеза клинкерных фаз, обеспечивающего получение соотношения  $CA:CA_2$  80:20, что обеспечивает высокие прочностные характеристики и улучшенные сроки схватывания.

#### Научная новизна:

- установлено, что использование предварительно измельченного  $\gamma$ -глинозема с медианным размером зерен 10 мкм и разрушенной сферолитной микроструктурой сдвигает процессы образования кальций-алюминатных соединений в низкотемпературную область. До 1200 °С происходит полное расходование прекурсоров и образование максимального количества промежуточной фазы  $Cl_2A_7$ , а также интенсивно синтезируются клинкерные фазы  $CA$  и  $CA_2$ . Это объясняется синергетическим действием двух факторов: во-первых, с уменьшением размеров зерен оксида алюминия сокращается время доставки  $Ca^{2+}$  в реакционные зоны; во-вторых, в синтезе кальций-алюминатных фаз участвуют только метастабильные формы  $Al_2O_3$  с очень высокой реакционной активностью.

– выявлено синергетическое действие двух факторов на процессы фазообразования клинкерных минералов. Во-первых, поскольку процессы синтеза кальций-алюминатных фаз в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  лимитируются скоростью диффузии катионов кальция в направлении ядра зерен глинозема, то уменьшение их размера однозначно будет сокращать время доставки  $\text{Ca}^{2+}$  в зону реакции. Также положительное влияние оказывает увеличение площади межфазной поверхности. Во-вторых, при температурах до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  глинозем находится в метастабильных  $\gamma$ - или  $\theta$ -модификациях. Такие низкотемпературные формы оксида алюминия являются более химически активными, чем корунд, что, на наш взгляд, способствует лучшей диффузии групп  $\text{AlO}_4^{5-}$  и увеличению скорости реакций синтеза алюминатов кальция.

Разработанная технология производства инновационного продукта – особочистого высокоглиноземистого цемента – базируется на использовании полностью импортонезависимых сырьевых материалов. Организовано промышленное производство особочистого высокоглиноземистого цемента на производственных площадях компании ЗАО «ПКФ «НК»» (г. Старый Оскол).

Производственная мощность действующей технологической линии составляет 50 т/месяц. В настоящее время особочистый высокоглиноземистый цемент, производимый по инновационной технологии компанией ЗАО «ПКФ «НК»» (г. Старый Оскол), используется при производстве низкоцементных теплотехнических огнеупорных композитов нового поколения, а также отгружается сторонним потребителям из Белгородского региона и других регионов России.

### **3. Создание крупнотоннажного производства теплотехнических композиционных материалов нового поколения с использованием отечественных импортонезависимых сырьевых компонентов**

Исходные сырьевые материалы, входящие в состав теплотехнического вибролитьевого композиционного материала (ТВКМ) и теплотехнического саморастекающегося композиционного материала (ТСКМ):

- высокоглиноземистый шамот фракций 6,0-3,0 мм; 3,0-1,0 мм и 1,0-0 мм (отечественный шамот муллитокорундовый кусковой — ШМК);
- тонкомолотый высокоглиноземистый шамот фракций менее 0,09 мм (отечественный ШМК);
- электроплавленный корунд фракций 6,0-3,0 мм; 3,0-1,0 мм и 1,0-0 мм (РУСАЛ, Россия);
- субмикронный активированный оксид алюминия (ЗАО «ПКФ «НК»»), Россия);
- особочистый высокоглиноземистый цемент (ЗАО «ПКФ «НК»»), Россия);
- волокно (Фибра Эксперт, Россия).

