

Д. т. н. В. Ю. Бажин (✉), М. В. Глазьев (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.1+628.4.038]:669.041

КОМБИНИРОВАННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ДОБАВКОЙ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ

Комбинированные огнеупорные материалы благодаря своим физико-механическим свойствам и высокой стойкости широко применяются в последнее время в металлургических агрегатах при резких изменениях их температурного режима, а также при длительном простое или временном отключении. Кремнеземистый огнеупор может быть получен из глины, шамота с добавкой отходов кремниевого производства (микросилики), а также с добавкой отходов производства фтористого алюминия (кремнегеля). В ходе исследования подготовлены образцы огнеупоров с разным содержанием модифицирующих добавок техногенных отходов в виде микросилики и кремнегеля. Изучены физико-механические характеристики образцов. Рассмотрены примеры использования микросилики и кремнегеля и на основе полученных результатов предложен оптимальный состав, который обеспечивает высокую прочность и теплопроводность огнеупорного материала. Улучшенные характеристики позволяют предположить, что микросилика и кремнегель могут быть использованы в качестве сырья для изготовления комбинированных огнеупорных материалов.

Ключевые слова: огнеупорный материал, микросилика, кремнегель, техногенные отходы, кристаллическая фаза, модифицирующие добавки.

Кремнеземистые огнеупоры, выпускаемые обычно в виде формованных изделий, а также сыпучих порошков (литейные изделия), обладают превосходной термостойкостью к ударам, особенно в определенном температурном диапазоне [1–3]. Несмотря на небольшое сокращение их использования в последние десятилетия кремнеземистые огнеупоры по-прежнему актуальны. Они используются в кровельных конструкциях стекловаренных печей, в коксовых печах, для изготовления воздухонагревателей доменных печей, в некоторых конструктивных элементах печей для обжига керамики, а также в печах по производству цветных металлов [4].

При анализе технических решений по вещественному составу масс и способов получения огнеупоров обнаруживается отсутствие комплексного решения по формированию текстуры масс и структуры огнеупорного материала. Выдвигаются и предлагаются направления, касающиеся улучшения физико-технических и

потребительских свойств огнеупоров за счет использования исходных компонентов высокой чистоты, введения различных добавок, связующих, а также нанодобавок оксидов, карбидов, углерода. В многокомпонентных системах, содержащих огнеупорный наполнитель разных фракций, углеродистый компонент, антиокислительную добавку, пластификаторы и другие ингредиенты, возникают серьезные технологические проблемы с равномерным и воспроизводимым распределением этих ингредиентов в объеме смеси. По мере взаимодействия ингредиентов происходит изменение физико-химических свойств образующейся массы, что сопровождается существенными колебаниями в физико-технических показателях огнеупора [5].

Как известно, в последние годы объем мирового производства технического (металлургического) кремния составил около 2,8 млн т/год [6]. Потребление кремния, а также объем его мировой торговли за последние 10 лет растут. В процессе производства 1 т металлургического кремния на предприятиях образуется 400–450 кг кремниевой пыли (микросилики). Из-за отсутствия газоочистных сооружений 30–40 % ее выбрасывается через фонарные выбросы, другая часть осаждается на производственных территориях и собирается в тару (типа биг-бэг). В настоящее время в России не существует технологии полной утилизации и переработки микросилики

✉
В. Ю. Бажин
E-mail: bazhin-vyu@pers.spmi.ru
М. В. Глазьев
E-mail: max77741@gmail.com

в производстве металлургического кремния; ее частичное использование в некоторых отраслях промышленности составляет не более 10 %.

Сырье, необходимое для получения кремнегеля, — фтористый алюминий AlF_3 . В природе AlF_3 не встречается, производится искусственно разными способами. Он образуется также как сопутствующий продукт при переработке фторсодержащего сырья на заводах минеральных удобрений. Потребность российского рынка в этом сырье обеспечивается отечественными компаниями, такими как «ФосАгро» и РУСАЛ. В настоящее время кремнегель практически не применяется и сбрасывается в отвалы или шламонакопители [7].

