

К. В. Файрузов¹, д. т. н. И. Д. Кашеев², к. т. н. К. Г. Земляной² (✉), Е. Ф. Чайка

¹ ПАО «Группа «Мagneзит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

² ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 622.368.2.046.4

СПЕКАНИЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОГО МАГНЕЗИТА

Исследованы состав и свойства двух видов кальцинированных порошков оксида магния, различающихся химическим составом. Различие в химическом и фазовом составах обуславливает разное поведение порошков при высокотемпературном обжиге. Микроструктура полученных брикетов различается по количеству стеклофазы, виду и размерам пор, а также по размеру и качеству кристаллов периклаза. Брикет с требуемой для получения качественных изделий кажущейся плотностью не менее 3,35 г/см³ можно получить из плотноспеченных порошков оксида магния без спекающих добавок только при температуре обжига не ниже 1850 °С с выдержкой при конечной температуре не менее 2 ч.

Ключевые слова: периклаз, декарбонизированный магнезит, периклазовые брикеты, лимонное число, удельная поверхность частиц.

Огнеупоры на основе оксида магния в настоящее время являются основными для футеровки тепловых агрегатов в черной (стале-плавильный передел) и цветной (производство меди и никеля) металлургии. Основные технологии получения оксида магния — разложение разных природных пород (магнезита, брусита, доломита), а также гидрохимическое получение из бишофита, морской воды и техногенных отходов [1–5]. При этом общей тенденцией повышения стойкости периклазовых огнеупоров является требование к чистоте самого периклаза [6]. При производстве спеченных периклазовых порошков использование более чистого сырья связано с проблемой спекания до кажущейся плотности не менее 3,35 г/см³ материалов, содержащих не менее 97 мас. % MgO.

По литературным данным, для получения плотного спеченного продукта существуют два метода. Первый метод — спекание при температурах, близких к температурам плавления материала, что требует значительных энергозатрат, второй метод — использование механической активации [7–9] и/или спекающих добавок [10–13], в результате чего можно получать плотные огнеупорные материалы с пониженной открытой пористостью при более низких температурах.

В настоящее время существует несколько технологий получения спеченного периклаза из магнезиального сырья. Самая массовая из них — производство плотноспеченного периклаза (deadburnedmagnesia — DBM) в шахтных или вращающихся печах за один цикл. Эта технология была изобретена в конце прошлого века и характеризуется высокими энергозатратами (до 450 кг усл. топлива/т продукта во вращающихся печах), повышенным расходом сырья (4–4,5 т/т готовой продукции), низким выходом целевой фракции и плотностью DBM до 3,24–3,27 г/см³. Помимо этого вращающиеся печи требуют высоких затрат на ремонт и обслуживание. Все эти причины привели к постепенному переходу от вращающихся печей к шахтным.

В 70-х годах прошлого века внедряется раздельная технология получения спеченных периклазовых порошков: кальцинация и высокотемпературное спекание магнезиального сырья в разных агрегатах. На первой стадии в многопородовых печах, ориентированных на декарбонизацию, или в отдельных декарбонизаторах, расположенных перед вращающимися или шахтными печами, получается слабоспеченный магнезит (ССМ). При этом разная температура разложения магнезита MgCO₃ (700–750 °С) и известняка/доломита (Mg, Ca)CO₃ (800–900 °С) способствует дополнительному термическому обогащению целевого продукта по оксиду кальция и силикатам путем отсева обожженного продукта на ситах. Полученный ССМ в дальнейшем направляется на помол, брикетирование и обжиг в высокотемпературных шахтных печах. Данная технология характеризуется меньшим примерно в 2 раза удельным расходом топлива, сырья и повышенным выходом целевых фракций, плот-



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

ностью материала до 3,37 г/см³. Для спекания более чистого оксида магния необходима более высокая температура обжига (не ниже 1800 °С, лучше до 2000 °С). Таким образом, снижение температуры обжига чистого кальцинированного оксида магния без потери им огнеупорных и термомеханических свойств является актуальной задачей снижения себестоимости продукции.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследованных материалов определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X (Thermo Scientific, США) с применением программы UniQUANT (Rh K_α-излучение, мощность трубки 50 Вт, напряжение 4–50 кВ с шагом 1 кВ, ток 0–1,98 мА с шагом 0,02 мА, детектор Si(Li), энергетическое разрешение 150 эВ).

