

К. т. н. О. А. Белогурова, д. х. н. Н. Н. Гришин

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

МУЛЛИТОКОРДИЕРИТОВЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ СТАВРОЛИТА

В технологии переработки кианитовых руд ставролит рассматривают как отход производства. Изучены особенности карботермического восстановления алюмосиликатной и железистой частей шихты из ставролитового концентрата. В результате реакций в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--FeO--C}$ происходит образование *in situ* карбида кремния и железа. После отмагничивания алюмосиликатнокарбидкремниевый материал использован в шихте для получения теплоизоляционного муллитокордиеритового огнеупора, исследованы его свойства.

Ключевые слова: ставролит, карботермическое восстановление, карбидизация алюмосиликатной матрицы, гранулы.

Ставролит — железо-алюминиевый гидросиликат, который широко распространен в метаморфических породах Кольского полуострова. В ставролитовых сланцах Больших Кейв находится от 8 до 40 % этого минерала, что позволяет оценить его ресурсы до глубины 100 м около 4 млрд т. Среднее содержание ставролита в кианитовой руде 5 %, прогнозные ресурсы составляют около 100 млн т. Технология переработки кианитовых руд предусматривает извлечение ставролита при электромагнитной сепарации, поскольку он относится к вредным примесям (высокое содержание железа) и рассматривается как отходы производства [1]. Использование ставролита в качестве нового полезного ископаемого резко увеличивает значение месторождений Мурманской области как источника комплексных руд.

На основании модели структуры Нарай – Шабо состав минерала может быть выражен формулой $\text{Fe} \cdot \text{Al}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2[\text{OH}]_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{SiO}_5$, его рассматривают как потенциальное небокситовое сырье для производства алюминия [2]. Ставролит не содержит токсичных, в первую очередь фтористых, и взрывоопасных соединений, не гигроскопичен, поэтому считается перспективным сырьем для производства флюса-разжижителя, заменителя флюорита, традиционно применяемого в черной металлургии [3, 4].

С освоением сырьевого потенциала ставролита перед Мурманской областью открывается перспектива монопольного обеспечения ставролитовым сырьем металлургических и огнеупорных заводов Северо-Запада России.

Цель данного исследования — получение высокопористой структуры в теплоизоляционном

материале на основе гранул из восстановленного ставролитового концентрата с использованием отхода производства ферросилиция, алюмосиликатных полых микросфер и вермикулита.

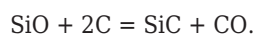
Химический анализ рядового ставролитового концентрата, полученного ручной разборкой, мас. %: Al_2O_3 43,21, SiO_2 35,84, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 15,07, MgO 1,53, TiO_2 1,17, CaO 0,12, Na_2O 0,36, $\Delta_{\text{прк}}$ — 2,0. На рентгенограммах имеются линии ставролита и кварца. Ранее рассмотрена термодинамика процессов, протекающих в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, для продуктов муллитизации кианита:



Экспериментально показано, что изучаемая система ведет себя как две формально независимые подсистемы: $\text{SiO}_2\text{--C}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$. Для продуктов муллитизации термодинамически наиболее вероятными являются реакции, приводящие к образованию карбида кремния:



с частичным получением и транспортированием по объему газообразного монооксида кремния и последующим образованием карбида [5, 6]:



Отмечено, что если карбид кремния образуется в результате взаимодействия паров SiO с углеродом, а улавливание газообразного монооксида кремния и связывание его в карбид происходит на поверхности углеродных частиц, то при высоком содержании последних общая площадь поверхно-

сти становится больше, и доля SiO, задерживаемого в системе, возрастает.

В технологии получения карбида кремния указывается на участие паровой фазы над SiO₂ в образовании карбида кремния, но, как следует из масс-спектрометрических измерений, пар над SiO₂ состоит в основном из SiO.

При карбидизации алюмосиликатной матрицы наблюдаются значительные объемные изменения в образцах, особенно в поровом пространстве. В связи с тем что в восстановительной среде кремнезем остается в аморфном состоянии до более высоких температур в виде сфероидальных агрегатов размерами 20–100 мкм, а синтез β-SiC происходит с участием SiO и, возможно, высокоподвижной жидкой фазы, пористость графитсодержащих материалов будет снижаться в результате заполнения пор синтезирующимися новообразованиями, большая часть из которых представлена нитевидными кристаллами. Это служит косвенным подтверждением наличия жидкости наряду с образующимися твердыми фазами.