Утилизацию и использование отходов кремниевое производство (микросилики), а также отходов производства фтористого алюминия (кремнегеля) следует рассматривать как важное направление получения материальных ресурсов и повышения экологической безопасности прилегающих территорий.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Оксид кремния в составе отходящих печных газов образуется в зоне высоких температур, частично улавливается на колошнике печи углеродом восстановителя; часть его выделяется с колошника печи. За пределами колошника температура отходящих печных газов резко снижается. Ниже 1100 °С происходит реакция диспропорционирования газообразного оксида кремния на твердые диоксид кремния и элементарный кремний; последний окисляется за счет атмосферного кислорода до образования твердого диоксида кремния. В результате протекания этих реакций в отходящих печных газах образуются мелкие частицы твердого диоксида кремния. Совместно с оксидами других элементов (кальция, магния, алюминия, железа, титана, фосфора и т. д.), а также с мелкими углеродистыми частицами образовавшийся диоксид кремния образует пыль, которая вместе с печными газами поступает на газоочистные установки и собирается в рукавные фильтры. Предпринимались неоднократные попытки окускования сухой пыли и возвращения ее в собственное производство в качестве источника кремния [8–11]. Однако эти попытки из-за специфических условий восстановительных процессов при выплавке металлургического кремния всегда приводили к ухудшению технико-экономических показателей.

Известна мировая практика использования пыли газоочисток при производстве металлургического кремния и других подобных сплавов, в качестве сырья в целом ряде производств, в виде товарного продукта — микросилики [12–15]. Особенно широкое применение микросилика находит в строительной индустрии Европы и Аме-

рики с вовлечением ее в производство бетонов нового поколения со специальными свойствами [16–18]. Следует выделить несколько объектов, построенных в последние годы с применением высокопрочных бетонов из микросилики: комплекс высотных зданий в Чикаго; тоннель под Ла-Маншем; мост через пролив Нортумберленд в Канаде; норвежские морские буровые платформы в Северном море; торгово-рекреационный комплекс на Манежной площади; Ульяновская эстакада; шумозащитные стенки, эстакады и путепроводы МКАД; подземный комплекс «Парк-Сити» ММДЦ «Москва-Сити» [19, 20].

Кроме того, микросилика применяется в производстве сухих строительных смесей, удобрений в резинотехнической промышленности и в металлургии (в частности, как утеплитель сталеразливочных и промежуточных ковшей при разливке стали), как компонент при производстве огнеупорных изделий и масс [16, 20, 21]. Перспективным также является использование микросилики для получения диоксида кремния высокой чистоты. Многие аналитики и исследователи называют диоксид кремния «материалом двадцать первого века» с различной гаммой применения в качестве наполнителя при производстве резины, катализаторов, сорбентов, в электронной промышленности, в нанотехнологиях и т. д. [21]. Использование и очистка исходного металлургического отхода обеспечит значительный экономический и экологический эффект.

СВОЙСТВА МИКРОСИЛИКИ И КРЕМНЕГЕЛЯ

Результаты исследований отобранных образцов кремниевой пыли показали, что она представляет собой мелкие шарообразные частицы аморфного кремния. По данным гранулометрического анализа, который был проведен на приборе Mastersizer-3000, размер большинства частиц микросилики не превышает 2 мкм, а средний размер частиц составляет около 1 мкм. Частиц размерами более 50 мкм в уплотненной кремниевой пыли практически нет. Ниже приведен гранулометрический состав пыли (после длительного хранения и процессов самокоагуляции):

Отдельные наночастицы <1 мкм.....	Не менее 63,5 %
Агломераты:	
мелкие, >1 мкм.....	Не более 30,0 %
средние, >10 мкм.....	Не более 5,0 %
крупные, >45 мкм.....	Не более 1,5 %

Химический анализ микросилики проводили с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра. Установлено, что кремниевая пыль содержит более 96 % SiO_2 (табл. 1), количество которого почти аналогично количеству SiO_2 , присутствующего в кварце.