Активность оксида магния по лимонному числу, удельную поверхность и фракционный состав порошков определяли по ГОСТ 34445–2018. «Магний оксид наноструктурированный. Технические требования и методы измерений (анализа)».

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре с вращающимся

анодом X'tra фирмы ARL (Cu K_α-излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 5,00–85,00 град, шаг сканирования 0,02 град, скорость съемки 8 град/мин). Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных PDF 22016. Полуколичественную оценку содержания фаз проводили с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [14].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6390LA (Jeol, Япония) с вольфрамовым катодом. Условия съемки 20 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 11 мм.

На первом этапе работы исследовали процесс спекания чистых исходных магниезиальных порошков (табл. 1), полученных декарбонизацией природных магнезитов. Из табл. 1 видно, что порошок № 1 содержит большее количество примесей (суммарно до 4,9 %), имеет более высокое отношение CaO/SiO₂ и большую активность по лимонному числу, чем порошок № 2.

Порошки № 1 и 2 фракции мельче 2 мм мололи в шаровой трубной мельнице до получения фракции мельче 100 мкм. Интегральные кривые распределения продуктов помола показаны на рис. 1. Видно, что после помола в одинаковых

Таблица 1. Характеристика порошков декарбонизированного магнезита

Порошок	Содержание, %					CaO/SiO ₂	Удельная поверхность, м ² /г	Лимонное число, с
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	$\Delta m_{\text{прк}}$			
№ 1	95,1–95,9	1,0–1,4	1,3–2,2	1,1–1,7	1,03–1,35	1,20–1,79	1,20–1,45	38–45
№ 2	97,1–97,3	0,92–0,96	1,1–1,3	0,33–0,42	1,31–1,79	1,16–1,41	2,0–2,21	23–25

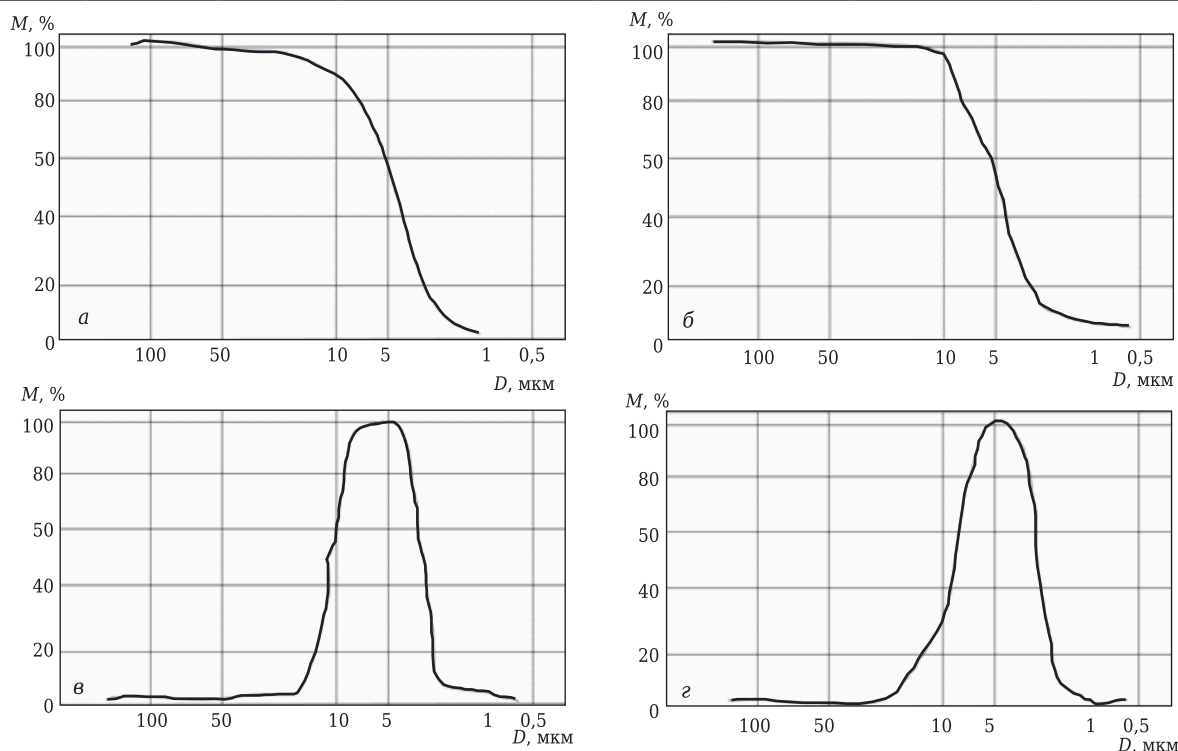


Рис. 1. Интегральные (а, б) и дифференциальные (в, г) кривые распределения частиц по размерам после помола порошков № 1 (а, в) и № 2 (б, г)