При низком содержании кислорода во внутренних слоях образцов графитсодержащих материалов происходит восстановление SiO₂ до SiO, в результате чего может образоваться жидкая фаза переменного состава SiO₂–SiO. Повышенное количество монооксида кремния во внутренних слоях материала интенсифицирует образование вторичного β-SiC, причем в механизме восстановления SiO₂ до SiO существенную роль играет контактное взаимодействие кремнезема и карбидизируемых зерен графита через кремнийкислородную жидкость. Наличие подобных расплавов в керамических графитсодержащих матрицах приводит к интенсивному образованию β-SiC в виде нитевидных кристаллов.

Кроме того, поскольку газообразный монооксид кремния, реагируя с углеродными частицами на поверхности, дает карбид кремния и монооксид углерода, постольку затем в газовой фазе могут идти реакции 1–3 (табл. 1), термодинамически разрешенные при низких температурах при условии присутствия паров CO.

Образующийся по реакциям 1 и 2 (см. табл. 1) диоксид углерода при высоких температурах (около 1000 K) легко конвертирует углерод или окисляет SiO с возвращением CO в систему реакций 4 и 5 (см. табл. 1).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что наиболее вероятный ряд реакций с участием соединений кремния и углерода при карботермическом восстановлении с точки зрения термодинамики следующий: C + CO₂ → 2CO; CO + 0,5O₂ → CO₂; C + 0,5O₂ → CO; SiO₂ + C → SiO_г + CO_г; SiO₂ + 3C → SiC + 2CO; SiO + 2C → SiC + CO; SiO₂ + CO → SiO + CO₂.

Рассмотрим поведение основных компонентов ставролита в восстановительной среде, исходя из приведенного анализа предполагаемых частных реакций.

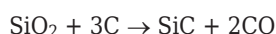
На первых стадиях термообработки концентрата в смеси с углеродом при 1450 °C происходит муллитизация алюмосиликатной части ставролита, как и при обжиге кианита:



В системе наряду с муллитом появляется свободный диоксид кремния, исходный ставролит по рентгеновскому спектру не идентифицируется. Оксид алюминия в условиях проводимых нами экспериментов ведет себя независимо от остальных оксидов. Оксиды железа и кремния в этих условиях химически активны: по мере протекания процессов восстановления появляются металлическое железо и карбид кремния, которые идентифицируются по рентгеновским спектрам и визуально наблюдаются на микрофотографиях.

Диоксид кремния, образовавшийся в процессе муллитизации, при высокотемпературной диссоциации обладает более высоким окислительным потенциалом, чем моно- и полуторные оксиды железа, и способен окислять последние. В присутствии углерода SiO₂ реагирует с ним с образованием карбида кремния.

Реакция

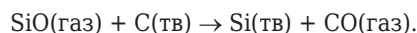
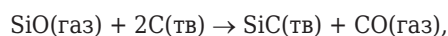


является основной при наличии прямого контакта между SiO₂ и C, при этом же условии выше

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций в системе SiO–CO [7, 8]

Реакция	Уравнение реакции	Энергия Гиббса ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Теплота образования ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Энтропия ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_T^0 = f(T)$, Дж/моль
1	SiO + 3CO → SiC + 2CO ₂ ↑	–319,932	–418,248	–360,119	–418248 + 360,119T
2	SiO + CO → Si + CO ₂ ↑	–127,091	–179,686	–176,493	–179686 + 176,493T
3	SiO + CO → SiO ₂ + C	–577,105	–683,016	–355,403	–683016 + 355,403T
4	CO ₂ + C → 2CO	120,111	172,462	175,666	172462 – 175,666T
5	SiO + CO ₂ → SiO ₂ + CO↑	–456,992	–510,554	–179,737	–456992 + 179,737T

1600 °С образуется элементарный кремний. С появлением в системе Si–C–O–Fe металлического железа она становится бивариантной, газовая фаза — многокомпонентной, и в условиях высоких температур основными компонентами газовой фазы являются SiO и CO, а в процессах образования SiC и Si участвуют реакции