На анализаторе частиц Analysette 22 был проведен микроструктурный анализ микросилики

Таблица 1. Химический состав микросилики

Вещество	Массовая доля, %	Вещество	Массовая доля, %
SiO ₂	Не менее 96	MgO	Не более 0,2
CaO	Не более 0,5	P ₂ O ₅	–
K ₂ O	Не более 0,4	Cl	–
Na ₂ O	Не более 0,1	H ₂ O	Не более 0,3
Fe ₂ O ₃	Не более 0,1	SiC	–
Al ₂ O ₃	Не более 0,4	C _{своб}	–

(рис. 1). Видно, что частицы микросилики обладают выраженной рельефной структурой и высокой активной поверхностью. Внутренняя часть кремниевой пыли является пористой, что способствует повышению удельной поверхности частиц. Высокая удельная поверхность частиц может привести к появлению активной поверхности в процессе реакций, при которых могут образовываться фазы с участием ускоренной кинетики. Углерода в микросилике выявлено не было. Частицы SiO₂ с высокой удельной поверхностью влияют на модифицирование огнеупоров.

Результаты рентгенофазового анализа частиц микросилики показали, что в ней присутствует аморфный кремний. Аморфные материалы имеют внутреннюю структуру, выполненную из взаимосвязанных материалов, образующих структурный блок. Для определения химического состава кремнегеля использовали растровый электронный микроскоп JSM-6460 LV. В ходе обработки результатов измерения был определен состав образца. Электронные изображения частиц кремнегеля показаны на рис. 2 [22]. Средний размер частиц составил 57,6 мкм.

В работе использовали также обожженную огнеупорную глину с высоким содержанием кремния и глинозема. После сушки глинистые материалы восстанавливают свои когезионные свойства и связывают все компоненты композиции вместе. Химический состав глины, мас. %: SiO₂ 53,45, Al₂O₃ 33,21, Na₂O 1,28, K₂O 0,72, MgO 0,69, Fe₂O₃ 0,42, TiO₂ 0,07.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ К ИССЛЕДОВАНИЯМ

Образцы 1–6 готовили из смеси кварца, микросилики (и кремнегеля), глины и шамота (табл. 2). Размер частиц исходных материалов, мкм: кварц 90, микросилика 1, кремнегель 60, глина 160, шамот 1000. В шихту добавляли небольшое количество воды (15–20 %), полученную массу укладывали в прямоугольную форму размерами 40×10 мм и прессовали под давлением 120 МПа. Образцы сушили в электрической воздушной печи при 120 °С в течение 1 сут с последующим спеканием в печи (4 ч) и далее при 1200 °С (5 ч). Период замачивания сухой смеси выдерживали 2 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры (8 ч).

Для исследования характеристик спеченных образцов использовали рентгеноструктурный анализ (скорость сканирования 5 град/мин в диа-

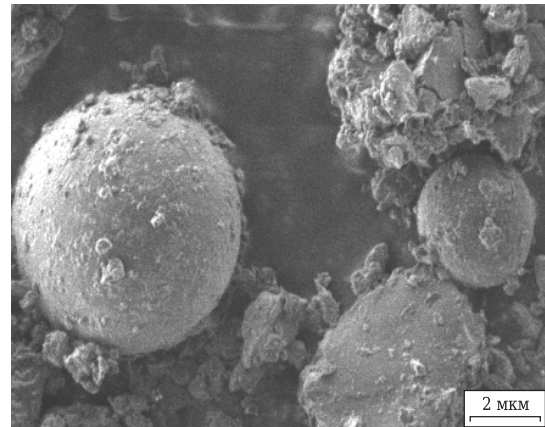
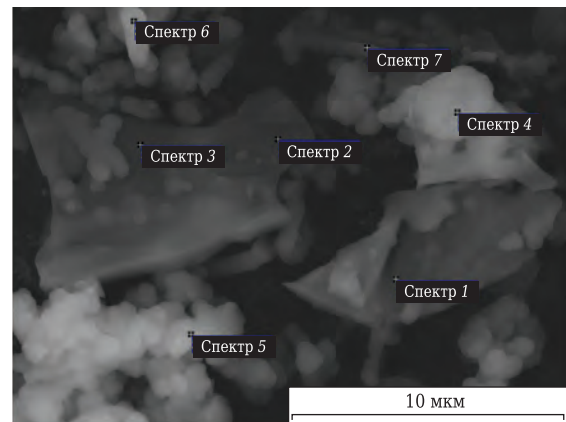


