

УДК 549.613.1.002.2

ПРОИЗВОДСТВО И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГНЕУПОРНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНДАЛУЗИТА И МУЛЛИТА. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ОГНЕУПОРНЫЕ СВОЙСТВА

Муллитовые огнеупоры составляют одну из основных групп кислых огнеупоров. Превосходные термомеханические свойства и стойкость делают их главным компонентом в составе многочисленных огнеупорных изделий. Рассмотрены основные свойства изделий на основе андалузита и муллита, исследовано влияние чистоты минерала на улучшение их рабочих характеристик в приложениях, где требуется огнеупорность.

Ключевые слова: огнеупорные сырьевые материалы, андалузит, муллит, термическое расширение.

МУЛЛИТ И АНДАЛУЗИТ: СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ И МУЛЛИТИЗАЦИЯ

Большинство кислых огнеупорных материалов вписываются в систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 1), которую характеризуют три фазы: кремнезем, муллит и корунд. Фазы термодинамически стабильны при высоких температурах, с конгруэнтными точками плавления соответственно при 1726, 1853 и 2054 °C [1]. Из-за высоких температур ликвидуса и образования эвтектики (1595 °C) считается, что алюмосиликаты имеют хорошие огнеупорные свойства, однако содержание примесей может значительно влиять на их рабочие характеристики. В частности, щелочи, оксиды щелочноземельных металлов или даже оксид железа могут стать причиной существенного ухудшения огнеупорных характеристик до такой степени, что содержание примесей часто считается более критическим показателем для определения огнеупорных характеристик, чем содержание глинозема.

Муллит состава $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ или $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ обладает рядом важных свойств для использования в огнеупорных системах: низкими ТКЛР и теплопроводностью, хорошей химической стойкостью, отличной термомеханической устойчивостью. К сожалению, муллит редко встречается в природе. Поэтому для огнеупорной промышленности муллит получают искусственно путем обжига различных алюмосиликатов с подобран-

ным химическим составом, содержащих глины, каолин, различные тонкоизмельченные силикаты и глиноземы.

Среди алюмосиликатного сырья наилучшим натуральным источником муллита является андалузит. Он может быть обогащен для достижения высокого коэффициента чистоты, поскольку он доступен при размере до 8 мм.

Андалузит преобразуется в муллит при относительно низкой температуре и незначительном объемном расширении (+4,5 %). По этой причине в огнеупорах андалузит находит применение как обожженный (обожженный кирпич) или как необожженный материал (необожженный кирпич, огнеупорные бетоны, пластичные смеси), позволяя таким образом использовать положительный эффект расширения, возникающего на стадии муллитизации. В отличие от большин-

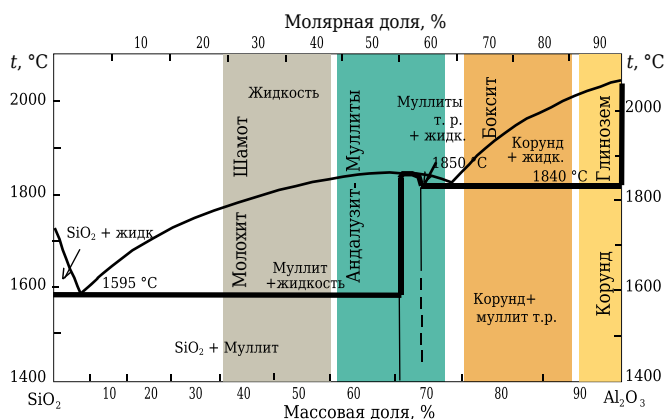


Рис. 1. Диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (без учета влияния примесей)

Д. Фрулли

E-mail: alex.bobkov@imerys.com

ства других алюмосиликатов муллитизация андалузита не требует дегидратации, следовательно, не вызывает внутренней пористости. По этой причине огнеупоры на основе андалузита, как безобжиговые, так и обожженные, имеют существенно более низкую пористость, чем боксит или шамот. При применении в огнеупорных бетонах это характерное свойство андалузита приводит к их повышенной коррозионной стойкости, а также к пониженной водопотребности.

Процесс и кинетику муллитизации изучали многие исследователи [2]. В нескольких работах [3] исследовали влияние на муллитизацию примесей, была выявлена прямая корреляция между скоростью муллитизации и чистотой исходно-

го андалузита. Чем ниже содержание примесей, тем выше количество получаемого при обжиге муллита.