Восстановление железосодержащей части ставролита имеет свои особенности. Для вюститита известна реакция диспропорционирования [9]



$$\Delta G_T^0 = -57,128 - 0,175T.$$

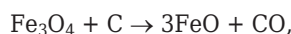
Отмечено, что появление железа происходит при 180–300 °С, а максимальная скорость распада вюститита соответствует 430–480 °С [10, с. 490]. Образующийся магнетит восстанавливается [9, с. 559]:



$$\Delta H_{298}^0 = -3,265 - 393,51 + 1117,128 + 110,524 = 39,142 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 3 \cdot 60,79 + 213,68 - 146,188 - 197,543 = 52,319 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 39,142 - 0,0523T \text{ кДж/моль};$$

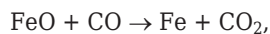


$$\Delta H_{298}^0 = -3,265 - 110,524 + 1117,128 = 211,60 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 3 \cdot 60,79 + 197,543 - 146,188 - 5,74 = 227,985 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 211,60 - 0,227T \text{ кДж/моль}.$$

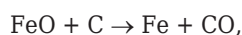
Монооксид углерода восстанавливает железо из оксидных соединений при 600–650 °С, выше 950 °С восстановление возможно за счет твердого углерода [9] согласно следующим транспортным реакциям:



$$\Delta H_{298}^0 = -393,51 + 265 + 110,524 = -17,986 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 271,723 + 213,68 - 60,79 - 197,543 = 227,07 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = -17,986 - 0,227T \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{298}^0 = -110,524 + 265 = 154,476 \text{ кДж/моль},$$

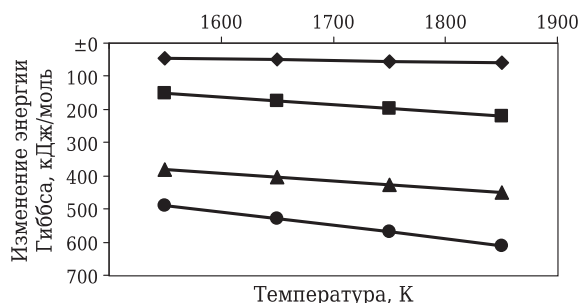


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры для реакций восстановления оксидов железа: $\blacklozenge$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$; $\blacksquare$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}$; $\blacktriangle$ — $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$; $\bullet$ — $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$

$$\Delta S_{298}^0 = 197,543 + 271,723 - 60,79 - 5,74 = 402,736 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 154,476 - 0,403T \text{ кДж/моль}.$$

На рис. 1 представлены зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для реакций восстановления оксидов железа. Термодинамически реакция FeO с CO более вероятна, чем



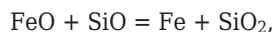
$$\Delta H_{298}^0 = -66,1 + 3(-393,51) + 896,84 + 4 \cdot 110,524 = 92,306 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 16,61 + 3 \cdot 213,68 - 47,86 - 4 \cdot 197,543 = -180,382 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 92,306 + 0,18T \text{ кДж/моль}.$$

Она может протекать при низких температурах, но для этого требуется восстановительный газ CO, который в исходном состоянии отсутствует и в железисто-силикатной системе образуется совместно с SiO, но для этого требуются высокие температуры. В доменных процессах CO генерируется за счет конверсии угля кислородом воздуха, а процессы восстановления частично идут в расплавах.

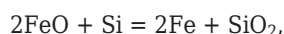
Восстановителями FeO служат не только оксид углерода и углерод, но и соединения кремния (рис. 2):



$$\Delta H_{298}^0 = -896,84 + 265 + 103,3 = -528,54 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 271,723 + 47,86 - 60,79 - 211,46 = 47,33 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = -528,54 - 0,047T \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{298}^0 = -896,84 + 2 \cdot 265 = -366,84 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 271,723 + 47,86 - 2 \cdot 60,79 - 18,83 = 450,896 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = -366,84 - 0,451T \text{ кДж/моль};$$