Рис. 1. Микроструктура микросилики



Спектр	O, %	F, %	Mg, %	Al, %	Si, %	S, %	Ca, %	Cu, %	Ba, %
1	58,36	5,44	–	0,19	35,62	–	–	0,39	–
2	59,11	13,79	–	0,36	26,69	0,04	–	–	–
3	59,20	10,17	–	0,21	30,42	–	–	–	–
4	59,04	10,04	0,14	0,81	29,65	–	0,18	0,14	–
5	59,55	10,20	–	0,25	29,99	–	–	–	–
6	61,53	11,63	–	0,29	26,56	–	–	–	–
7	63,23	12,29	–	0,26	24,22	–	–	–	–
8	57,16	11,23	0,06	1,28	24,55	1,46	0,12	–	4,12
9	53,98	10,55	–	5,61	14,07	3,94	0,38	0,12	11,35
10	64,20	7,53	–	15,44	12,46	–	–	0,37	–
11	60,86	9,46	–	7,28	21,48	0,27	–	–	0,64
12	60,75	11,84	–	0,26	27,14	–	–	–	–
13	71,32	–	1,49	1,09	26,10	–	–	–	–

Рис. 2. Электронные изображения частиц кремнегеля

пазоне от 10 до 100 °С), сканирующую электронную микроскопию (микроскоп EVO 18-2045, Karl Zeiss, Германия). Пористость и насыпную плотность измеряли методом Архимеда по ASTM C20 [23], линейную усадку — по ASTM C356-10 [24], предел прочности при сжатии — по ASTM C133 [25]. Теплопроводность образцов измеряли методом горячей поперечной проволоки [26].

Таблица 2. Состав исследуемых образцов, %*

Образец	Кварц	Микросилика/ кремнегель
1	50	0
2	40	10
3	30	20
4	20	30
5	10	40
6	0	50

* Во всех образцах содержалось 40 % глины и 10 % шамота.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты измерения открытой пористости и насыпной плотности спеченных образцов показаны на рис. 3.

При замене кварца микросиликой (кремнегелем) происходят значительное снижение пористости и повышение насыпной плотности образцов. Замена в тугоплавком образце обычного источника кремния на активный приводит к уменьшению пространства между частицами и микропорами, в результате чего образцы

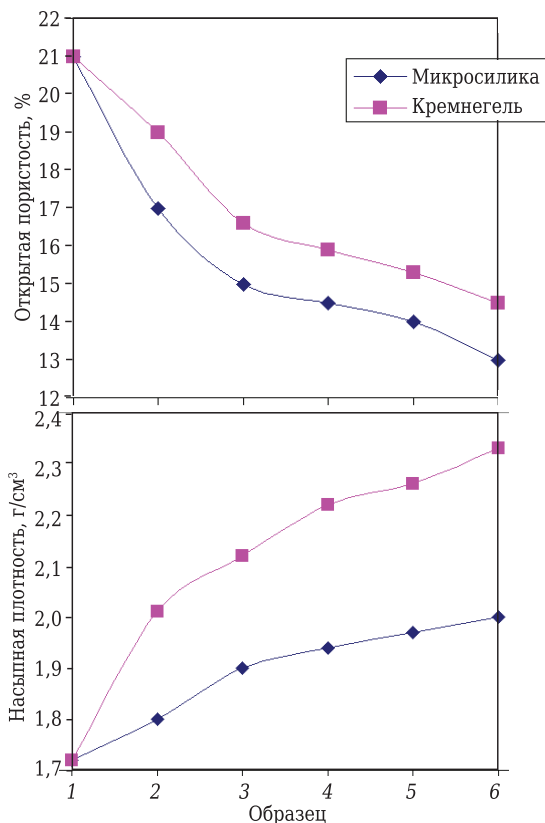


Рис. 3. Открытая пористость и насыпная плотность опытных образцов, спеченных при 1200 °С