ОГНЕУПОРНЫЕ СВОЙСТВА И РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Учитывая высокое содержание глинозема в изделиях на основе андалузита, их рабочие характеристики часто сравниваются с характеристиками муллита и боксита. На рис. 2 показано количественное сравнение рабочих характеристик этих трех классов огнеупорных материалов, определяемых в соответствии с критериями, которые считаются критическими в современной огнеупорной промышленности. Несмотря на сходное содержание глинозема, рабочие характеристики материалов заметным образом различаются. Стойкость к коррозии и абразивному износу, вероятно, является главным свойством, характеризующим рабочие характеристики боксита, что делает этот материал подходящим для футеровки, которая подвергается сильным механическим и химическим воздействиям.

С другой стороны, из-за высокого содержания свободного железа стойкость к монооксиду углерода СО часто считается слабым местом боксита. Поэтому не рекомендуется применение этого материала в воздухоподогревателях в чугунном производстве или в анодных печах алюминиевой промышленности, где материал подвергается воздействию монооксида углерода при низких температурах.

Термическое расширение и стойкость к термическому удару

Стойкость к термическому удару (СТУ), и в более широком смысле любое свойство, связанное с термомеханической устойчивостью, традиционно считается одной из самых главных особенностей муллита и муллитовых материалов. Это частично объясняется низким ТКЛР, характерным для любого муллитового материала ($4,5 \cdot 10^{-6}$ – $6,5 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹), в то время как корундовые материалы, такие как боксит, коричневый корунд, белый корунд или табулярный глинозем, имеют ТКЛР выше $8 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. На рис. 3 показан график термического расширения некоторых материалов.

Среднее термическое расширение андалузита составляет 0,6–0,7 % в диапазоне 0–1000 °С и слегка понижается после окончательного преобразования андалузита в муллит. Среди остальных материалов самый низкий показатель термического расширения демонстрирует плавленный кварц. Этот материал полностью состоит из аморфного кварца и обладает характеристиками, которые можно ожидать от любой стеклофазы с высокой степенью чистоты. К сожалению, из-за кристаллизации стекла, которая начина-

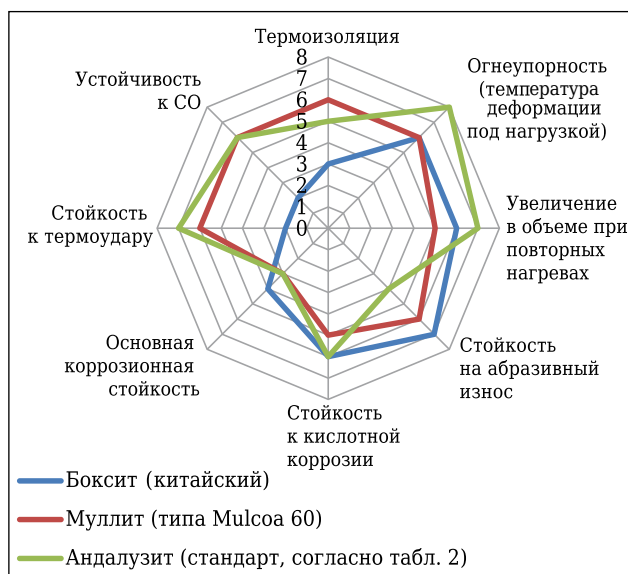


Рис. 2. Количественное сравнение рабочих характеристик трех классов огнеупоров (градуирование от 0 до 8, где 0 — самый низкий показатель)

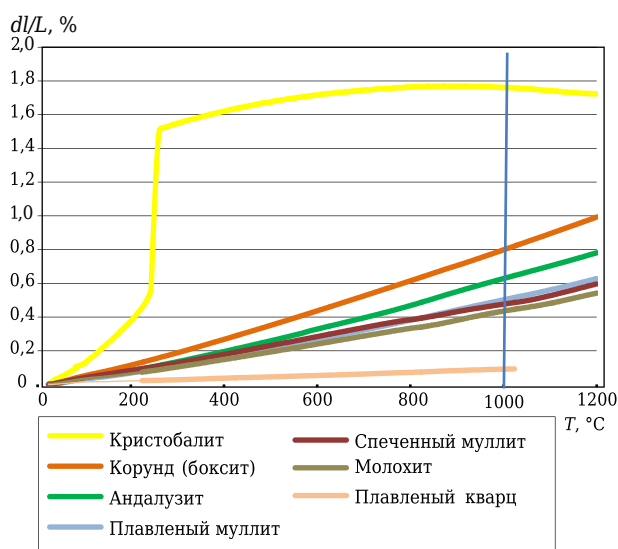


Рис. 3. График термического расширения некоторых материалов

ся выше 1000 °С, использование этого материала ограничено. В то же время существуют материалы, которые сочетают в себе преимущества мullита и аморфной фазы, что позволяет оптимизировать стойкость к термическому удару. Одним из таких материалов является молохит — композитный материал, полученный из мullита (~55 %) и аморфной фазы (45 %), при помощи особого производственного метода, который предотвращает формирование кристобалита. Поэтому молохит широко применяется там, где требуются низкое термическое расширение и высокая стойкость к термическому удару, например в печной фурнитуре.