Таблица 2. Характеристика молотых порошков

Порошок	Средний диаметр D , мкм	Мода, мкм	D_{50} , мкм	D_{90}^{*1} , мкм	D_{10}^{*2} , мкм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
№ 1	12,12	6,85	6,01	21,55	0,54	1,035
№ 2	10,73	5,77	6,27	21,85	0,60	0,745

^{*1} D_{90} — 90 % частиц менее данного диаметра.
^{*2} D_{10} — 10 % частиц менее данного диаметра.

условиях порошки имели разные фракционный состав и удельную поверхность (табл. 2), что указывает на лучшую измельчаемость порошка № 2 и его более тонкий фракционный состав.

Фазовый состав декарбонизированных порошков включает периклаз с основными примесями в виде кварца и кальцита (табл. 3).

Брикетирование кальцинированных порошков осуществляли на валковом механическом прессе с подпрессовкой всухую без использования связующих. Брикетывали форму чечевицы размерами 15×12 мм. Открытая пористость брикетов из порошков № 1 и 2 составляла соответственно 35 и 30 %, кажущаяся плотность — соответственно 2,11 и 1,98 г/см³. Брикетывали при 1870 °С (от 1500 до 1870 °С 8 ч), 1660 °С (от 1500 до 1660 °С 4 ч) и 1680 °С (от 1500 до 1680 °С 5 ч). Физико-химические свойства и фазовый состав обожженных брикетов приведены в табл. 4. Видно, что несмотря на различие свойств исходных порошков свойства брикетов после обжига примерно одинаковы с учетом их фазового состава (количества силикатной стеклофазы).

Микроструктура полученных брикетов показана на рис. 2. Брикетывали из порошка № 1 (см.

Таблица 3. Фазовый состав кальцинированных порошков

Фаза	Массовая доля фазы, %, в порошке	
	№ 1	№ 2
Периклаз	98,2	99,0
Кварц	1,0	0,3
Кальцит	0,9	—

рис. 2, а) от зеленовато-коричневого до темно-коричневого цвета сложены неправильными округлыми зернами периклаза с содержанием MgO 95–97 %. Размер зерен до 50 мкм, преобладающие размеры 20–40 мкм. Между кристаллами развиты пленки силикатов (монтichelлит, реже мервинит) шириной до 10 мкм. Поры мелкие, изолированные, размерами до 50 мкм, преобладают поры размерами 5–20 мкм. Пытрещины шириной 100–500 мкм проходят через всю гранулу. Общая пористость брикета составляет 9–10 % (в том числе поры, трещины).

Брикетывали из порошка № 2 (см. рис. 2, б) от бежевого до светло-коричневого цвета сложены округлыми кристаллами периклаза с содержанием MgO 99 %. Размеры кристаллов до 40 мкм, преобладают кристаллы размерами 10–30 мкм. Между кристаллами периклаза наблюдаются силикатные пленки (мервинита, реже монтichelлит).

Таблица 4. Характеристика обожженных периклазовых брикетов

Порошок	Свойства ^{*1} брикетов, обожженных при температуре, °С			Фазовый состав ^{*2} , %	
	1660	1680	1870	периклаз	монтichelлит
№ 1	3,33/3,28	6,24/3,22	1,73/3,30	97	2,2
№ 2	3,14/3,26	5,95/3,26	1,86/3,31	97	0,9

^{*1} В числителе — открытая пористость, %; в знаменателе — кажущаяся плотность, г/см³.
^{*2} После обжига при 1870 °С.