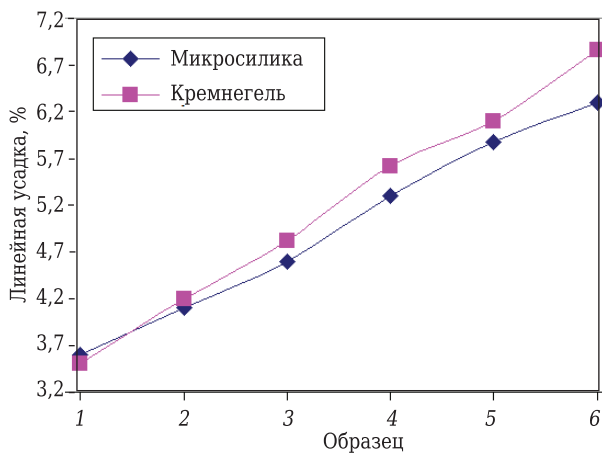


Рис. 4. Линейная усадка опытных образцов, спеченных при 1200 °С

лучше уплотняются при спекании. Линейная усадка образцов показана на рис. 4. Видны снижение пористости и уменьшение доли пустот за счет увеличения числа поверхностных контактов и пространства между частицами в процессе спекания, а также за счет того, что аморфный кремний, присутствующий в микросилике (кремнегеле), при спекании образцов переходит в кристаллическую форму.

Образцы показали очень хороший предел прочности при сжатии (рис. 5). Увеличение $\sigma_{сж}$ можно наблюдать при замене кварца на микросилику (кремнегель) от 10 до 30 %; дальнейшее увеличение прочности незначительно. Это объясняется тем, что после уплотнения материала за счет удаления пор микросилика (кремнегель) и кварц переходят в одну и ту же кристаллическую фазу, что в дальнейшем практически не приводит к упрочнению образцов.

Как известно, теплопроводность особенно важна для огнеупоров, работающих при значительных температурных перепадах [26]. Теплопроводность образцов измеряли при 250, 650 и 850 °С (рис. 6). Теплопроводность огнеупоров зависит в основном от их химического и минерального составов, температуры службы, а также от присутствия в их составе стеклофазы.

Один из способов передачи тепла через твердое тело заключается в передаче энергии между вибрирующими атомами. При низких температурах (до 400 °С) энергия проходит преимущественно через материал, называющийся фононом, посредством колебания кристаллической решетки со скоростью звука. В общем случае с повышением температуры наблюдается уменьшение фононной проводимости в кристаллических материалах, а рассеивание увеличивается. При более высоких температурах фононная проводимость, называемая излучением, становится преобладающим механизмом передачи энергии.

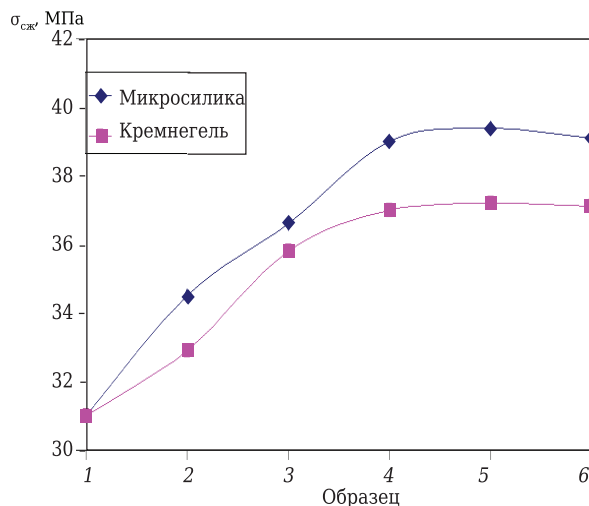


Рис. 5. Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ опытных образцов, спеченных при 1200 °С

