

УДК 666.762.14:622-156.002.68

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Приведены особенности химико-минерального состава шлама нормального электрокорунда и трансформация его составляющих в процессе окислительного обжига, а также анализ шамота из комплексного техногенного сырья и каолина. Указаны свойства образующегося муллита и стеклофазы, огнеупорность муллита из разных составляющих. Непременным условием получения в пересыпающемся слое качественных шамота и муллита является окисление низших соединений титана, содержащихся в шламе. Температура появления жидкой фазы 830–1130 °С. Примеси-минерализаторы снижают вязкость алюмосиликатного расплава.

Ключевые слова: техногенное сырье, шлам нормального электрокорунда (ШНЭ), муллит, шамот, огнеупоры, нестехиометрический состав, степень муллитизации, огнеупорность, примеси-минерализаторы, вязкость, низшие соединения.

В связи с дефицитом некоторых видов сырья, используемого в производстве алюмосиликатных огнеупоров, для его экономии и снижения себестоимости готовых изделий, а также с учетом комплексного подхода к решению проблемы использования промышленных отходов и охраны окружающей среды представляет интерес изучение возможности применения техногенных источников минеральных ресурсов [1–4]. Разработка принципиально новых и совершенствование существующих схем производства алюмосиликатных огнеупоров на основе синтеза муллита с применением шлама нормального электрокорунда (ШНЭ) [2, 3] требует углубленного исследования особенностей химико-минерального состава как исходных материалов, так и продуктов их превращения при обжиге.

В настоящей работе приводятся результаты петрографических исследований минерального и фазового составов ШНЭ, особенностей микроструктуры и фазового состава готовых изделий МКРА, МКС-72, МЛС-62, полученных с использованием ШНЭ. Исследования проводили с применением современных методов технической петрографии на микроскопах в отраженном и проходящем свете со стандартным набором иммерсионных жидкостей ИЖ-98 при 400–1450-кратном увеличении. Использовали высокотемпературную петрографию с применением микроскопа МНО-2. Кроме того, применяли диагностическое травление в плавиковой и соляной кислотах, огнеупор-

ность муллита определяли по ГОСТ 4070–2000 (ISO 1893–89).

Известно, что химический и фазовый составы алюмосиликатных изделий определяются составом и свойствами сырья. Огнеупорность и температура начала размягчения алюмосиликатных изделий зависят не только от количества в них Al_2O_3 , но и от общей суммы плавней и отчасти от их химической природы [3]. По своим физико-химическим свойствам ШНЭ, образующийся в ОАО «Запорожбразив» в количестве 250–300 т, представляет собой ценное комплексное техногенное месторождение и находится в открытом складировании. Согласно ТУ У 268-0022222-056:2006 в ШНЭ содержится не менее 86 % Al_2O_3 , 3,82 % TiO_2 , 2,51 % Fe_2O_3 , 2,11 % SiO_2 . Отличительной особенностью сырья является наличие примесей-минерализаторов — соединений железа и титана — в количестве, не превышающем их содержания в природном сырье и техническом глиноземе. Как показывают микроскопические исследования, примеси-минерализаторы как находятся в виде отдельных составляющих шлама, так и образуют включения, грубые дисперсии и твердый раствор в корунде. Шлам имеет серую окраску с фиолетовым оттенком и состоит в основном из мелких частиц размером менее 50 мкм. Однако встречаются обломки корунда и стеклофазы размерами 10–12 мм.

По данным микроскопического анализа, ШНЭ состоит главным образом из зерен электрокорунда (80 об. %), а также соединений титана и гид-

