

Д. т. н. И. Д. Кашеев, к. т. н. К. Г. Земляной (✉), Е. А. Воскресова

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 546.46-31.046.44.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ОКСИДА МАГНИЯ

Приведены результаты исследования спекаемости чистого синтетического оксида магния с использованием спекающих добавок эвтектического состава с разной предысторией. Установлено, что вид прекурсоров для получения как оксида магния, так и эвтектических спекающих добавок влияет на спекаемость синтетического оксида магния. Лучшей спекаемостью обладает оксид магния, полученный из гидроксокарбоната магния. Наиболее эффективна спекающая добавка, полученная из природного кварцита и технических гидроксидов алюминия и магния.

Ключевые слова: оксид магния, спекание, механическая активация, эвтектические добавки, кажущаяся плотность.

В настоящее время оксид магния получают в основном из различных природных пород — магнезита, брусита, доломита, а также бишофита, морской воды и техногенных отходов [1, 2]. Несмотря на одно из ведущих мест в мире по суммарным запасам магнийсодержащих материалов, Россия на сегодня не может обеспечить себя полностью чистыми (не менее 98 % MgO) магнийсодержащими материалами и вынуждена экспортировать ежегодно до 1,5 млн т оксида магния в виде жженой магнезии, огнеупорных и металлургических порошков (спеченных и плавных). В России производства чистого оксида магния практически нет [3], хотя повышение качества исходных периклазовых порошков непосредственно влияет на стойкость футеровки тепловых агрегатов [4].

Между тем еще одним источником магния могут служить горные магнийсодержащие породы: серпентиниты, дуниты и т. д. Они добываются и складываются миллионами тонн, накоплены в настоящее время в отвалах и хранилищах горнодобывающих и металлургических предприятий в объеме до 15–20 млрд т и могут перерабатываться на чистые магнийсодержащие продукты методами химического обогащения [5–13].

При производстве огнеупорных изделий используются как плавные, так и спечен-

ные периклазовые порошки, что обусловлено различием их свойств и стоимости. Производство плавных материалов из чистого оксида магния, полученного гидрохимическим способом, не вызывает вопросов, в то время как процесс спекания сверхчистых порошков оксида магния, полученных гидрохимическим способом, еще недостаточно изучен. По литературным данным [14–16], для получения плотного спеченного продукта существуют два метода: первый — спекание при температурах, близких к температурам плавления материала, что требует значительных энергозатрат, второй — спекание с использованием механической активации и/или спекающих добавок [10, 17–19], благотворно влияющих на процесс спекания; при этом можно получать плотные огнеупорные материалы с низкой открытой пористостью при более низких температурах. Из спекающих добавок в настоящее время наиболее перспективны комплексные эвтектические, позволяющие не только снизить затраты на получение плотного материала, но и регулировать его структуру [20–23].

Цель настоящей работы — исследование возможности и эффективности спекания материалов на основе синтетического MgO, модифицированного добавками эвтектических составов системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$. Химический состав проб определяли эмиссионным спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV фирмы Perkin Elmer, США, удельную поверхность порошков — по ГОСТ 21043, фазовый состав и параметры кристаллической решетки — рентгенофазовым методом на дифрактометре MiniFlex 600 с вращающимся анодом (Cu K_α -излучение,



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

$\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град, Rigaku – Carl Zeiss, Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Открытую пористость и кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 2409–2014, предел прочности образцов при сжатии — по ГОСТ Р 53065.2, линейную усадку — по ГОСТ 5402.1–2000.

Сырьем для исследования были выбраны чистые гидрокарбонат и гидроксид магния, полученные путем гидрохимической переработки серпентинитов Баженовского месторождения [5]. Для сравнения использовали брусит Кульдурского месторождения. После гидрохимической переработки магнийсодержащие материалы получают в виде либо гидроксида, либо гидрокарбоната; вопросы получения из них оксида магния рассмотрены в статье [5]. Химический состав и свойства исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Температура кальцинации всех исследуемых материалов 800 °С. На основании информационно-патентного поиска в качестве спекающих добавок был выбран эвтектический состав $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 2 : 2 : 5$, соответствующий наиболее легкоплавкой тройной эвтектике в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$ (табл. 2). Добавки синтезировали из разных исходных материалов: технического гидроксида алюминия, технических гидроксида и гидрокарбоната магния, вольского кварцевого песка и синтетического гидроксида кремния. Исходные компоненты смешивали в шаровой мельнице в течение 2 ч и варили стеклообразные добавки при 1450–1550 °С. Синтезированные стекла выливали на металлическую поверхность и измельчали до размера частиц менее 0,063 мм. Добавки вводили в шихту в количестве 0,5–2,0 мас. % совместным помолом в мельницах с корундовыми мелющими телами.