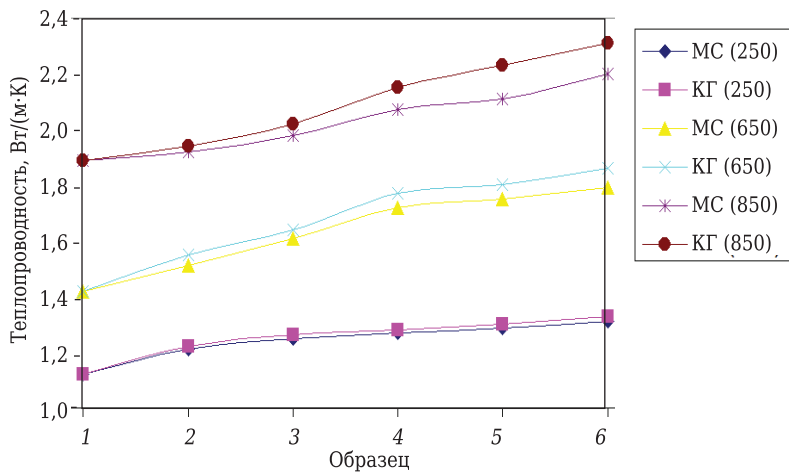


Рис. 6. Теплопроводность опытных образцов, измеренная при 250, 650 и 850 °С

Увеличение теплопроводности с ростом температуры измерения наблюдалось во всех образцах. Замена кварца на микросилику (кремнегель) в огнеупорном материале не оказывает никакого значимого влияния на теплопроводность. Тем не менее удаление пор и уве-

личение компактности частиц приводят к увеличению теплопроводности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокопрочный огнеупорный материал был подготовлен с использованием отходов кремниевого производства — микросилики, а также отходов производства фтористого алюминия — кремнегеля. Частичная замена кварца на микросилику и кремнегель обеспечивает лучшее уплотнение материала и его более высокую прочность. В результате уменьшения пористости теплопроводность материала также немного

увеличилась. Использование в огнеупорном материале около 30 % отходов микросилики и кремнегеля показало, что эти компоненты могут быть использованы в качестве добавки при получении кремнеземистых огнеупоров для металлургических агрегатов.

Библиографический список

1. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1985. — 480 с.
2. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров ; 4-е изд. / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М.: Металлургия, 1988. — 528 с.
3. Perepelitsyn, V. A. Secondary mineral resources for refractory manufacture. Part 1. Silica technogenic materials / V. A. Perepelitsyn, F. L. Kapustin, A. A. Ponomarenko [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 259–268.
4. Перепелицын, В. А. Вторичные минеральные ресурсы для производства огнеупоров. Часть 1. Кремнеземистые техногенные материалы / В. А. Перепелицын, Ф. Л. Капустин, А. А. Пономаренко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 7–16. [https://DOI.org/10.17073/1683-4518-2017-5-7-16](https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-5-7-16).
5. Heimann, R. B. Classic and advanced ceramics — from fundamentals to applications / R. B. Heimann. — Wiley-VCH, Weinheim, 2010. — P. 76–81.
6. Суворов, С. А. Формирование текстуры массы и структуры материала периклазового карбонированного огнеупора : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / С. А. Суворов, В. В. Козлов, С. Н. Бочаров, Н. В. Арбузова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 59.
7. Источник: [<http://xn--80aplem.xn--plai/analytics/Mirovoj-gynok-kremnia/>].
8. Ширинова, Д. Б. Переработка отхода производства фтористого алюминия на целевой продукт / Д. Б. Ширинова // Наука, техника и образование. — Иваново : Олимп, 2017. — С. 107–115.
9. Каприелов, С. С. Эффективный путь утилизации ультрадисперсных продуктов газоочистки печей /

- С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, В. М. Газизуллин, Ю. Н. Воронов // Сталь. — 1992. — № 5. — С. 83–85.
9. Батраков, В. Г. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства / В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. — 1989. — № 8. — С. 24, 25.
10. Каприелов, С. С. Использование отходов производства ферросплавов / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, А. И. Твердоступов, Ю. Ф. Телков // Шахтное строительство. — 1990. — № 9. — С. 26–28.
11. Mann, V. SPL recycling and Re-processing / V. Mann, V. Pingin, A. Zherdev [et al.] // Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Series. — 2017. — P. 571–578.
12. Nemchinova, N. V. Utilization of dust from silicon production / N. V. Nemchinova, G. G. Mineev, A. A. Tyutrin, A. A. Yakovleva // Steel in Translation. — 2017. — Vol. 47, № 12. — P. 763–767.
13. Kondrat'ev, V. V. New production solutions processing silicon and aluminum production waste / V. V. Kondrat'ev, N. V. Nemchinova, N. A. Ivanov [et al.] // Metallurgist. — 2013. — Vol. 57, № 5/6. — P. 455–459.
14. Sergeev, V. A. Processing of technogenic lead-containing intermediates using complexing agents solutions / V. A. Sergeev, Yu. F. Sergeeva, S. V. Mamyachenkov [et al.] // Metallurgist. — 2013. — Vol. 57, № 1/2. — P. 80–82.
15. Полях, О. А. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния / О. А. Полях, В. В. Руднева, Н. Ф. Якушевич [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — № 8. — С. 5–12.
16. Ягафарова, С. Т. Исследование возможности использования отходов производства в качестве сырья для строительных материалов / С. Т. Ягафарова, Р. Н. Ширяева // Современная парадигма естественных и