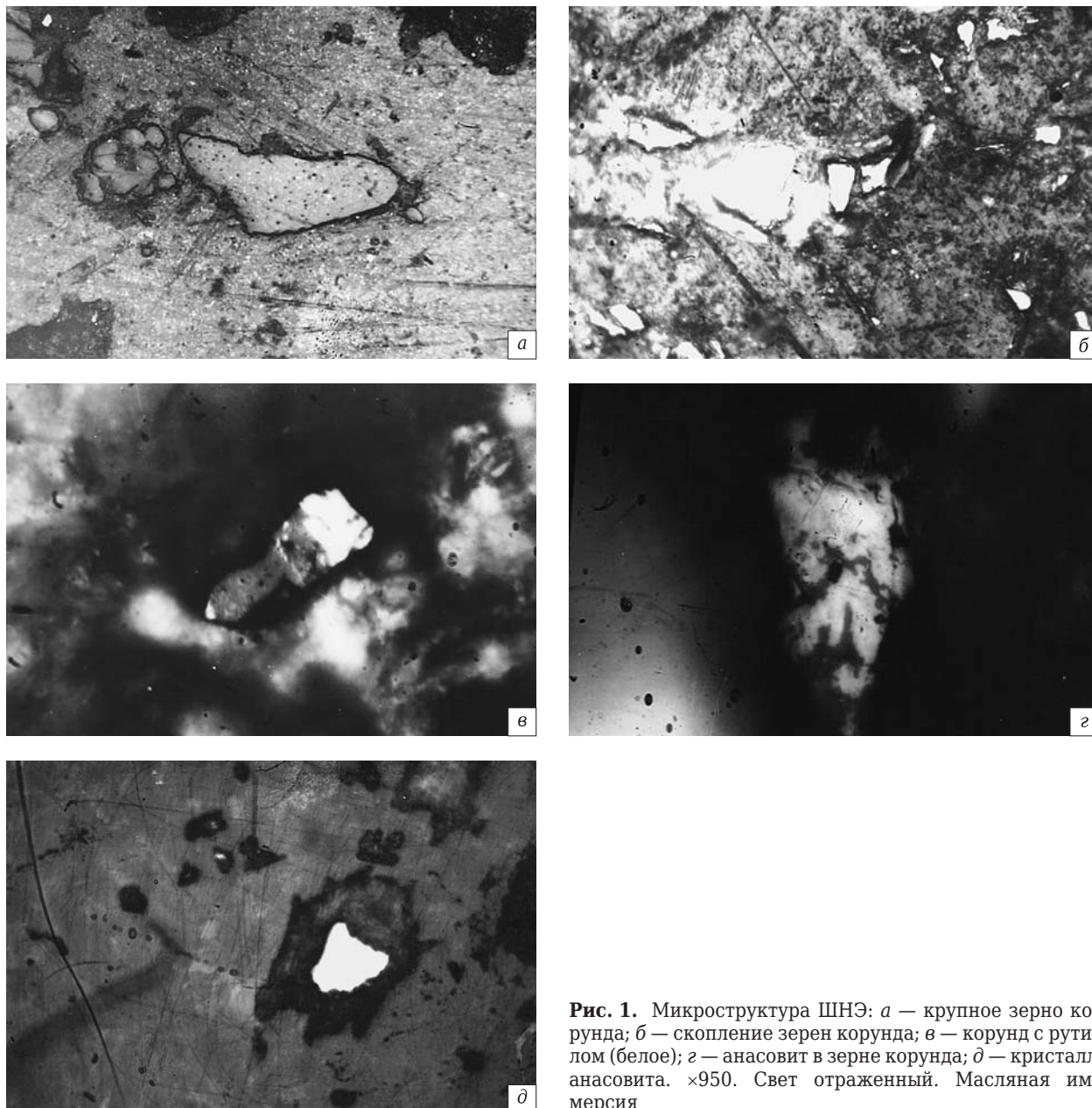


Рис. 1. Микроструктура ШНЭ: *а* — крупное зерно корунда; *б* — скопление зерен корунда; *в* — корунд с рутилом (белое); *г* — анасовит в зерне корунда; *д* — кристалл анасовита. $\times 950$. Свет отраженный. Масляная иммерсия

ратных соединений железа (15 об. %). Встречаются гексаалюминат кальция, стекло, пластинки графита, дисперсные корольки ферросилиция, тиалит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (рис. 1). Корунд находится в виде зерен неправильной обломочной формы, низший оксид Ti_2O_3 в виде твердого раствора в корунде (см. рис. 1, *а, б*) [3, 5]. При косом освещении полированных шлифов ШНЭ, изготовленных с использованием самотвердеющей пластмассы «Протакрил-М», в зернах корунда наблюдается рассеивание света — явление Тиндаля, заметно усиливающееся при применении масляной иммерсии. Явление обусловлено присутствием в ШНЭ примесей оксидов титана в виде дисперсной фазы. В некоторых обломках ШНЭ обнаружены по базальной отдельности кристалла тонкие пересе-

кающиеся иголки рутила, имеются золоти-сто-желтые включения TiO . Отдельные зерна разъедены примесями, покрыты пленкой гидроксидов железа, которые придают зернам оранжевую или коричневую окраску.

Тиалит представлен удлинёнными призматическими кристаллами с характерным плеохроизмом от серого и бесцветного цвета до ярко-голубого с показателем преломления более 1,97 (рис. 2). Кристаллы рутила редки (см. рис. 1, *в*). Встречаются отдельные неправильной формы пластинки анасовита Ti_3O_5 ; в тонких слоях они просвечивают синим цветом (см. рис. 1, *д*). Таким образом, ШНЭ в минералогическом отношении представляет собой сочетание многих соединений титана при преимущественном содержании субоксидов титана.