За последние десятилетия был разработан ряд моделей, прогнозирующих характеристики стойкости к термическим ударам разных материалов в зависимости от их внутренних свойств. Традиционная модель, основанная на теории термоупругости [4], устанавливает корреляцию между стойкостью к термическим ударам и некоторыми свойствами материала, например ТКЛР, модулем Юнга и теплопроводностью. Недавние исследования [5], однако, подчеркивают влияние композитной структуры материала на стойкость к термическому удару, уделяя особое внимание сетке микротрещин, образующейся в результате несоответствия ТКЛР между различными фазами или различными направлениями в кристалле. Анизотропия призматического кристалла андалузита приводит к тому, что вдоль кристаллографических осей ТКЛР принимает три разных значения (рис. 4). Таким образом, различия значений ТКЛР между агрегатами и матрицей андалузита могут вызвать либо расслоение на поверхности, либо радиальные микротрещины в матрице вокруг агрегатов (рис. 5). Это явление считается одной из главных причин превосходной стойкости к термическому удару огнеупоров на основе андалузита.

Температура деформации под нагрузкой

Рабочие характеристики огнеупорного материала в условиях воздействия высоких температур сильно зависят от его минерального состава. В частности, количество и характер аморфной фазы играют важную роль в таких свойствах, как деформация под нагрузкой при высоких температурах и сопротивление ползучести. Как было отмечено ранее, наличие примесей существенно образом способствует

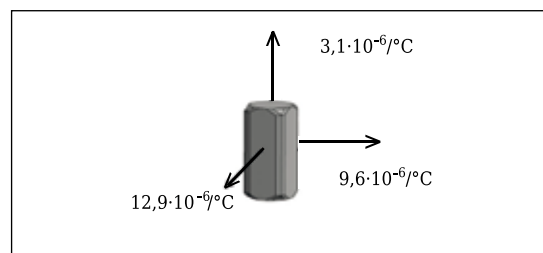


Рис. 4. Анизотропия кристалла андалузита: разные значения ТКЛР вдоль разных кристаллографических осей

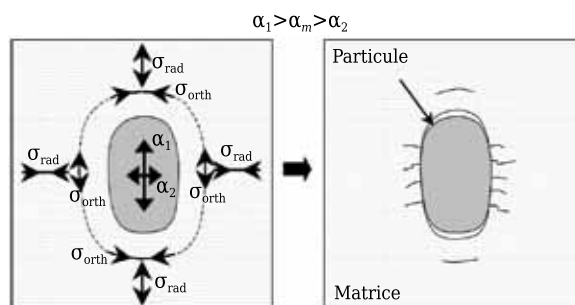


Рис. 5. Моделирование формирования микротрещин на границе кристалла андалузита (Kakroudi [5])

образованию аморфной фазы [6]. Более того, вязкость этой аморфной фазы резко снижается из-за наличия примесей, в частности оксидов щелочных металлов, например K_2O и Na_2O . Из-за этого температура размягчения материала снижается.

Становится очевидно, что деформация горячего материала под нагрузкой будет снижаться за счет уменьшения количества примесей, в частности, если примеси сосредоточены в матрице огнеупора. На рис. 6 показана микроструктура кристалла мullитизированного андалузита, который, по сути, можно характеризовать как естественный композит. Низкое содержание и высокая вязкость жидкой фазы вкупе с ориентированными нитями мullита образуют матрицу, которая придает огнеупорам повышенную стойкость к высокотемпературным нагрузкам. Как показано в нескольких предыдущих работах [7], андалузитовые огнеупоры отличаются также очень высоким сопротивлением ползучести при

