

К. т. н. О. А. Белогурова (✉), М. А. Саварина, Т. В. Шарай

ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук», г. Апатиты Мурманской обл., Россия

УДК 666.762.14+666.762.85]:62-492.3.001.5

ПЛОТНЫЕ ОГНЕУПОРЫ ИЗ КАРБИДИЗИРОВАННЫХ ГРАНУЛ

Рассмотрен процесс получения плотных огнеупорных материалов на основе карбидизированных гранул из кианитовой руды. Проведены испытания в многослойной футеровке на экспериментальной установке. Приведены зависимости температуры холодной поверхности футеровки от ее толщины, а также показателей плотности теплового потока и эквивалентного коэффициента теплопроводности от толщины слоя муллитокордиеритового теплоизоляционного материала из гранул.

Ключевые слова: карбидизированные гранулы, муллит, карбид кремния, многослойная футеровка, плотность теплового потока, эквивалентный коэффициент теплопроводности.

В настоящее время в промышленную переработку вовлекаются бедные и труднообогатимые руды сложного вещественного состава. Их добыча и обогащение связаны с ростом затрат при снижении извлечения полезных компонентов, а получаемые минеральные концентраты не всегда отвечают техническим условиям и требованиям современной промышленности. В наших работах [1–5] показана возможность использования некондиционного, непластичного природного алюмосиликатного сырья Мурманской области и техногенных отходов для создания ряда материалов. Результаты исследований по карбидизации алюмосиликатной матрицы позволяют предположить, что существует вероятность обеспечить прочность и термостойкость огнеупоров в сочетании с торможением окисления.

Концепция огнеупорного материала на основе гранул из углерода и суглинков была представлена исследователями D. Cölle, C. G. Aneziris, W. Schärfl и S. Dudczig в 2007 г. [6–15]. Суглинки представляли собой природные смеси кварца и глинистых минералов, состоящих из мелких фракций каолиновых микрочастиц и аморфных алюмосиликатных фаз субмикронных размеров. В качестве связки была использована углеродистая смола, которая обладает высокой температурой плавления и образует ориентированные графитоподобные структуры после коксования. Полученные углеродсодержащие алюмосиликатные композиты в зависимости от термообработки характеризуются

плотностью до 2200 кг/м³, открытой пористостью до 20 %, пределом прочности при сжатии выше 30 МПа. Эти материалы опробовали не только в зонах спекания шахтных печей, но и как монолитные и фасонные изделия для металлургической промышленности [6–15].

Цель работы — разработка плотных огнеупоров различных составов на основе карбидизированных гранул из кианитового сырья Мурманской области и исследование этих и ранее полученных материалов в многослойной футеровке.

Карботермические реакции в условиях восстановительной среды для псевдозакрытой системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$ приводят к образованию SiC. В процессе карбидизации приходится сталкиваться с восстановлением диоксида кремния, присутствующего в качестве примеси в руде, так и выделившегося в процессе муллитизации. Согласно термодинамическим расчетам возможны реакции SiO_2 с углеродом, приводящие к образованию карбида кремния. На процесс влияют размер частиц, наличие тесного контакта и тип углеродного восстановителя [1–3]. Диффузия SiO в объеме образца способствует переносу кремния по поровому пространству с последующей карбидизацией ($\text{SiO} + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}$). Улавливание газообразного монооксида кремния и связывание его в карбид происходят на поверхности углеродных частиц. При высоком содержании углеродных частиц общая площадь поверхности становится больше, и доля кремния, задерживаемого в системе, возрастает.

При получении ряда муллитосодержащих огнеупоров важное место в процессах формирования структуры принадлежит модифицирующим добавкам, например SiC и отходам производства ферросилиция (ОПФ). Исполь-



О. А. Белогурова

E-mail: belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

Таблица 1. Особенности подготовки составов к гранулированию

Гранулы	Сырье для гранул	Последовательность подготовки к гранулированию
КРУ	Кианитовая руда + углерод	Кианитовую руду смешивали с частью углерода и ЛСТ, вылеживали, добавляли остаток углерода и ЛСТ, вылеживали, гранулировали
КРУА	Кианитовая руда + углерод + алюминиевая пудра	Кианитовую руду смешивали с частью углерода, алюминиевой пудрой и ЛСТ, вылеживали, затем вводили остаток углерода и ЛСТ, вылеживали, гранулировали