технических наук : сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч.-практической конф. ; под общ. ред. Е. П. Качевой. — Белгород, 2019. — С. 39–42.

17. **Алехин, Ю. А.** Зарубежный опыт использования отходов в производстве строительных материалов / Ю. А. Алехин // *Промышленность строительных материалов*. Серия 11. Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды : экспресс-информ. Отечественный опыт. — М. : ВНИИЭСМ, 1987. — Вып. 9. — С. 3, 4.

18. **Stonis, R.** Study of the effect of replacing microsilica in heat-resistant concrete with additive based on metakaolin / R. Stonis, I. Pundiene, V. Antonovich [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 232–237.

Стонис, Р. Исследование эффекта замены микрокремнезема в составе жаростойкого бетона добавкой на основе метакаолина / Р. Стонис, И. Пундиене, В. Антонович [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 6. — С. 43–48. <https://DOI.org/10.17073/1683-4518-2013-6-43-48>.

19. **Мункхтувшин, Д.** Опыт применения добавок микро- и наносилики из отходов кремниевого производства в бетонных технологиях / Д. Мункхтувшин, В. Б. Балабанов, К. Н. Пуценко // *Изв. вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость*. — 2017. — Т. 7, № 3 (22). — С. 107–115.

20. **Корниенко, П. В.** Опыт использования отходов металлургического производства в качестве компонентов жаростойких бетонов / П. В. Корниенко, Л. В. Горшкова, Г. В. Гакштетер // *Технологии бетонов*. — 2013. — № 10. — С. 29–33.

21. **Sumitha, V.** Study on behaviour of self-healing concrete using silica gel / V. Sumitha, P. T. Ravichandran,

K. Divya Krishnan // *Int. J. Eng. Technol.* — 2018. — Vol. 7, № 2.12. — С. 411–414.

22. **Бажин, В. Ю.** Исследование свойств тампонажных растворов с добавкой отходов производства фтористого алюминия / В. Ю. Бажин, М. В. Двойников, М. В. Глазьев, А. А. Куншин // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море* (РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина). — Москва, 2020. — С. 39–42.

23. **ASTM C20.** Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Modulus of Burned Refractory Brick and Shapes, ASTM International, 2010.

24. **ASTM C356-10.** Standard Test Method for Linear Shrinkage of Preformed High-Temperature Thermal Insulation Subjected to Soaking Heat, ASTM International, 2010.

25. **ASTM C133.** Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, ASTM International, 2015.

26. **Vartanyan, M. A.** Study of heat insulation material thermal conductivity by a hot-wire method / M. A. Vartanyan, R. I. Gerasimov, O. V. Pyren'kin [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 332, 333.

Вартанян, М. А. Исследование теплопроводности теплоизоляционных материалов методом горячей проволоки / М. А. Вартанян, Р. И. Герасимов, О. В. Пыренькин [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 6. — С. 67, 68. <https://DOI.org/10.17073/1683-4518-2016-6-67-68>. ■

Получено 24.05.20

© В. Ю. Бажин,
М. В. Глазьев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12-я Международная конференция по нанонауке, нанотехнологиям и перспективным материалам (IC2NAM2021)

26–27 марта 2021 г.
Тайпей, Тайвань

IC2NAM --- это престижная конференция, организованная для предоставления отличной международной платформы для ученых, исследователей, инженеров, работников промышленных предприятий, а также подающих надежды студентов всего мира, для обмена знаниями и результатами исследований с мировыми экспертами.

<http://iser.co/Conference2021/Taiwan/1/IC2NAM/>