Таблица 3. Технические характеристики ТВКМ и ТСКМ

Показатель	Значение
Внешний вид	зернистый материал светло-коричневого цвета
Химический состав, масс. %:	
– содержание $Al_2O_3$	не менее 75
– содержание $CaO$	не более 2,5
– содержание $Fe_2O_3$	не более 1,5
Кажущаяся плотность, $кг/м^3$	не менее 2700
Предел прочности при сжатии:	
– после сушки при 110 °С	не менее 100 МПа
– после термообработки при 1300 °С	не менее 60 МПа
Изменение размеров при:	
после 800 °С	не более 0,2 %
после 1500 °С	не более 1,0 %
Предельная температура эксплуатации	не менее 1500 °С

Таблица 4.1 Сравнение основных характеристик высокодисперсного активированного альфа-оксида алюминия

Основные характеристики продукции/технологии	Аналоги продукции/технологии			Разработанный инновационный продукт (торговая марка СМАЛОКС)
	Зарубежный	Зарубежный	Отечественный	
	СТС-20 Almatis (Германия)	NO-625 10 Nabaltec (Германия)	ГРТ АО «БКО»	

Химический состав: $Al_2O_3$ , %	не менее 99	не менее 99	не менее 99	не менее 99
Фазовый состав: $\alpha$ - $Al_2O_3$ (корунд), %	не менее 90	не менее 99	не менее 99	не менее 90
Фракционный состав: $D_{50}$ (50 % частиц имеют размер меньше указанного), мкм	1,8	2,5	2,5	от 0,8 до 3,3

Таблица 4.2 Сравнение основных характеристик особочистого высокоглиноземистого цемента

Основные характеристики продукции/технологии	Аналоги продукции/технологии		Разработанный инновационный продукт (торговая марка NK-CEM 72)
	Зарубежный Secar-71 Imerys Aluminates (Kerneos) (Франция)	Отечественный СЕМБОР-70 АО «БКО»	
Химический состав, масс. %: – содержание $Al_2O_3$ – содержание CaO – содержание $Fe_2O_3$	70,5 28,5 не более 0,3	не менее 69 не более 30 не более 0,3	не менее 70 не более 28 не более 0,3
Фазовый состав, масс. % CA <sub>2</sub> CA	19-20 61-62	19-20 66-67	20-30 70 - 80
сроки схватывания: – начало, мин. – конец, мин.	не ранее 165 не позднее 240	не ранее 90 не позднее 480	не ранее 45 не позднее 600
удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	4400	4500	4000 - 4500
прочность при сжатии в возрасте 72 часов, МПа	52,4	52,1	не менее 70

Таблица 4.3 Сравнение основных характеристик теплотехнических композиционных материалов нового поколения

Основные характеристики продукции/технологии	Аналоги продукции/технологии		Разработанный инновационный продукт (торговая марка NK-Cast L150SM)
	Зарубежный PLICAST LX 58 Calderis (Германия)	Отечественный BORCAST-80W (S) АО «БКО»	

Химический состав, %: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO	57,0 2,3	80,0 2	≥75,0 2,5
Предел прочности при сжатии (после сушки), МПа: после 110 °С после 1300 °С	95 -	50 65	≥ 100 ≥ 60
Остаточные изменения размеров при нагреве 1500 °С, %	2,5	2,7	не более 1,0
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,6	2,6	не менее 2,7

Основные положительные моменты расширения производства ТКМ нового поколения для Белгородского региона и страны в целом:

- увеличение заработной платы;
- обеспечение предприятий, использующих в своей деятельности теплотехнические материалы, инновационными теплотехническими композиционными материалами в результате увеличения их выпуска в условиях массового высокотехнологичного производства;
- создание новых рабочих мест;
- укрепление научного потенциала (разработка и внедрение новейших технологий производства).

Разработанная технология крупнотоннажного производства теплотехнических композиционных материалов нового поколения базируется на использовании полностью импортонезависимых сырьевых материалов. Организовано промышленное производство теплотехнических композиционных материалов нового поколения на производственных площадях компании ЗАО «ПКФ «НК»» (г. Старый Оскол).

В 2023 году выпущено 1000 т теплотехнических композиционных материалов нового поколения на общую сумму более 129 млн. руб.