Полученные после кальцинации и смешения с добавками порошки прессовали в ме-

Таблица 1. Свойства исследуемых материалов

Показатели	Брусит	Гидрокарбонат магния	Гидроксид магния
Химический состав, мас. %:			
MgO	67,30	43,62	67,11
CaO	1,54	0,41	0,43
SiO ₂	0,12	0,09	0,08
Fe ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00
R ₂ O	0,11	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,06	0,00	0,00
$\Delta m_{\text{прк}}$	31,30	56,73	32,21
Удельная поверхность, м ² /г	6,70	12,70	34,80
Вещественный состав, мас. %:			
магнезит MgCO ₃	–	–	–
доломит CaMgCO ₃	4,60	–	–
кварцит SiO ₂	–	–	–
брусит Mg(OH) ₂	93,50	–	100,00
серпентин	1,10	–	–
Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	–	–	–
кальцит CaCO ₃	0,70	–	–
гидромагнезит	–	100,00	–
Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O	–	–	–

Таблица 2. Состав и свойства используемых эвтектических добавок

Исходный материал	Температура стеклования T_g , °C	Температура разливки T_f , °C	Удельная теплота плавления c_p , Дж/(г·K)
Добавка 1			
Гидроксид алюминия технический	1182,1	1308,8	2,671
Гидрокарбонат магния технический			
Песок кварцевый			
Добавка 2			
Гидроксид алюминия технический	1127,4	1325,5	1,347
Гидрокарбонат магния технический			
Синтетический гидроксид кремния			
Добавка 3			
Гидроксид алюминия технический	1044,5	1300,1	2,361
Гидрокарбонат магния технический			
Песок кварцевый			

таллической форме под давлением 80 МПа с использованием в качестве временной технологической связки раствора ЛСТ плотностью 1,2 г/см³ в количестве 7–9 мас. %. Образцы обжигали в окислительной атмосфере в интервале 1200–1700 °С. Степень спекания оценивали по открытой пористости $P_{\text{отк}}$ и кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ полученных брикетов. Результаты приведены в табл. 3, 4.

Лучшая спекаемость природного брусита объясняется повышенным содержанием в нем примесей. Синтетические материалы не спекаются до 1700 °С, хотя видно (см. табл. 4), что оксид магния, полученный из синтетического гидрокарбоната, спекается при более низких температурах.

Таблица 3. Свойства брикетов на основе исследуемых материалов без добавок

Оксид магния, полученный из	Показатели после обжига при температуре, °С									
	1200		1400		1500		1600		1700	
	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³
Брусита	39,5	2,18	15,5	2,85	8,2	3,28	3,9	3,33	3,6	3,35
Гидроксида магния	47,5	1,91	39,0	2,20	36,2	2,34	25,0	2,61	11,0	3,21
Гидрокарбоната магния	41,0	2,17	39,0	2,24	33,0	2,48	22,0	2,84	17,0	2,94

Таблица 4. Свойства образцов после обжига

Оксид магния, полученный при температуре обжига, °С	Свойства образцов с содержанием добавки, мас. %									
	0,5		1,0		1,5		2,0			
	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³
Добавка 1										
Из брусита	1600	36,0	2,78	41,0	2,69	40,0	2,73	33,0	2,60	
	1700	18,0	2,62	29,0	2,60	26,0	2,70	25,0	3,37	
Из гидроксида алюминия	1600	41,0	2,63	47,0	2,61	45,5	2,74	45,0	2,73	
	1700	39,0	2,68	39,0	2,53	40,0	2,53	38,0	2,66	
Из гидрокарбоната магния	1600	45,0	2,81	33,0	2,71	—	—	—	—	
	1700	40,0	2,95	30,0	2,89	20,0	3,0	10,0	3,50	
Добавка 2										
Из брусита	1600	23,0	2,74	23,0	2,70	18,0	2,85	14,0	2,97	
	1700	8,0	3,03	6,0	3,06	2,24	3,23	1,0	3,17	
Из гидроксида алюминия	1600	44,0	2,06	40,0	2,20	39,0	2,30	34,0	2,46	
	1700	34,0	2,35	33,0	2,50	29,0	2,57	31,0	2,47	
Из гидрокарбоната магния	1600	45,0	2,03	39,0	2,23	36,0	2,28	38,0	2,27	
	1700	39,0	2,35	34,0	2,42	24,0	2,75	22,5	2,85	
Добавка 3										
Из брусита	1600	18,0	3,43	17,0	3,01	20,0	2,92	12,7	3,05	
	1700	25,0	2,82	27,0	2,69	23,0	2,98	10,0	3,31	
Из гидроксида алюминия	1600	21,0	2,96	26,0	2,92	27,0	2,92	24,5	2,95	
	1700	35,0	2,70	30,0	2,91	23,0	3,01	29,0	2,88	
Из гидрокарбоната магния	1600	35,0	2,43	29,0	2,63	23,0	2,68	14,0	2,98	
	1700	29,0	2,65	24,0	2,72	18,0	2,86	11,0	3,52	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована спекаемость чистого синтетического оксида магния и с использованием спекающих добавок эвтектического состава с разной предысторией. Установлено, что вид исходных материалов для получения как оксида магния, так и эвтектических спекающих добавок влияет на спекаемость синтетического оксида магния. Применение низкотемпературной эвтектической смеси (не более 2,0 мас. %) обеспечивает заметное снижение температуры спекания изделий из оксида магния по сравнению с базовым составом. Из синтетических материалов

лучше спекается оксид магния, полученный из гидроксокарбоната магния.

