

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 666.762.14.017:536.496

ТЕРМОСТОЙКИЕ ОГНЕУПОРЫ ИЗ КИАНИТОВОЙ РУДЫ КЕЙВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Получены муллитографитовые, муллитокарбидкремниевые, муллитокордиеритовые огнеупоры из кианитовой руды Кейвского месторождения. Приведены результаты исследования влияния структурирующих добавок на термостойкость этих огнеупоров.

Ключевые слова: кианитовые сланцы, карбидизация алюмосиликатной матрицы, псевдозакрывающая система, структурирующие добавки, отход производства ферросилиция (ОПФ).

Особенность современной отечественной сырьевой базы огнеупорной промышленности — истощение общих запасов высококачественных глин и каолинов, что обуславливает вовлечение в производство силлиманитовых минералов.

Ранее было показано, что повышения термостойкости муллитосодержащих огнеупоров из кианитового концентрата можно добиться различными методами:

- введением в шихту углерода, который увеличивает теплопроводность и создает пластичную матрицу вокруг зерен муллита, позволяя ему деформироваться под воздействием меняющихся температур, не разрушая окружающий материал. На термостойкость влияют соотношение антиоксидант : графит и активность исходных порошков;

- использованием карбида кремния с более высокой теплопроводностью, низким ТКЛР и отсутствием анизотропии по сравнению с муллитом;

- применением специальных добавок. Например, в процессе формирования структуры огнеупорного материала воздействие карбида кремния усиливается при его совместном введении с отходом производства ферросилиция (ОПФ), основной составляющей которого является кремний. Последний при обжиге взаимодействует с СО восстановительной среды, и в качестве продукта реакции получается карбид кремния, упрочняющий матрицу [1 – 3].

Любые воздействия на составляющую сырьевых материалов предполагают, с одной стороны, перевод химических элементов, отдельных фаз в то состояние, при котором реализуются и доминируют их полезные свойства, с другой — максимальное уменьшение вредного влияния отдельных фаз на макроха-

рактеристики продукта. Большое значение приобретает изучение химических превращений веществ в системе компонентов, физико-химических закономерностей процессов фазообразования, происходящих в рамках традиционных или новых способов переработки сырья.

Природное сырье — гетерофазная система, часто требующая изучения не только взаимодействия основных компонентов, но и влияния на нее структурирующих добавок. Их использование обеспечивает не только формирование микроструктуры, которое позволяет добиться требуемых технических характеристик, но и процесс распределения примесей по структурообразующим фазам огнеупора, в результате чего достигается задаваемый уровень стабильности получаемых параметров.

В настоящей работе исследованы влияние неравновесных процессов на формирование структуры муллитосодержащих огнеупоров на основе кейвской кианитовой руды, роль структурирующих добавок и состава шихты на термостойкость огнеупоров. Были опробованы составы для получения муллитографитовых, муллитокарбидкремниевых и модифицированных муллитокордиеритовых материалов. Физико-технические свойства некоторых составов шихты приведены в таблице.

Кейвские сланцы — крупнейшие в мире области концентрации кианита. Они представлены несколькими разновидностями. Продуктивными являются кианитовые, кварц-кианитовые и ставролит-кианитовые сланцы, образующие горизонт мощностью от 80 до 150 м, прослеженный на протяжении 140 км. В районе Кейв оценены 28 месторождений кианита, из числа которых более детально изучены Новая Шуурурта, Тяпш-Манюк, Червурта. Балансовые

Свойства составов шихты на основе кейвской кианитовой руды для получения огнеупоров

Состав	Состав шихты, мас. %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Пористость, %	Термостойкость (1300 °С — вода), теплосмены
<i>Брикет из кианитовой руды и углерода</i>					
1	85 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 15 алюминиевая пудра	12	2020	24	54
<i>Брикет из кианитовой руды, Al₂O₃ (из гидроксида, прокаленного при 800 °С) и углерода</i>					
2	90 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 10 ОПФ	13	1980	26	47
<i>Брикет из кианитовой руды и алюминиевой пудры</i>					
3	55 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 20 SiC (3 – 1 мм) + 10 ОПФ + 15 MgO (из гидроксида, прокаленного при 800 °С)	12	2150	26	50
<i>Брикет из кианитовой руды и Al₂O₃ (из гидроксида, прокаленного при 800 °С)</i>					
4	70 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 20 SiC (3 – 1 мм) + 10 ОПФ	10	2160	22	29
5	55 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 20 SiC (3 – 1 мм) + 10 ОПФ + 15 MgO (из гидроксида, прокаленного при 800 °С)	12	2040	24	51