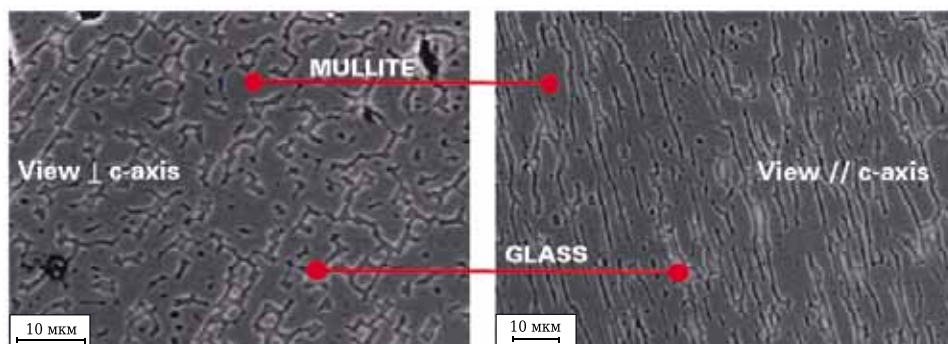


Рис. 6. Микроструктура мullитизированного андалузита перпендикулярно (слева) и параллельно (справа) кристаллам мullита

циклическом воздействии тепловых нагрузок в диапазоне 1000–1500 °С (рис. 7). Это свойство составляет существенное преимущество андалузитового огнеупора перед бокситовым, что в особенности важно для любых применений, требующих термоциклирования при очень высоких температурах.

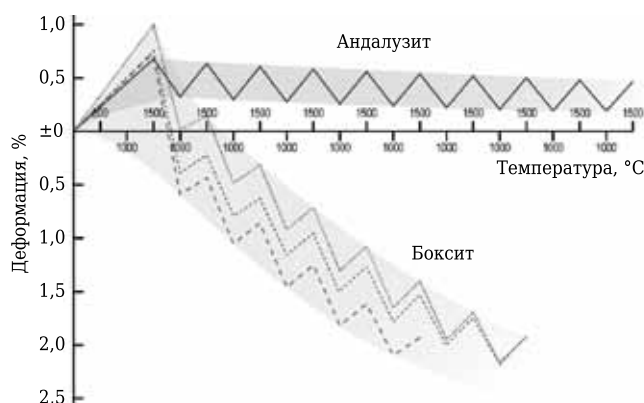


Рис. 7. Ползучесть андалузитового и бокситового огнеупора: изменение температуры в диапазоне 1000–1500 °С; нагрузка 0,2 Н/м² (свойство определено Буром (Buhr) и Колтерманом (Koltermann))

ПРИМЕНЕНИЕ

Андалузит и муллит могут быть использованы как основные компоненты или как аддитивы в производстве футеровки емкостей для жидких чугуна и стали [8–10], а также в стекольной, цементной, нефтехимической, алюминиевой промышленности и в области термической утилизации отходов (табл. 1). Они нашли широкое применение не только в Европе, но и в Азии и Америке, что позволило существенно снизить потребление огнеупоров на 1 т выплавляемой стали по всему миру.

НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

За последние десятилетия все более жесткие требования к огнеупорам со стороны их потребителей подтолкнули производителей сырьевых материалов к разработке новых видов, способных еще больше улучшить рабочие характеристики огнеупорных изделий. Чтобы максимально увеличить количество получаемого после обжига муллита, были разработаны новые сорта андалузита, позволяющие укрепить матрицу кирпича и огнеупорного бетона, что в результате улучшает свойства материалов при высоких температурах, а также их коррозионную стойкость. Количество примесей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) было снижено на 0,9 %. Такая степень чистоты не имеет аналогов ни в каком другом природном алюмосиликате. Это достигается многостадийной очисткой: материал, обогащенный в тяжелой суспензии, подвергается электростати-

ческой сепарации и флотации. По этой технологии были разработаны и выведены на рынок три марки андалузита повышенной степени очистки: Durandal 60, Kerphalite KF и Randalusite premium. Табл. 2 демонстрирует типичное содержание примесей в этих марках, в том числе в сравнении со стандартной маркой андалузита компании IMERYS.

Особенности огнеупоров, изготовленных из высокочистого сырья, позволяют существенно улучшить рабочие характеристики в условиях воздействия высоких температур. Значительное повышение максимальной рабочей температуры открывает дорогу для новых применений, недоступных ранее со стандартными видами андалузита и