Максимальные предел прочности при сжатии, кажущуюся плотность, а также низкий уровень открытой пористости имели образцы с эвтектической добавкой 3 (см. табл. 4) в количестве 2,0 мас. % (исходные компоненты: технический Al(OH)₃, синтетический Mg(OH)₂ 22,0 %, природный SiO₂ 62 %). Добавка позволяет снизить открытую пористость практически на 50 % и увеличить кажущуюся плотность образцов в 1,6 раза.

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. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезитовых порошков в СНГ. 3-е изд. / INFOMINE ResearchGroup. — М.: ИнфоМайн, 2011. — 137 с.

4. Вислогужева, Э. А. Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров / Э. А. Вислогужева, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.

5. Visloguzova, E. A. Analysis of the effect of periclase-carbon refractory quality on converter lining life / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87.

5. **Кащеев, И. Д.** Исследование термического разложения природных и синтетических соединений магния / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, Е. А. Воскрещева // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 28–35.

Kashcheev, I. D. Study of thermal decomposition of natural and synthetic magnesium compounds / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. M. Ust'yantsev, E. A. Voskretsova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 522–529.

6. **Зырянова, В. Н.** Использование магнийсодержащих отходов в производстве строительных материалов : дис. ... канд. техн. наук / Зырянова В. Н. — Новосибирск, 1987. — 249 с.

7. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.

8. **Хуснутдинов, В. А.** Физико-химические основы технологии переработки нетрадиционного магнезиального сырья на чистый оксид и другие соединения магния: дис. ... докт. техн. наук / Хуснутдинов В. А. — Казань, 2000. — 434 с.

9. **Прокофьева, В. В.** Магнезиальные силикаты в производстве строительной керамики / В. В. Прокофьева, З. В. Багаушинов. — СПб. : Золотой орел, 2005. — 160 с.

10. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справочник / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.

11. **Kramer, D. A.** Current mining of olivine and serpentine / D. A. Kramer. — U. S. Geological Survey Open-Pile Report, Reston, Virginia, 2002. — 256 p.

12. **Shand, M. A.** The chemistry and technology of magnesia / M. A. Shand. — John Wiley & Sons, Inc., 2006. — 191 p.

13. **Shand, M. A.** The chemistry and technology of magnesia / M. A. Shand. — John Wiley & Sons, Inc., 2006. — 263 p.

14. **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.

15. **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.

Kashcheev, I. D. Properties of powders of fused spinels and periclase pulverized by different techniques / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 42–48.

16. **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.

Kashcheev, I. D. Effect of milling method on chromite surface composition and sintering / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 6. — P. 549–554.

17. **Лысенко, В. И.** Керамика из нанопорошков оксида магния: создание и свойства / В. И. Лысенко // Наноиндустрия. — 2016. — № 4 (66). — С. 94–97.

18. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 746 с.

19. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Рочка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

20. **Евтеев, А. А.** Закономерности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками / А. А. Евтеев, Н. А. Макаров // Успехи в химии и химической технологии. — 2009. — Т. 23, № 7 (100). — С. 53–58.

21. **Акиншин, Д. В.** Изучение кинетики спекания корундовой керамики с добавкой эвтектического состава / Д. В. Акиншин, А. В. Солощев, М. А. Вартамян, Н. А. Макаров // Успехи химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 1 (182). — С. 91–93.

22. **Непочатов, Ю. К.** Влияние комплексных добавок на спекание и броневые свойства корундовой керамики / Ю. К. Непочатов, Е. В. Маликова, П. М. Плетнев, А. А. Богаев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 10. — С. 14–19.

23. **Евтеев, А. А.** Некоторые аспекты разработки оптимальных режимов обжига керамических композиций, содержащих эвтектические добавки / А. А. Евтеев // Тр. ВИАМ. — 2016. — № 2 (38). — С. 12–19. ■

Получено 07.09.17

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной,
Е. А. Воскрещева, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

25-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОРФНЫМ И НАНОСТРУКТУРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

2–6 июля 2018 г. г. Рим, Италия

ISMANAM

Roma 2-6 July 2018

25TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS

<http://ismanam2018.ism.cnr.it/>