запасы кианитовых руд составляют 2,4 млрд т, прогнозные до глубины 200 м определены 10 млрд т [4]. Наиболее крупным является месторождение Новая Шуурурта, запасы руды в котором составляют около 1 млрд т (при глубине подсчета запасов до 300 м). Среднее содержание кианита в руде 41,5 %. Минеральный состав сланцев: кианит 30 – 40 % (колебания от 10 – 15 до 75 – 80 %), мусковит, кварц, ставролит. Во вмещающих комплексах в больших скоплениях находятся гранат, жильный кварц, амазонит, циркон. Это алюмосиликатное сырье отличается от аналогов из других регионов мира по химическому и фазовому составам. Следовательно, его освоение требует рассмотрения особенностей физико-химических процессов при получении как известных продуктов со стандартными параметрами, так и новых материалов с превосходящими характеристиками, а также научных подходов, которые позволяют оптимизировать существующие технологии. Химический состав руды, мас. %: Al₂O₃ 40,58, SiO₂ 52,53, K₂O 1,30, CaO 1,54, TiO₂ 1,15, Fe₂O₃ 0,57, C 2,33. Руду подвергали предварительному обжигу на брикет с добавками углерода и/или активного оксида алюминия, связка — лигносульфонат.

В предыдущих исследованиях нами рассмотрена термодинамика процессов, протекающих в системе Al₂O₃ – SiO₂ – C, для продуктов муллитизации кианита: 3(Al₂O₃·SiO₂) → 3Al₂O₃·2SiO₂ + SiO₂. Экспериментально показано, что изучаемая система ведет себя, как две формально независимые подсистемы SiO₂ – C и Al₂O₃ – C [5 – 7]. Для углерода в составе шихты наиболее вероятны реакции C + CO₂ → 2CO,

CO + 0,5O₂ → CO₂, C + 0,5O₂ → CO. Карботермическое восстановление кианитовой руды предусматривает в качестве источника SiO₂ как кварц, присутствующий в руде в качестве примеси, так и кристобалит, получающийся в процессе муллитизации. Сложный комплекс реакций протекает как в конденсированных, так и в газовых фазах. В псевдозакрытой системе Al₂O₃ – SiO₂ – C термодинамически наиболее вероятными являются реакции, приводящие к образованию карбида кремния [6].

Образование карбида кремния в восстановительных условиях обжига происходит в результате как прямого контакта SiO₂ с углеродом (SiO₂ + 3C → SiC + 2CO), так и в результате взаимодействия паров SiO с углеродом (SiO₂ + CO → SiO + CO₂, SiO + 2C = SiC + CO, C + CO₂ → 2CO). Первоначально скрытокристаллический карбид кремния образуется вокруг углеродистых зерен и по трещинам в них. Затем в результате диффузии силицирующего агента процесс перерождения углеродистого материала идет дальше [8 – 13]. На этот процесс влияют размер частиц, наличие тесного контакта и тип углеродного восстановителя. Так как улавливание SiO и связывание его в карбид происходит на поверхности углеродных частиц, при высоком содержании последних общая площадь поверхности становится больше и доля кремния, задерживаемого в системе, возрастает.