Таблица 1. Области применения андалузита и муллита

Область применения	Критические свойства	Применение
Производство чугуна	Стойкость к CO, стойкость к термическому удару, сопротивление ползучести	Воздухоподогреватель. Доменные печи и желобцы. Чугуновозы миксерного типа. Чугуновозные ковши
Производство стали	Стойкость к термическому удару, коррозионная стойкость	Сталеразливочные ковши (рабочая и защитная футеровка). Промежуточные ковши. Подогревательные печи
Алюминиевая промышленность	Сопротивление ползучести	Анодные печи
Стекольная промышленность	Чистота, щелочестойкость, отсутствие примесей	Регенераторы. Фидеры. Ванна стекловаренной печи
Цементная промышленность	Щелочестойкость, стойкость к термическому удару	Предварительный обжиг. Вращающиеся печи. Зона охлаждения
Керамическая промышленность	Температура деформации под нагрузкой, стойкость к термическому удару	Стены и свод печей для обжига. Печные вагонетки. Печная фурнитура, печные ролики
Инсинераторы	Коррозионная стойкость, стойкость к термическому удару	Псевдооживленный слой, ротационная печь

Таблица 2. Химический состав разных марок андалузита, %

Марка андалузита	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$
Керфалит KF	60,8	0,45	0,25	0,30
Durandal D60	60,8	0,42	0,20	0,25
Рандалузит премиум	60,5	0,62	0,20	0,30
Стандартный андалузит	59,3	0,72	0,32	0,38

муллита. В настоящее время компания IMERYS ОГНЕУПОРНЫЕ МИНЕРАЛЫ в сотрудничестве со своим Центром исследований и разработок огнеупоров и абразивов CARRD ведет несколько проектов, касающихся разработки ассортимента сортов сырья для конкретного применения. Например, для рабочего слоя футеровки стен сталеразливочных ковшей, где новые сорта андалузита позволят существенно улучшить рабочие характеристики

материалов в жестких условиях эксплуатации, которым они подвергаются в современных процессах внепечной обработки стали. Кроме того, доступность сортов повышенной чистоты, а также более четкое понимание их свойств и рабочих характеристик откроют возможности для создания новых композитных материалов и оптимизации результатов технологических взаимодействий внутри полного спектра минералов.

Библиографический список

1. **Aramki, S.** Revised phase diagrams for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / S. Aramki, R. Roy // J. Amer. Chem. — 1962. — Vol. 45, № 5. — P. 229–242.
2. **Ildefonse, J. P.** Mullitization of andalusite in bricks and castable / J. P. Ildefonse [et al.] // Proc. UNITECR. — 1997. — Vol. 2, New Orleans. — P. 899–907.
3. **Bouchetou, M. L.** Kinetic of mullitization of andalusite crystals / M. L. Bouchetou, J. P. Poirier, H. P. Ildefonse // Proc. UNITECR. — 2005, Orlando. — P. 360–364.
4. **Kingery, W. D.** Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials / W. D. Kingery // J. Am. Ceram. Soc. — 1955. — Vol. 38, № 1. — P. 3–15.
5. **Kakroudi, M. G.** Anisotropic behaviour of andalusite particles used as aggregates on refractory castables / M. G. Kakroudi [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.043
6. **Hubert, P.** Relation between microstructure and refractory properties in andalusite based low cement castable / P. Hubert // X Int. Metallurgical Conf., Polish Ceramic Bull. — 2003. — Vol. 75. — P. 43–55.
7. **Buhr, A.** Neue feuerfeste Roh- und Werkstoffe mit mehr als 60 % Al_2O_3 . Entwicklungsrichtungen und Versuche in Torpedo- und Stahlgießpfannen / A. Buhr, M. Koltermann // 39 International Colloquium on Aachen, Germany. — 1996. — P. 161–165.
8. **Huber, P.** Application of andalusite based refractory in steel industry / P. Huber, W. Walz. — Proc. IREFCON 2006.
9. **Qafssaoui, F.** Microstructural and physicochemical studies of corroded high aluminarefractories / F. Qafssaoui [et al.] // Silicates Industrials. — 2005. — Vol. 70, № 7/8. — P. 109–117.
10. **Qafssaoui, F.** Influence of liquid phase on corrosion behaviour of andalusite based refractories / F. Qafssaoui [et al.] // Refractories Applications Transactions. — 2005. — Vol. 1, № 7/8. — P. 2–8. ■

Получено 21.02.17
© Д. Фрулли, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

15-Й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС

26–29 сентября 2017 г. г. Сантьяго, Чили

И ОБЪЕДИНЕННАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ

- Испытания огнеупоров
- Новые установки и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Сырьевые материалы и глобальные вопросы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Нефтехимия
- Огнеупоры для энергетики и переработки отходов
- Экономия энергии за счет применения огнеупоров
- Бескислородные огнеупорные системы
- Огнеупоры для химических процессов
- Разработки основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, окружающая среда, переработка огнеупоров

<http://www.expoclub.ru/db/exhibition/view/7983/>
<http://unitecr2017.org>