Таблица 2. Этапы подготовки шихты

Шихта	Компоненты	Последовательность операций
1	Гранулы КРУ + карбид кремния + ОПФ	Гранулы смешивали с ОПФ и ЛСТ, вылеживали, вводили крупную фракцию SiC, вылеживали
2	Гранулы КРУ + карбид кремния + ОПФ + связка на основе MgO	Гранулы смешивали с ОПФ и крупной фракцией SiC, вводили связку на основе периклазового цемента
3	Гранулы КРУ + алюминиевая пудра	Гранулы смешивали с алюминиевой пудрой и ЛСТ, вылеживали
4	Гранулы КРУА + карбид кремния + ОПФ	Гранулы смешивали с ОПФ и ЛСТ, вылеживали, вводили крупную фракцию SiC, вылеживали
5	Гранулы КРУА + карбид кремния + ОПФ + связка на основе MgO	Гранулы смешивали с ОПФ и крупной фракцией SiC, вводили связку на основе периклазового цемента
6	Гранулы КРУА + алюминиевая пудра	Гранулы смешивали с алюминиевой пудрой и ЛСТ, вылеживали

зование в составе шихты ОПФ приводит к их уплотнению и упрочнению за счет реакционного спекания, так как кремний — основная его составляющая — в процессе обжига взаимодействует с монооксидом углерода внутренней восстановительной среды и в качестве продукта реакции получается карбид кремния, упрочняющий матрицу и придающий ей термостойкость. Влияние SiC обусловлено более высокой теплопроводностью, более низким ТКЛР и отсутствием анизотропии ($\lambda = 30 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) по сравнению с муллитом ($\lambda = 3,0 \div 3,5 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $\alpha_a = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_b = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_c = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при 298–1098 К).

Нами показано, что свойства муллитосодержащих материалов могут быть улучшены при

введении в шихту карбидизированных гранул из кианитовой руды и проведения обжига в восстановительных условиях. При получении плотного огнеупора авторы учитывали результаты своих предыдущих исследований процесса грануляции с углеродной составляющей для теплоизоляционных материалов [16–18]. Гранулы из кианитовой руды, углерода и алюминиевой пудры на связке из лигносульфоната (ЛСТ) получали, исходя из последовательности действий, приведенных в табл. 1. Обжигали гранулированный материал в графитовых тиглях при 1350 °С. Поверхностную структуру карбидизированных гранул, полученных после обжига, исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO-420 «Zeiss», Германия (рис. 1).

Полученный алюмосиликатнокарбидкремниевый керамический фракционированный материал использовали при получении плотных огнеупоров в составе шихты с отходом производства ферросилиция и крупной фракцией SiC. Особенности подготовки шихты с различными составами гранул приведены в табл. 2. Образцы прессовали под нагрузкой 70 МПа и обжигали в восстановительных условиях при 1450 °С. Некоторые физико-технические характеристики материалов в зависимости от состава шихты показаны на рис. 2.

Проведены испытания полученных огнеупорных материалов в многослойной футеровке

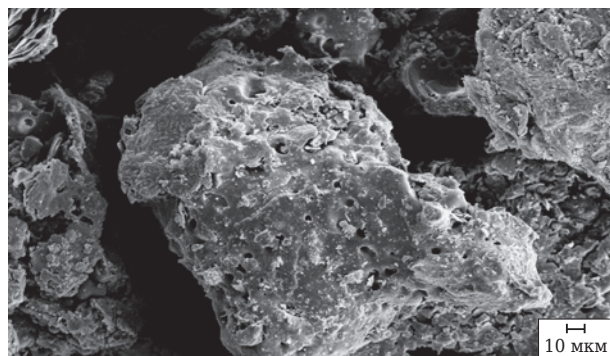


Рис. 1. SEM-микрофотография поверхностной структуры карбидизированных гранул на основе кианитовой руды и углерода

на экспериментальной установке, реализующей модель теплопроводящего «стержня» с минимизированными тепловыми потерями с боковой поверхности. Установка представляет собой печь с вертикальной загрузкой, на выходное отверстие которой последовательно укладываются слои футеровки (огнеупорный, конструкционно-теплоизоляционный и теплоизоляционный). Каждый слой состоит из нескольких частей, которые соединяются между собой огнеупорной смесью. На поверхностях и в середине слоев футеровки устанавливают термодатчики, позволяющие фиксировать изменение температуры.