Углерод в составы шихты для получения брикета был введен в виде вибромолотого боя электродов и жидкого лигносульфоната, обжиг осуществляли при 1350 – 1450 °С в засыпке из коксика. Далее в измельченный брикет из кар-

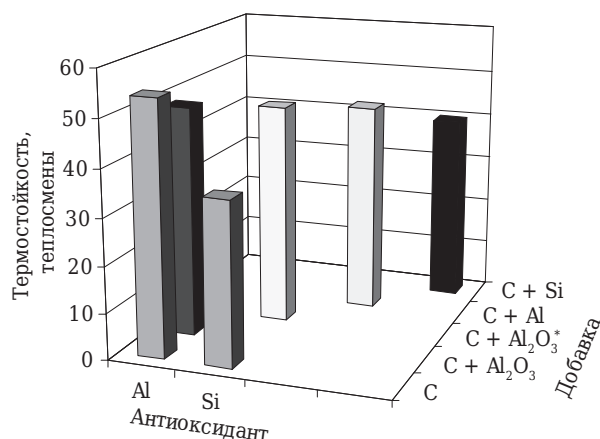


Рис. 1. Зависимость термостойкости муллитографитовых материалов от вида и количества структурирующих добавок и антиоксиданта: С — графит; Al₂O₃ и Al₂O₃* — сульфат и гидроксид алюминия, прокаленные при 800 °С; Al — алюминиевая пудра; Si — ОПФ

бидизированного муллита и углерода в качестве антиоксидантов вводили добавки алюминиевой пудры и ОПФ, основной составляющей которого является кремний. На рис. 1 показана зависимость термостойкости муллитографитовых материалов от состава брикета и вида антиоксиданта. Получены карбидизированные муллитографитовые огнеупоры (составы 1 и 2, см. таблицу) с термостойкостью до 50 теплосмен (1300 °С — вода).

Исследованы муллитокарбидкремниевые материалы на основе руды с добавками алюминиевой пудры и оксида алюминия. Важное место в процессах формирования структуры принадлежит структурирующим добавкам, например SiC. Эффект обусловлен более высоким значением теплопроводности, а также 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), что создает предпосылки к уменьшению температурного градиента и напряжений внутри изделия при нагреве и охлаждении.

Эффективность структурирующего воздействия карбида кремния увеличивается при его совместном введении с ОПФ. Введение ОПФ в шихту на основе брикета из руды способствует образованию в поровом пространстве SiC в результате реакционного спекания ($2\text{Si} + \text{CO} \rightarrow \text{SiC} + \text{SiO}$); экзотермический эффект реакции способствует дополнительной активации процесса (рис. 2). В реакции одна молекула SiC образуется вместо двух атомов Si, так как другой атом кремния удаляется из системы вместе с газом SiO. Это должно приводить к появле-

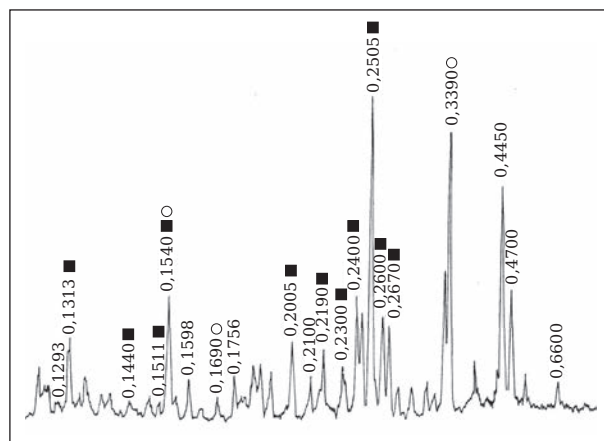


Рис. 2. Рентгенограмма ОПФ после восстановительного обжига: ■ — карбид кремния; ○ — углерод

нию большого числа вакансий и пор в кремнии рядом с границей раздела кремний — карбид кремния. Общий объем пустот должен быть примерно равен объему выросшей пленки. Таким образом, приповерхностный слой кремния будет пористым за счет того, что газообразный SiO покидает систему. Реакция отличается тем, что молекулы CO и SiO исключительно хорошо диффундируют через кристаллический SiC, что позволяет вести реакцию в твердой фазе. В результате реакционного спекания кремний, как основной компонент ОПФ, образует с монооксидом углерода в замкнутом объеме насыщающей среды карбид кремния в виде мелких частиц, которые армируют структуру муллитокарбидкремниевых огнеупоров, являясь более активным компонентом, чем вибромолотый SiC. В поровом пространстве и на контактах зернистого заполнителя с матричной составляющей образование сверхтонких частиц SiC обеспечивает дополнительные прямые связи в огнеупоре и способствует увеличению его термостойкости.