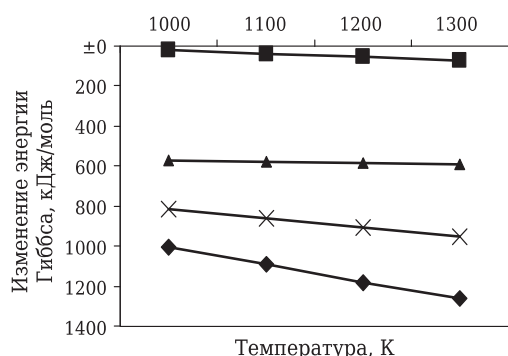


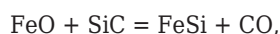
Рис. 2. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры для реакций восстановления вюстита: $\blacktriangle$ — $\text{FeO} + \text{SiO} = \text{Fe} + \text{SiO}_2$; $\times$ — $2\text{FeO} + \text{Si} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$; $\blacksquare$ — $3\text{FeO} + \text{SiC} = 3\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$; $\blacklozenge$ — $\text{FeO} + \text{SiC} = \text{FeSi} + \text{CO}$



$$\Delta H_{298}^0 = -896,84 - 110,524 + 3 \cdot 265 + 66,1 = -146,264 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 3 \cdot 271,723 + 47,86 + 187,543 - 3 \cdot 60,79 - 16,61 = 867,594 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = -146,264 - 0,861T \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{298}^0 = -76,567 - 110,524 + 265 + 66,1 = 144,009 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 46,024 + 197,543 - 60,79 - 16,61 = 166,167 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 144,009 - 0,166T \text{ кДж/моль}.$$

Протекание восстановительного процесса за счет кремния термодинамически более предпочтительно, но кинетически могут выигрывать реакции с монооксидом углерода, а при прямом контакте реагентов — и с элементарным углеродом, т. е. результат зависит от конкретных условий проведения процесса. Тем не менее из приведенного рассмотрения следует, что восстановление железа в железосиликатной системе при 1450 °С протекает с участием кремния. Сложность процесса восстановления в системе Fe–Si–O связана с тем, что давление пара над диоксидом кремния выше, чем над оксидами железа, поэтому железо является восстановителем для кремнезема, однако восстановление кремнезема железом приводит к сравнительно малым концентрациям кремния в железе. В присутствии углерода избыточный кислород отводится в виде газообразного оксида углерода, сдвигая равновесие в сторону образования восстановленных форм кремния, поэтому в присутствии углерода окислительная способность кремнезема нивелируется.

Если от восстановленного ставролита после обжига при 1450 °С отделить железо, то оставшаяся часть материала будет представлять собой

карбидизированную алюмосиликатную матрицу, что позволит получить не только высокотермостойкий муллитографитовый огнеупор, но и теплоизоляционный материал.

Представляется возможным использовать разработанные ранее составы на основе кианитовой руды и некоторых модифицирующих добавок для производства теплоизоляционных материалов, содержащих восстановленный ставролит [10]. Исходную шихту для изготовления образцов готовили путем смешивания гранул на основе восстановленного ставролита с отходом производства ферросилиция (ОПФ) или алюмосиликатными полыми микросферами.

Основной составляющей ОПФ является кремний, обладающий высокой реакционной способностью в изучаемой системе при выбранных условиях обжига. При введении в силикатную матрицу в неокислительной среде он способствует образованию в поровом пространстве карбида кремния в результате реакционного спекания при взаимодействии с монооксидом углерода. В материале может быть создана *in situ* микроструктура, в которой частицы дисперсного тугоплавкого карбида кремния расположены по границам зерен муллита:



В этой 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 появлению большого числа вакансий и пор в кремнии рядом с границей раздела Si–SiC. 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. Кроме того, SiC находится в активном состоянии и способствует появлению в матрице связей карбид – карбид.

Алюмосиликатные полые микросферы (АСПМ) отобраны из золоотвала Апатитской теплоэлектростанции. Основной компонент в их химическом составе — SiO₂, поэтому рассматривались реакции, которые могут протекать в данном материале, когда восстановителем в шихте является карбид кремния.