Для экспериментального подтверждения перспективности использования ШНЭ в огнеупорной промышленности и оценки потенциальных возможностей шлама при синтезе муллита исследовали фазовые превращения шлама при обжиге на воздухе в интервале 400–1500 °С с выдержкой 3 ч при отборе пробы через каждые 100 °С. Нагрев до 400 °С приводит в основном к удалению гигроскопической влаги и дегидратации гидроксидов железа, в том числе лимонита. В интервале 600–700 °С анасовит окисляется до анатаза — высокотемпературной модификации TiO_2 . Результаты иммерсионного анализа показали, что из непрозрачных, просвечивающих в тонких слоях синим цветом пластин анасовит превращается в прозрачные желтоватые и буроватые кристаллы анатаза. Анатаз содержит в твердом растворе Fe_2O_3 . При 800 °С начинает образовываться рутил. Процесс завершается при 1000 °С.

В полированных шлифах отчетливо наблюдается распад твердого раствора Ti_2O_3 в корунде. В трещинах на поверхности зерен Al_2O_3 образуются иголки рутила в результате окисления Ti_2O_3 при 1000–1200 °С. В интервале 1400–1500 °С вокруг зерен корунда образуется каемка остеклованного рутила. Окраска ШНЭ при нагреве изменяется от темной до светло-желтой. Проба порошкообразного ШНЭ спекается при 1500 °С. Стеклофаза является связующей составляющей и цементирует отдельные ингредиенты обожженного ШНЭ.

Изучение стеклофазы в иммерсионных препаратах показало, что она прозрачна или имеет бурый цвет, неоднородна, содержит поляризующие микролиты, высокопреломляющую фазу, мельчайшие непрозрачные частицы. Преломление стеклофазы колеблется в широких пределах ($N = 1,575 \div 1,735$). Прозрачная разновидность стеклофазы представлена стеклом с $N = 1,606$. В пробах обожженного ШНЭ обнаружено стекло, близкое по составу к анортитовому с N , равным около 1,575. Стекло, содержащее гематит, имеет буро-красный цвет и высокий показатель преломления. В исследуемых пробах обожженного ШНЭ призматический тиалит не обнаружен. Детальный анализ прозрачных стекол светло-голубого цвета позволил установить процесс трансформации тиалита в стекло. Изредка наблюдаются реликты остаточного тиалита в центральной части осколков стекла. Полученные результаты петрографического анализа хорошо согласуются с данными авторов статьи [3] о превращениях ШНЭ при нагреве на воздухе, изученных на дериватографе фирмы MOM.

Для рекомендации технологического процесса производства алюмосиликатных огнеупоров с применением ШНЭ исследовали образцы шамота,

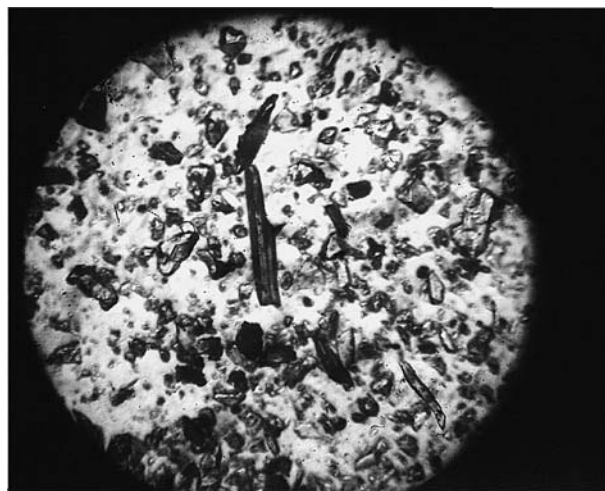


Рис. 2. Тиалит в ШНЭ. $\times 400$. Свет проходящий

полученного в пересыпающемся слое во вращающейся печи [2, 3]. Шамот на основе измельченного каолина ПЛК0 и ШНЭ отличался значительной степенью муллитизации. Количество муллита в шамоте, полученном во вращающейся печи из ШНЭ и каолина, составляло 74 %. Длиннопризматический муллит размерами 32,4–48,6 мкм с $N_g = 1,686$ и $N_p = 1,662$, обладающий плеохроизмом, составляет основу шамота и сцементирован прослойками желто-бурого стекла с $N = 1,555 \div 1,558$ (рис. 3). Повышенные показатели преломления муллита, желтый цвет, яркие поляризующие точки по границам кристаллов свидетельствуют о том, что муллит содержит в виде твердого раствора оксиды железа и титана [3, 6]. В ряде случаев в призмах муллита по торцу кристалла встречается TiO_2 . Кроме того, в проходящем свете обнаружены как в сростках, так и в отдельных призмах муллита дисперсные ядра Al_2O_3 , включения высокопреломляющей фазы.