Муллитокарбидкремниевый материал (состав 4, см. таблицу) имеет термостойкость до 30 теплосмен (1300 °С — вода). Зависимость термостойкости огнеупорных материалов на основе брикета из кианитовой руды и активного оксида алюминия от вида, количества и гранулометрии добавок SiC и ОПФ показана на рис. 3.

Исследованы составы с добавкой активного оксида магния (каустического магнезита или прокаленного Mg(OH)_2). В структуре огнеупора синтезируется кордиерит. Его присутствие в микроструктуре огнеупора с низким значением ТКЛР ($\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) и отсутствием анизотропии по сравнению с муллитом ($\alpha_a = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_b = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_c = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) создает предпосылки к умень-

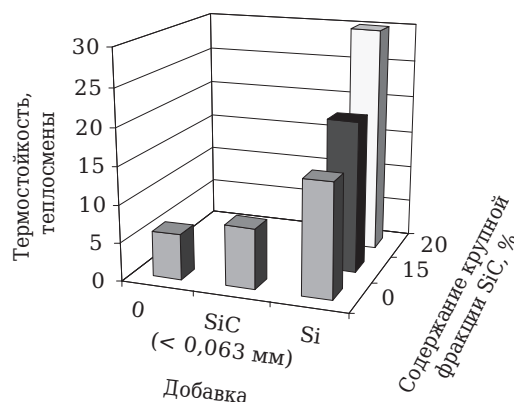


Рис. 3. Зависимость термостойкости муллитокарбидкремниевых материалов на основе брикета из кианитовой руды и алюминиевой пудры от вида и количества структурирующих добавок

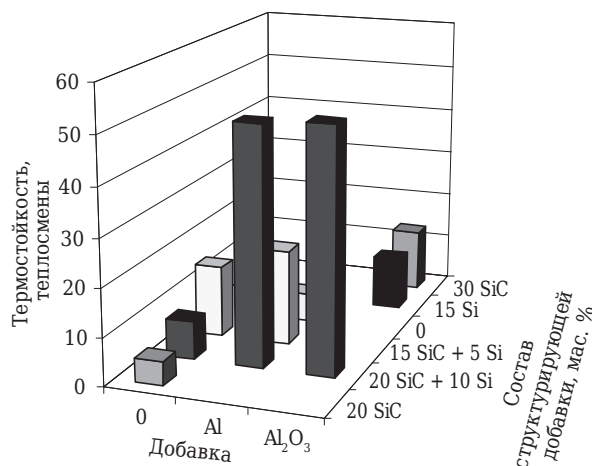


Рис. 4. Зависимость термостойкости муллитокордиеритовых материалов на основе брикета из кианитовой руды, оксида алюминия и алюминиевой пудры от вида и количества структурирующих добавок

шению температурного градиента и напряжений внутри изделия при нагреве и охлаждении. Муллит с высокими механическими характеристиками обеспечивает прочность изделий (предел прочности при сжатии 400–500 МПа, при изгибе 60–80 МПа, модуль упругости 1,0–1,1 ГПа). На рис. 4 показана зависимость термостойкости муллитокордиеритовых материалов от состава структурирующей добавки на основе крупной фракции карбида кремния и ОПФ.

Использование MgO, полученного из Mg(OH)₂ при 800 °С, в брикете из кианитовой руды и алюминиевой пудры увеличивает термостойкость образцов, содержащих крупную фракцию карбида кремния и ОПФ. Возможно, это связано с тем, что кордиерит реагирует с продуктами окисления SiC и повышает объемную стабильность материала в целом. Термостойкость муллитокордиеритовых огнеупоров

(составы 3 и 5, см. таблицу) до 50 теплосмен (1300 °С — вода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве сырья для разработанных технологий муллитографитовых, муллитокордиеритовых огнеупоров можно использовать кианитовую руду или полупродукты, которые образуются при обогащении.