В формуемую массу в качестве связующего вводили прокаленный при 800 °С гидроксид магния и раствор хлорида или сульфата магния, порообразователем служили соли аммония. Активный оксид магния в шихте при дальнейшей температурной обработке способствует синтезу муллитокордиеритовой матрицы, который термодинамически разрешен. Готовую композицию подвергали формованию методом свободного литья в

Таблица 2. Свойства теплоизоляционных материалов из ставролита*

Показатели	Порообразующие добавки			
	без добавки	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ HCO ₃
<i>Шихта из восстановленного ставролита и отхода производства ферросилиция</i>				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1200	720	1050	800
Открытая пористость, %	53	70	60	67
Теплопроводность, Вт/(м·К)	—	0,170	0,230	0,185
<i>Шихта из восстановленного ставролита и алюмосиликатных полых микросфер</i>				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1120	750	1070	850
Открытая пористость, %	56	69	58	65
Теплопроводность, Вт/(м·К)	—	0,175	—	—
<i>Шихта из восстановленного ставролита и вермикулита</i>				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1010	—	—	—
Открытая пористость, %	62	—	—	—
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,210	—	—	—
<i>Шихта из восстановленного ставролита и алюминиевой пудры</i>				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	—	700	960	—
Открытая пористость, %	—	71	63	—
Теплопроводность, Вт/(м·К)	—	0,165	0,205	—

* Требования ГОСТ Р 52803–2007: кажущаяся плотность 1300 кг/м³, теплопроводность 0,5 Вт/(м·К).

формы для получения пористой заготовки, которую затем сушили в диапазоне температур 80–250 °С для завершения процесса твердения и обжигали при 1350 °С.

В результате химических реакций между основными компонентами шихты и связующего в образцах формируется карбидизированная муллитокордиеритовая структура. Данные исследования образцов из шихты на основе ставролита с различными добавками представлены в табл. 2. Отметим, что образцы с добавкой NH₄HCO₃ непрочные, а с добавкой (NH₄)₂SO₄ начинают спекаться. В дальнейшей работе следует рассмотреть смеси солей в качестве порообразующих добавок. Для шихты с вермикулитом введение поризаторов нецелесообразно, так как получаются материалы, которые крошатся после термообработки.

Библиографический список

1. **Алексеев, В. С.** Обогащение кианитовых руд / В. С. Алексеев // Освоение минеральных богатств Кольского полуострова. — Мурманск : Мурманское книжное издательство, 1974. — С. 191–211.
2. **Валиев, Ю. Я.** Минералы Западного Памира — новый вид сырья для производства алюминия / Ю. Я. Валиев, А. Иброхим, Б. М. Мирзоев // Горный журнал. — 2008. — № 11. — С. 28–31.
3. **Панов, Б. С.** Ставролит — новый прогрессивный вид горно-металлургического сырья / Б. С. Панов, Р. М. Пулуновский, В. П. Кривонос // VIII съезд Всероссийского минералогического общества «Современные проблемы

минералогии и сопредельных наук» (Санкт-Петербург, 9–14 июня 1992 г.): сб. науч. тр. — Санкт-Петербург : СПбГУ, 1992. — С. 60–62.

4. **Панов, Б. С.** Перспективы развития минерально-сырьевой базы черной металлургии Украины и Донецкой области / Б. С. Панов // Геолого-минералогічний вісник. — 2006. — № 2 (16). — С. 86–89.

5. **Белогурова, О. А.** Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 48–55.

6. **Гришин, Н. Н.** Особенности поведения кианита в псевдозакрытой и псевдооткрытой системе Al₂O₃–SiO₂–C / Н. Н. Гришин, О. А. Белогурова, А. Г. Иванова [и др.] // Цветные металлы. — 2011. — № 11. — С. 9–13.

7. **Li, C.** Synthesis of SiC nanowires from gaseous SiO and pyrolyzed bamboo slices / C. Li, J. Huang, L. Cao [et al.] // J. of Physics : Conference Series. — 2009. — 152 (012072). — P. 1–5.

8. **Гельд, П. В.** Процессы высокотемпературного восстановления / П. В. Гельд, О. А. Есин. — Свердловск : ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1957. — 646 с.

9. **Есин, О. А.** Физическая химия пирометаллургических процессов / О. А. Есин, П. В. Гельд. — Свердловск : ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1962. — 671 с.

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

Получено 24.09.12

© О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин, 2012 г.