Результаты оптического анализа показывают, что муллит нестехиометрического состава обладает гетероструктурой. Муллит из шамота, полученного из ШНЭ и каолина во вращающейся печи, в пересчете на оксиды имеет следующий состав, мас. % [3]: Al_2O_3 73,29, SiO_2 24,00, TiO_2 1,83, Fe_2O_3 0,34, MgO — следы, K_2O — следы. Как указывают авторы статьи [3], теоретическое отношение атомных масс Al/Si в муллите составляет 2,893, а для муллита, полученного из ШНЭ и каолина во вращающейся печи, — около 3,0, что указывает на образование твердого раствора Al_2O_3 в муллите. Однако следует отметить, что отношение Si/Al в муллите из ШНЭ и каолина равно 0,32, а в муллите стехиометрического состава — 0,392. Известно, что Ti^{4+} замещает Si^{4+} , а Fe^{3+} — Al^{3+} . Согласно оптическим данным, преломление муллита равно 1,686, что соответствует содержанию TiO_2 и Fe_2O_3 в нем до 3 % [6].

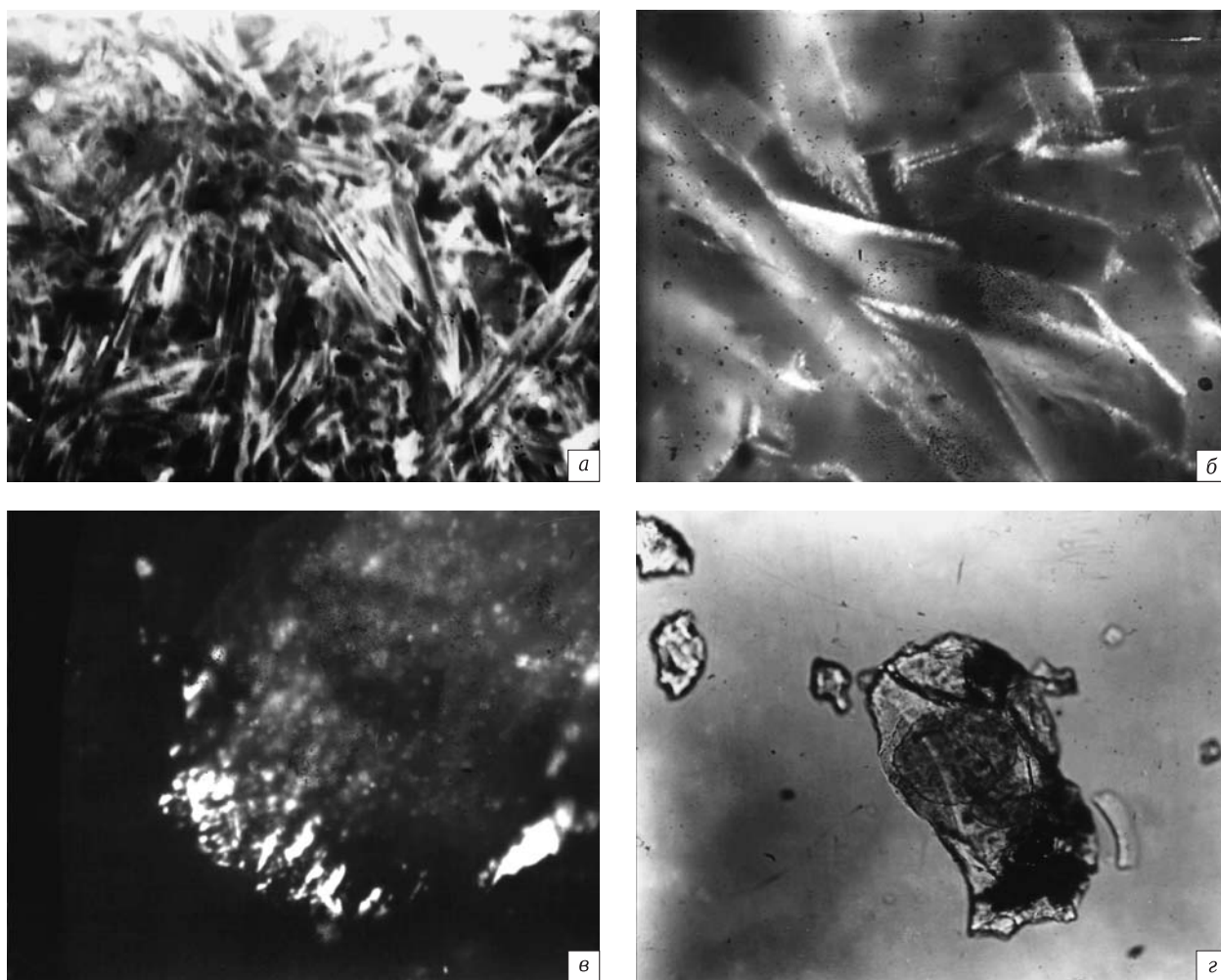


Рис. 3. Муллит в шамоте: *а* — темное поле, $\times 400$; *б* — длиннопризматический муллит, масляная иммерсия, $\times 1450$; *в* — оксиды титана по границе зерна муллита, масляная иммерсия, $\times 1450$; *з* — монооксид кремния, $\times 800$; *а-в* — свет отраженный; *з* — свет проходящий

Исходя из данных химического анализа, в нашем случае сумма TiO_2 и Fe_2O_3 в муллите составляет 2,17 %, что ниже, чем указано в статье [3]. Из этого следует, что в муллите присутствует в виде твердого раствора фаза, повышающая преломление муллита до 1,696. Поскольку показатели преломления обладают аддитивностью, а муллит содержит в основном такие элементы, как Al, Si, Ti, Fe, то на основании данных оптического и химического анализов можно