Термостойкость огнеупоров с добавками углерода, карбида кремния различных фракций, ОПФ, химически активных оксидов алюминия и/или магния: муллитографитовых до 55, муллитокордиеритовых до 30, модифицированных муллитокордиеритовых до 50 теплосмен (1300 °С — вода).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белогурова, О. А. Высокотермостойкие муллитографитовые материалы / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 9. — С. 35–39.
2. Белогурова, О. А. Высокотермостойкие муллитокордиеритовые материалы / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 44–46.
3. Belogurova, O. A. Highly heat-resistant mullite-silicon carbide materials / O. A. Belogurova, N. N. Grishin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 6. — P. 466–468.
4. Белогурова, О. А. Модифицированные муллитокордиеритовые материалы / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 10. — С. 29–32.
5. Belogurova, O. A. Modified mullite-cordierite materials / O. A. Belogurova, N. N. Grishin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 5. — P. 368–371.
6. Коровкин, В. А. Недрa Северо-Запада Российской Федерации / В. А. Коровкин, Л. В. Турылева, Д. Г. Руденко. — Санкт-Петербург : Изд. Санкт-Петербургской картографической фабрики ВСЕГЕИ, 2003. — 500 с.
7. Белогурова, О. А. Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 48–55.
8. Гришин, Н. Н. Особенности поведения кианита в псевдозакрывтой и псевдооткрытой системе Al₂O₃ — SiO₂ — C / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин, А. Г. Иванова [и др.] // Цветные металлы. — 2011. — № 11. — С. 9–13.
9. 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. Carbidized heat insulation materials from kyanite ore / O. A. Belogurova, N. N. Grishin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 26 – 30.

8. **Lee, J. G.** Formation of silicon carbide from rice hulls / J. G. Lee, I. B. Cutler // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* — 1975. — Vol. 54, № 2. — P. 195 – 198.

9. **Biernacki, J. J.** Stoichiometry of the C + SiO₂ reaction / J. J. Biernacki, G. P. Wotzak // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1989. — Vol. 72, № 1. — P. 122 – 129.

10. **Shimoo, T.** Mechanism of formation of SiC by reaction of SiO with graphite and CO / T. Shimoo, F. Mizutaki, S. Ando, H. Kimura // *J. Japan Inst. Metals*. — 1988. — Vol. 52, № 10. — P. 945 – 953.

11. **Krstic, V. D.** Production of fine, high purity beta silicon carbide powders / V. D. Krstic // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1992. — Vol. 75, № 1. — P. 170 – 174.

12. **Jun-Min, Qian.** Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing / Qian Jun-Min, Wang Ji-Ping, Qiao Guan-Jun, Jin Zhi-Hao // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 24. — P. 3251 – 3259.

13. **Weimer, A. W.** Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta silicon carbide / A. W. Weimer, K. J. Nilsen, G. A. Cohran, R. P. Roach // *AIChE Journal*. — 1993. — Vol. 39, № 3. — P. 493 – 503.

14. **Ono, K.** Kinetics studies of β -SiC formation from homogeneous precursors / K. Ono, Y. Kurachi // *J. Mater. Sci.* — 1991. — Vol. 26, № 2. — P. 388 – 392. ■

Получено 18.06.13

© О. А. Белогурова, М. А. Саварина,
Т. В. Шарай, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
«Санкт-Петербургский научно-технический центр»
Ассоциация «СПб НТЦ»

IV Научно-практическая конференция Актуальные проблемы огнеупорного производства

7 – 8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург

Тематика конференции: сырьевая база огнеупоров, современные технологические процессы, технологическое и лабораторное оборудование, обеспечение качества огнеупоров в современных условиях

190013, г. Санкт-Петербург, Загородный пр., д. 66, а/я 44
Т/ф: (812) 315-14-32. E-mail: Aasspbntc@nm.ru, refinfo@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru

ISIEM2013 — 2-й Международный симпозиум по неорганическим материалам

27—31 октября 2013 г.
Университет Ренна, Франция

SAINT-GOBAIN AIR LIQUIDE GLOBAL Science & Technology