Рассчитаны плотности тепловых потоков и эквивалентные коэффициенты теплопроводности для многослойной футеровки, состоящей из муллитокордиеритового карбидкремнийсодержащего огнеупора и муллитокордиеритового теплоизоляционного материала, керамовермикулита, конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного жаростойкого вермикулитобетона. График зависимости температуры холодной поверхности футеровки T_1 от толщины слоя огнеупора и теплоизоляции показан на рис. 3. Слои на основе конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного жаростойкого вермикулитобетона присутствуют во всех рассматриваемых футеровках.

В многослойных плоских теплоизолирующих ограждениях температура материала на расстоянии δ_i от нагретой поверхности без учета теплопередачи в окружающую среду и без внутренних источников тепла определяется уравнением

$$\frac{T_2 - T_i}{T_1 - T_2} = \frac{R_i}{R_{\text{общ}}}, \quad (1)$$

где T_1 — температура холодной поверхности; T_2 — температура горячей поверхности; T_i — температура в толще материала на расстоянии δ_i от горячей поверхности; R_i — термическое сопротивление на расстоянии δ_i от горячей поверхности; $R_{\text{общ}}$ — термическое сопротивление всего теплоизолирующего ограждения,

$$R_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}, \quad (2)$$

где δ — толщина i -го слоя; λ — коэффициент теплопроводности i -го слоя; n — число слоев теплоизолирующего материала с различной теплопроводностью λ_i и соответственной толщиной слоев δ_i .

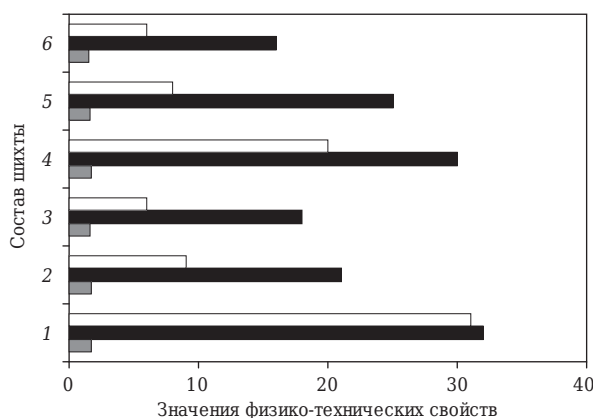


Рис. 2. Влияние состава шихты на свойства материалов: □ — термостойкость, теплосмены; ■ — предел прочности при сжатии, МПа; ■ — кажущаяся плотность, г/см³

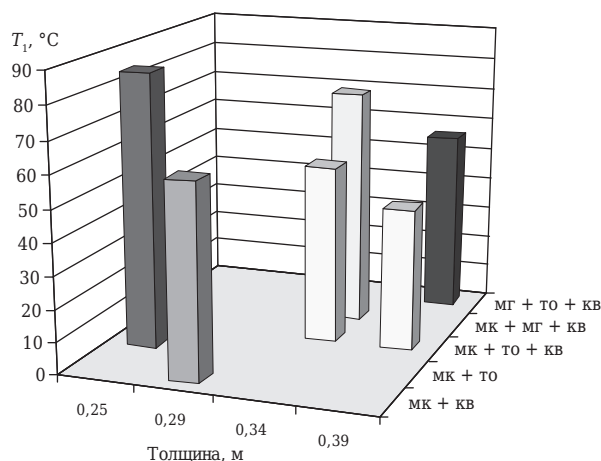


Рис. 3. Влияние толщины слоев многослойной футеровки на температуру холодной поверхности. Материал футеровки из карбидизированных гранул: МК — муллитокордиеритовый; МГ — муллитографитовый; ТО — муллитокордиеритовая теплоизоляция; КВ — керамовермикулит

Уравнение (1) может быть представлено в следующей форме:

$$\frac{T_2 - T_i}{T_2 - T_2} = \frac{R_i(T_1 - T_2)}{T_2 R_{\text{общ}}}, \quad (3)$$

$$\frac{T_i}{T_2} + \frac{R_i}{T_2 R_{\text{общ}}} = 1. \quad (4)$$

Это уравнение является уравнением прямой в отрезках:

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = 1, \quad (5)$$

где $x = T_i$; $y = R_i$; $a = T_2$; $b = \frac{T_2 R_{\text{общ}}}{T_1 - T_2}$.