утверждать, что муллит в виде твердого раствора содержит также низшие оксиды SiO (см. рис. 3, *з*), Al_2O около 0,83 %. О существовании твердого раствора SiO_2 , SiO в муллите известно [7]. Согласно [8] SiO может образовывать твердые растворы с TiO, а TiO содержится в ШНЭ. Нельзя исключить, что в муллите из шамота, полученного обжигом во вращающейся печи из ШНЭ и каолина, в твердом растворе также содержится TiO. Следует отметить, что часть кристаллов муллита покрыта стекловидной микропленкой (до 1 мкм). Подобные яв-

ления отмечены в работе [9]. Микротвердость сростков муллита, сцементированного прослойками стекла, составляет 1234 HV. Существенно влиять на свойства менее ответственных муллитокремнеземистых огнеупоров пленка не будет.

Данные петрографического анализа хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа порошков муллита из шамота, полученного во вращающейся печи из ШНЭ и каолина, дистен-силлиманиита и электрокорунда и на основе дистен-силлиманиитового концентрата. Все три разновидности муллита имеют нестехиометрический состав. Наиболее отклоненными параметрами кристаллической решетки характеризуется муллит из шамота из ШНЭ и каолина (рис. 4).

Исследовали огнеупорность муллита, полученного из вышеуказанных составляющих. Огнеупорность муллита из шамота, полученного в пересыпающемся слое во вращающейся печи из ШНЭ и каолина, дистен-силлиманиита и электрокорунда, на основе дистен-силлиманиитового кон-

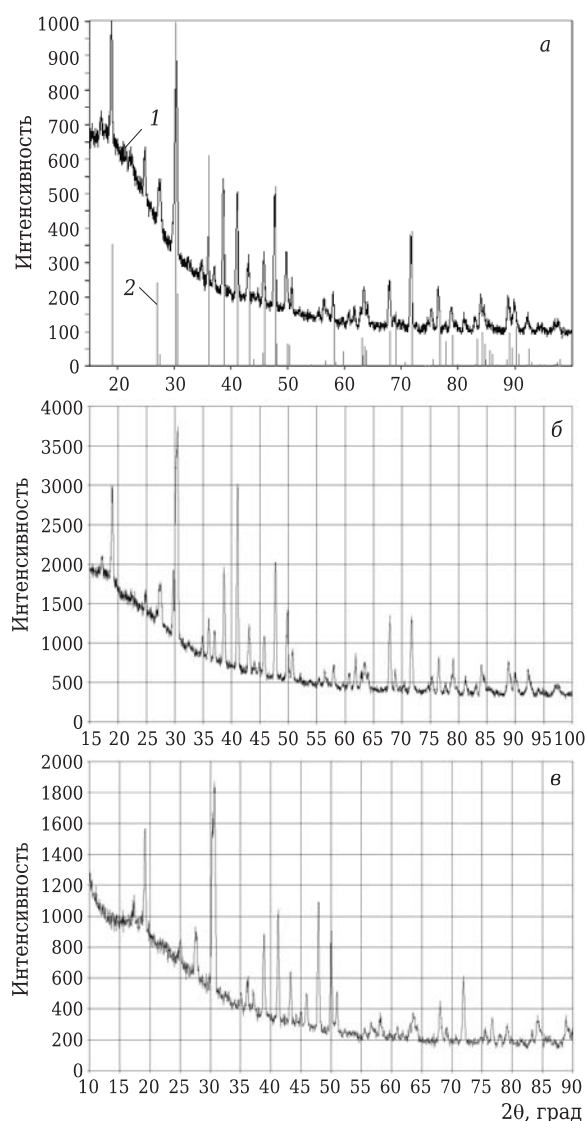


Рис. 4. Рентгенограмма муллита: а — из ШНЭ и каолина (1) и муллита стехиометрического состава (2); б — из дистен-силлиманита и электрокорунда; в — на основе дистен-силлиманитового концентрата