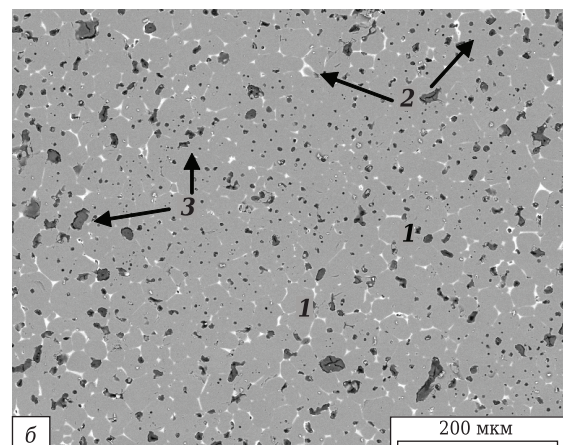
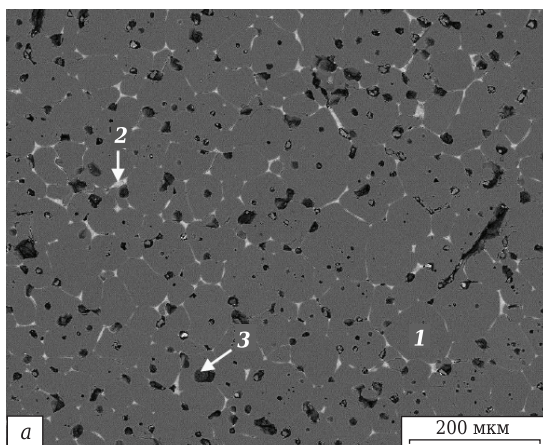


Рис. 2. Микроструктура обожженных периклазовых брикетов из порошка № 1 (а) и № 2 (б): 1 — периклаз; 2 — монтichelлит; 3 — поры. ×1000

челлита) шириной до 10 мкм. Поры в образце мелкие, округлые, изолированные, редко сдвоенные, размерами до 50 мкм; преобладают поры размерами 5–20 мкм. Наблюдаются также единичные поры-трещины, идущие от периферии к центру. Общая пористость брикета составляет 5–8 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

■ Исследуемые порошки № 1 и 2 имеют некоторые различия по химическому составу: содержание MgO 95 и 97 мас. %, примесей 5,3 и 3,7 мас. % соответственно (см. табл. 1). Вследствие более чистого химического состава порошок № 2 имеет лимонное число в пределах 23–25, в то время как у порошка № 1 оно составляет 38–45 с.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122.
2. Смирнов, А. Н. Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов [Электронный ресурс] URL: <http://steellab.com.ua/news/2014/01/01.php>.
3. Аксельрод, Л. М. Огнеупорная отрасль в 2020 г., тенденции ее развития. Часть 1 / Л. М. Аксельрод, В. Гартен // Новые огнеупоры. — 2021. — № 12. — С. 61–69.
4. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезитовых порошков в СНГ (3-е изд.) / INFOMINE Research Group. — М. : ИнфоМайн, 2011. — 137 с.
5. Козерожец, И. В. Получение, свойства и применение наноразмерных порошков оксида магния. Обзор / И. В. Козерожец, Г. П. Панасюк, Л. А. Азарова [и др.] // Теоретические основы химической технологии. — 2021. — Т. 55, № 6. — С. 663–669. DOI: 10.31857/S004035712106004X.
6. Вислогузова, Э. А. Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров // Э. А. Вислогузова, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.
7. Косенко, Н. Ф. Регулирование спекаемости оксида магния с помощью механохимической обработки различного типа / Н. Ф. Косенко, Н. В. Филатова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 2009. — Т. 52, № 9. — С. 81–84.
8. Кащеев, И. Д. Влияние способа измельчения порошков плавленной шпинели и периклаза на их свойства / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 36–42.
9. Кащеев, И. Д. Влияние способов измельчения на состав поверхности и спекание хромита / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 18–23.
10. Хорошавин, Л. Б. Магнезиальные огнеупоры : справочник / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
11. Лысенко, В. И. Керамика из нанопорошков оксида магния : создание и свойства / В. И. Лысенко // Наоиндустрия. — 2016. — № 4 (66). — С. 94–97.
12. Кащеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 746 с.
13. Алленштейн, Й. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания (пер. с нем.) / Й. Алленштейн. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
14. Hubbard, C. R. The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174. ■

Получено 29.03.22

© К. В. Файрузов, И. Д. Кащеев,
К. Г. Земляной, Е. Ф. Чайка, 2022 г.