Таким образом, температура T_i является линейной функцией термического сопротив-

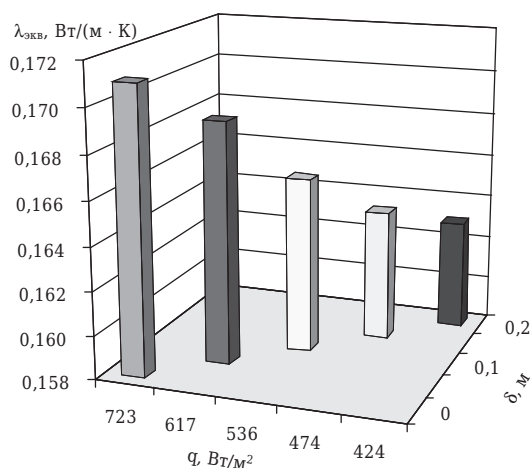


Рис. 4. Влияние толщины δ слоя муллитокордиеритового теплоизоляционного материала на основе карбидизированных гранул на плотность теплового потока q и эквивалентный коэффициент теплопроводности $\lambda_{\text{экв}}$

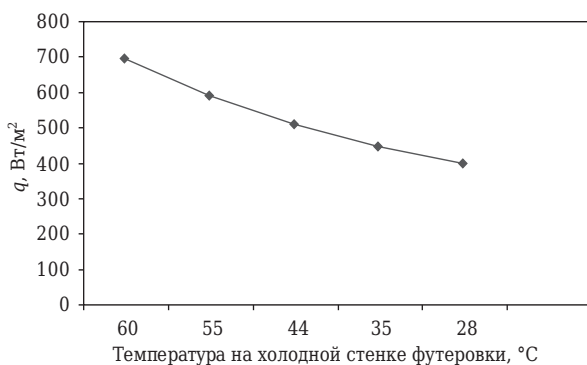


Рис. 5. Влияние плотности теплового потока на температуру холодной стенки футеровки

ления R_i . На этой закономерности построен принцип определения коэффициента теплопроводности в стационарном тепловом потоке. Согласно уравнению теплопроводности Фурье плотность теплового потока пропорциональна разности температур:

$$q = -\lambda \frac{T_1 - T_2}{\delta}, \quad (6)$$

где q — средняя плотность теплового потока, проходящего через образец; δ — толщина слоя теплоизоляции.

Библиографический список

1. Белогурова, О. А. Фазообразование в муллитогранитовых огнеупорах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 48–55.
2. Белогурова, О. А. Фазообразование в модифицированных муллитосодержащих материалах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // IV Международная конференция «Проблемы рационального использо-

Для многослойного материала:

$$q = \frac{t_1 - t_{n+1}}{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}}. \quad (7)$$

Из экспериментальных данных определяется эквивалентный коэффициент теплопроводности многослойной стенки $\lambda_{\text{экв}}$:

$$\lambda_{\text{экв}} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}}. \quad (8)$$

Графики зависимости плотности теплового потока и эквивалентных коэффициентов теплопроводности от толщины муллитокордиеритового теплоизоляционного материала в слое футеровки, а также температуры холодной стенки футеровки от плотности теплового потока показаны на рис. 4, 5.

В результате исследования отметим важность того, что:

- технологические разработки регионального научного центра РАН должны быть ориентированы на местные природные ресурсы, поэтому в качестве основных природных компонентов в настоящей работе выбраны кианитовая руда свиты Кейв, ковдорский вермикулит Кольского полуострова;
- использование модифицирующих добавок обеспечивает регулирование процессов фазообразования и формирования микроструктуры, которое позволяет добиться требуемых технических характеристик материалов. В качестве основы проводимых исследований выбрана научная концепция состав – структура – свойства;
- некоторые из полученных огнеупорных материалов опробованы в многослойной футеровке на экспериментальной установке. Рассчитаны плотности теплового потока, термическое сопротивление и эквивалентный коэффициент теплопроводности, как основные показатели высокотемпературных теплоизолирующих ограждений промышленных установок. Приведены их зависимости от толщины футеровки в целом и толщины слоя муллитокордиеритового теплоизоляционного материала из гранул.