центрата, составляет соответственно 1785, 1790, 1780 °С. Из этого следует, что примеси-минерализаторы (соединения титана и железа в ШНЭ) существенно не влияют на огнеупорность муллита.

Для систем, состоящих преимущественно из кристаллических составляющих, свойства изделий определяются свойствами стекла. Поскольку стекло можно рассматривать как микронеоднородный переохлажденный расплав [10], детально была проанализирована стеклофаза, образующаяся при получении шамота во вращающейся печи. Известно, что показатель преломления алюмосиликатных стекол составляет 1,50–1,54 [7]. Стеклофаза имеет $n = 1,555 \div 1,600$, что позволяет предполагать наличие в стеклах примесей,

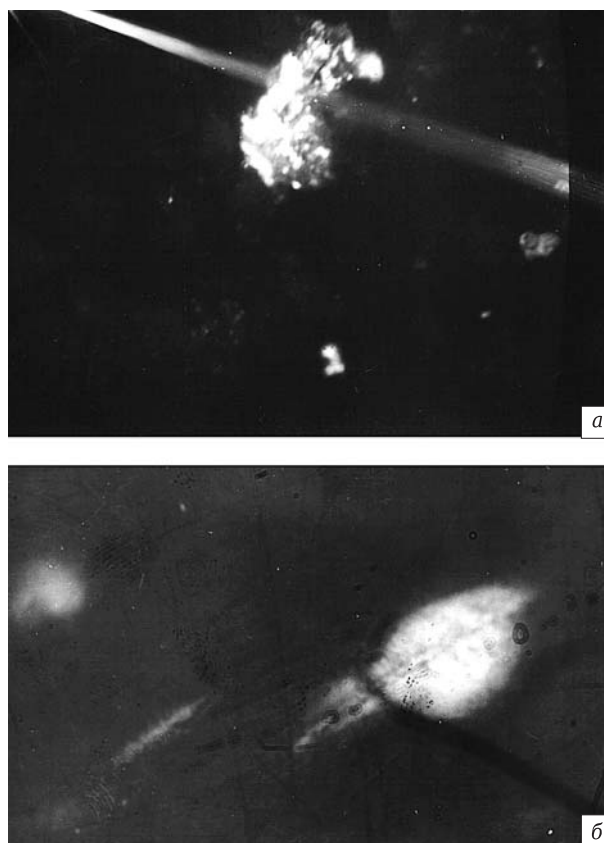


Рис. 5. Микролиты в алюмосиликатном стекле (а, б)

повышающих показатели преломления алюмосиликатной стеклофазы.

Для изучения тонкой структуры обнаруженного стекла и уточнения механизма образования муллита синтезировали стекла с составом, близким к составу стекла в шамоте во вращающейся печи, %: Al_2O_3 14,30, SiO_2 65,37, TiO_2 2,83, Fe_2O_3 5,40, CaO 6,30, MgO 4,66, K_2O 0,85 [2]. В основной стекловидной массе образца с преломлением 1,555–1,600 обнаружен скелетный β -кристобалит, захватывающий в свои внутрискелетные пространства более основное стекло, эмульсии, микролиты. Кроме того, в отдельных зонах обнаружено большое количество равномерно распределенных мелких изотропных мелких капель лещательеритового стекла. Из этого следует, что в данном случае не исключена возможность несмешиваемости в расплаве данного химического состава двух жидких фаз.

Исследование протравленного в концентрированной соляной кислоте при нагреве в течение 6 ч аншлифа синтезированного стекла показало, что оно состоит из кремнеземистого скелета с $N = 1,46$ и численных микролитов разнообразной формы (рис. 5). Результаты иммерсионного анализа отожженного стекла показали, что в нем имеются β -кристобалит, лещательерит, анортит $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$, кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{Si}_5\text{AlO}_{18}$, псевдобру-

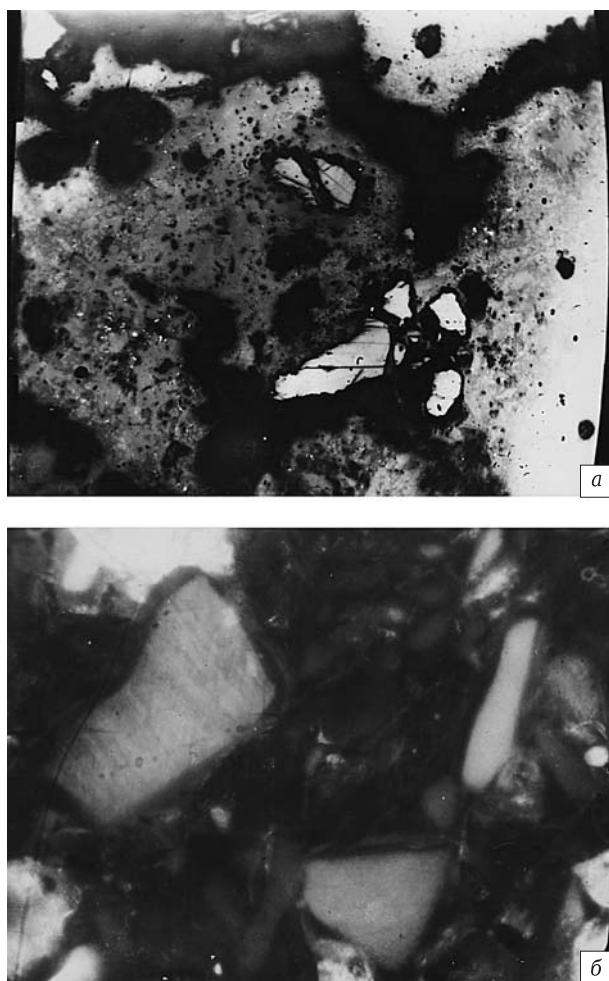


Рис. 6. Микроструктура огнеупора МКРА-50: *а* — корунд в связке, $\times 400$; *б* — реакционная каемка по крупным зернам корунда, $\times 1450$, масляная иммерсия. Свет отраженный

кит Fe_2TiO_5 (см. рис. 5), муллит $\text{Al}_4\text{OSi}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ как с повышенными показателями преломления, так и с характеристиками обычной разновидности. Обнаружены единичные пластинки анасовита Ti_3O_5 , TiO и прозрачное стекло. Малые количества анасовита, монооксида титана и муллита затрудняют диагностику этих фаз рентгенофазовым анализом [2].

Исследования синтезированного стекла на нагревательном микроскопе МНО-2 на оптической скамье показало, что температура начала размягчения стекла $880\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, а конца плавления $1130\text{ }^\circ\text{C}$. Эти данные ниже на $70\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$ температуры появления жидкой фазы в шестикомпонентной системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [11]. Полученные результаты позволяют уточнить предложенный авторами [2] механизм синтеза муллита из ШНЭ и каолина. Возникновение центров кристаллизации и мельчайших кристаллов первичного муллита наблюдается при $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ [11]. При $1000\text{ }^\circ\text{C}$ начинается распад

твердого раствора Ti_2O_3 в электрокорунде ШНЭ. Дальнейшее повышение температуры приводит к росту кристаллов муллита. При $1100\text{ }^\circ\text{C}$ образуется кристобалит. Образующаяся жидкая фаза в интервале $830\text{--}1130\text{ }^\circ\text{C}$ является реакционной средой, в которой растворяются корунд и кристобалит. Увеличение жидкой реакционной среды и распад твердого раствора Ti_2O_3 в Al_2O_3 происходят практически одновременно. Увеличение доли стекла может тормозить процесс распада твердого раствора сесквиоксида титана в корунде ШНЭ с последующим окислением до рутила за счет образования поверхностной стекловидной корочки. Однако обжиг в пересыпающемся слое во вращающейся печи способствует нарушению сплошности стекловидной пленки и проникновению газообразных окислителей в глубь материала, интенсификации растворения ингредиентов за счет усиления конвекции в расплаве.

Вязкость является структурно-чувствительным фактором. Энергия активации вязкого течения титанатного расплава 100 кДж/моль . В оксидных расплавах титан находится в шестерной координации [12], образуя комплексные октаэдрические анионы $[\text{TiO}_6]^{8-}$. На основании этого можно предположить, что соединения титана в ШНЭ наряду с оксидами железа снижают вязкость расплава, способствуя процессам массопереноса в жидкой фазе и формированию муллита.