вания природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов» (6–10 июня 2010, Архангельск). — Архангельск : ГОУ ВПО Архангельский ГТУ, 2010. — С. 161–165.

3. Гришин, Н. Н. Особенности поведения кианита в псевдозакрытой и псевдооткрытой системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$ / Н. Н. Гришин, О. А. Белогурова,

А. Г. Иванова [и др.] // Цветные металлы. — 2011. — № 11. — С. 9–13.

4. Белогурова, О. А. Карботермическое восстановление ставролита / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин, Ю. Н. Нерадовский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 4/5. — С. 87–91.

5. Белогурова, О. А. Термостойкие огнеупоры и высокотемпературные теплоизоляционные материалы из сырья Кольского полуострова / О. А. Белогурова // Север промышленный. — 2011. — № 3. — С. 25–27.

6. Cölle, D. Evaluation of a carbon containing model-granules system based on loomy clay raw materials / D. Cölle, C. G. Aneziris, S. Dudczig // Proc. 49th Int. Coll. on Refractories, Stahl & Eisen Special, Aachen. — 2006. — P. 97–99.

7. Cölle, D. Novel aluminosilicate-carbon composites for application in shaft furnaces / D. Cölle, C. G. Aneziris, W. Schärfl, S. Dudczig // Proc. UNITECR 2007, Dresden. — P. 148–151.

8. Schärfl, W. Design and development of aluminosilicate-carbon composites for application in shaft furnaces / W. Schärfl, D. Cölle, C. G. Aneziris, V. Rungos // Proc. UNITECR 2009, Brasilia.

9. Siebert, M. Processing and development of carbon containing aluminosilicate composite materials / M. Siebert, C. G. Aneziris, P. Gehre, W. Schärfl // Proc. 53th Int. Coll. on Refractories, Stahl & Eisen Special, Aachen. — 2010. — P. 233–235.

10. Cölle, D. A contribution to the characterization of the «Eisenberger Klebsand» so called «Luting Sand» as an economic resource and a sustainable raw material for refractories / D. Cölle, C. G. Aneziris, J. Werner // Proc. 53th Int. Coll. on Refractories, Stahl & Eisen Special, Aachen. — 2011. — P. 1–3.

11. Aneziris, C. G. Carbon containing castables and more / C. G. Aneziris, S. Dudczig // Advances in science and Technology. — 2010. — Vol. 70. — P. 72–81.

12. Rungos, V. Improved thermal shock performance of Al_2O_3 -C refractories due to nanoscaled additives /

V. Rungos, C. G. Aneziris // Ceramics International. — 2011. — Vol. 38, № 2. — P. 919–927.

13. Schärfl, W. Properties and processing of shaped aluminosilicate-carbon composites for application in the shaft furnaces / W. Schärfl, C. G. Aneziris, U. Klippel, V. Rungos // URL: <http://www.ekw-feuerfest.de/date/documents/123425941449247.pdf>.

14. Krause, O. The impact of appropriate mixing treatment on the installation properties of unshaped refractory products / O. Krause, D. Cölle // URL: <http://www.ekw-feuerfest.de/date/documents/126519553793546.pdf>.

15. Cölle, D. New environmentally friendly carbon bonded aluminosilicate Refractories: from concept to application / D. Cölle, M. P. Wiessler, C. G. Aneziris // URL: <http://www.ekw-feuerfest.de/date/documents/1313751771127088.pdf>.

16. Белогурова О. А. Карбидизированные теплоизоляционные материалы из кианитовой руды / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Новые огнеупоры. — 2012. — № 1. — С. 31–36.

Belogurova, O. A. Carbided heat insulation materials from kyanite ore / O. A. Belogurova, N. N. Grishin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 26–30.

17. Белогурова, О. А. Легковесные муллитокордированные материалы из кианитовой руды Кейвского месторождения / О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 7/8. — С. 72–77.

18. Белогурова, О. А. Термостойкие огнеупоры из кианитовой руды Кейвского месторождения / О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 19–23. ■

Получено 19.12.14

© О. А. Белогурова, М. А. Саварина,
Т. В. Шарай,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ceramitec 2015
Technologies · Innovations · Materials
October 20–23 · Messe München
ceramitec.de

Messe München International

Ceramitec 2015 – Технологии, Инновации, Материалы

20–23 октября 2015 г.

г. Мюнхен, Германия

<http://www.ceramitec.de/en/home>