Огнеупоры марки МКРА, полученные с использованием ШНЭ, плотные, мелкопористые. Количество муллита в изделии МКРА составляет $74,9\%$, пористость $13,92\%$, плотность $2,4\text{ г/см}^3$. Зерна шамота распределены практически равномерно, плотно сцементированы связующей массой. Зерна шамота практически не изменяются. Уплотняется только связка, представленная криптористаллическим веществом и стеклом. Мелкая фракция шамота, выкрошенные зерна ШНЭ выполняют также роль связки (рис. 6, *а*). Зерна шамота представлены в основном длиннопризматическим муллитом с прослойками стекла. Наблюдаются остаточные зерна шламового корунда (см. рис. 6). Они армируют тело огнеупора.

Изделия марки МКС-72 имеют плотные монолитные зерна шамота с округлыми порами. Однако пористость огнеупоров МКС-72 несколько выше, чем огнеупоров МКРА. Подробные сведения об изделиях МКС-72, изготовленных с применением ШНЭ, представлены авторами статьи [2]. Следует отметить также, что количество муллита в огнеупоре МЛС-62 на основе дистен-силлиманита составляет $75,11\%$.

Результаты проведенных исследований не только представляют чисто научный интерес, но

и показывают целесообразность и перспективы применения ШНЭ при производстве огнеупорных изделий.

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров / В. А. Перепелицын, Н. В. Юксеева, Л. В. Острякова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 50, 51.
2. **Пруцков, Д. В.** Освоение технологии муллитокорундовых огнеупоров с применением шлама нормального электрокорунда / Д. В. Пруцков, В. Д. Троян, И. П. Малышев, Т. Ф. Шаповалова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 2. — С. 26–29.
3. **Пруцков, Д. В.** Синтез муллита из шлама нормального электрокорунда и каолина / Д. В. Пруцков, В. Д. Троян, И. П. Малышев [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 10. — С. 13–15.
4. **Шинка, В. П.** Шлам нормального электрокорунда — материал для огнеупорной промышленности / В. П. Шинка, М. Е. Узоровская // Огнеупоры. — 1989. — № 3. — С. 32, 33.
5. **Гасик, М. И.** Электроплавка алюмосиликатов / М. И. Гасик, Б. И. Емлин, И. С. Климкович, С. И. Хитрик. — М. : Металлургия. 1971. — 304 с.
6. **Карякин, Л. И.** Петрография огнеупоров / Л. И. Карякин. — Харьков : Metallurgizdat, 1962. — 314 с.
7. **Беляков, А. В.** Твердые растворы оксида кремния в муллите / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 3. — С. 17–20.
8. **Шарапова, В. В.** Особенности химико-минерального состава набивного компенсационного слоя футеровки после службы / В. В. Шарапова // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 3–5.
9. **Ковылов, В. М.** Материалы и изделия из огнеупорных стекловолокон системы $Al_2O_3-SiO_2$, покрытых стеклопленкой / В. М. Ковылов, Ю. И. Томилин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 10. — С. 39–42.
10. **Аппен, А. А.** Химия стекла / А. А. Аппен. — Л. : Химия, 1974. — 352 с.
11. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1970. — 544 с.
12. **Резниченко, В. А.** Электрометаллургия и химия титанатов / В. А. Резниченко, В. С. Устинов, И. А. Карязин, А. И. Петрушка. — М. : Наука, 1982. — 278 с. ■

Получено 25.02.13
© В. В. Шарапова, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ТЕРМООБРАБОТКА

Седьмая международная специализированная выставка

Единственная в России выставка термического оборудования и технологий

10 - 12 сентября 2013
Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 5

11 сентября
Международная конференция «ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

- Промышленные печи: муфельные, вакуумные, плавильные, шахтные, камерные, электропечи
- Индукционный нагрев: ТВЧ продукция, индукционные печи
- Оборудование для химико-термической обработки: азотирования, цементации и т.д.
- Закалочное оборудование, масла и среды
- Лабораторные печи, сушильные шкафы
- Оснастка для термического оборудования
- Размерная и поверхностная обработка: формообразование, напыление
- Автоматизация термообработки, системы управления, контроль качества, теплотехнические измерения
- Энергосберегающие технологии термических производств

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ И ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ - Специальный раздел в рамках выставки

- Магнезиальные
- Корундовые
- Циркониевые
- Кремнезёмистые
- Корундографитовые
- Окисные
- Алюмосиликатные
- Карбидкремниевые
- Бескислородные

Информационная поддержка:



Организатор: ООО «Выставочная компания «Мир-Экспо» | Россия, 115533, Москва, проспект Андропова, 22
Тел./факс: 8 499 618 05 65, 8 499 618 36 83 | info@htexporus.ru | www.htexporus.ru