

Д. т. н. **Я. Щерба**¹ (✉), **Э. Снежек**¹, д. т. н. **В. Антонович**² (✉)

¹ AGH «Научно-технический университет», факультет материаловедения и керамики, г. Краков, Польша

² Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УДК 666.762.046.4:66.041.57

ЭВОЛЮЦИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗОНЫ СПЕКАНИЯ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ЦЕМЕНТНОЙ ПЕЧИ

Показано развитие огнеупорных материалов для футеровки высокотемпературной зоны вращающейся печи цементной промышленности — второго по величине потребителя огнеупорных материалов. Показана история использования огнеупорных материалов в этой зоне печи, начиная с алюмосиликатных и заканчивая специально разработанными материалами на основе периклаза, используемыми в настоящее время. Рассмотрены преимущества и недостатки этих материалов. Приведены также основные сведения о производстве цементного клинкера для учета возможных химических реакций между сырьевой массой цементной печи и компонентами огнеупорного материала.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, цементная промышленность, вращающаяся печь.

ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Основным потребителем огнеупорных материалов была и остается металлургическая промышленность, использующая около 70 % мирового производства огнеупоров. Вторым важным потребителем являются производители цемента и извести, потребляющие около 13 % огнеупоров. Другие отрасли промышленности потребляют значительно меньше огнеупорных материалов: производство цветных металлов ~4 %, энергетика ~4 %, производство стекла ~2 % и керамики ~2 % [1, 2]. В данном обзоре основное внимание уделено использованию огнеупорных материалов в цементной промышленности, в наиболее важной зоне цементной вращающейся печи — зоне спекания.

Известны четыре метода производства цементного клинкера во вращающейся печи: мокрый, полусухой, комбинированный и сухой. В настоящее время наиболее распространенным является сухой метод.

При сухом методе вращающаяся печь, в которой протекают высокотемпературные процессы, составляет только часть установки по

производству цемента. Различные физические и химические процессы при сушке, предварительном нагреве и прокаливании протекают в других нагревательных устройствах. Так, смесь сырья, прежде чем попасть во вращающуюся печь, помещается во внешний теплообменник и (или) в декарбонизатор [3, 4]. В самой вращающейся печи могут быть выделены следующие зоны: входная и декарбонизации, верхняя переходная, спекания, нижняя переходная и охлаждения. Верхняя переходная, спекания и нижняя переходная зоны вместе составляют высокотемпературную зону печи (рис. 1).

В этой зоне наиболее сложные условия эксплуатации огнеупорных материалов. Длина высокотемпературной зоны соответствует температурному диапазону движущегося сырья, в котором образование клинкерных фаз происходит в присутствии жидкой фазы (приблизительный температурный интервал от 1250 до 1450 °C). Следует отметить, что температура газов, проходящих через печь, примерно на 300–500 °C выше.

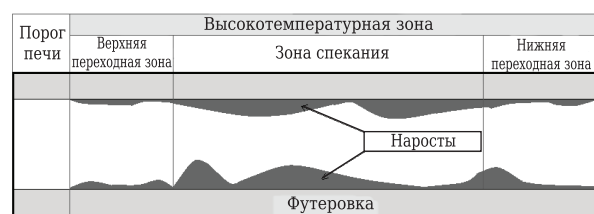
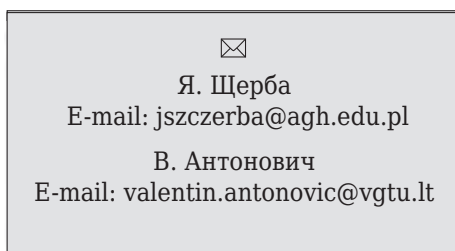


Рис. 1. Схема высокотемпературной зоны цементной вращающейся печи



Долговечность футеровки вращающейся цементной печи зависит от интенсивности воздействующих на огнеупорный материал футеровки нагрузок, которые можно разделить на три основные группы: химические, термические и механические. Факторы, вызывающие данные нагрузки, показаны на рис. 2.

Влияние различных факторов на износ футеровки совмещается с химическим взаимодействием фаз клинкера, его расплава, щелочей (из сырья и альтернативных видов топлива) и других агрессивных компонентов, выделяющихся при сгорании альтернативных видов топлива.

Стандартный цементный клинкер в основном состоит из четырех оксидов (основных компонентов): CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Пример химического состава цементного клинкера сле-

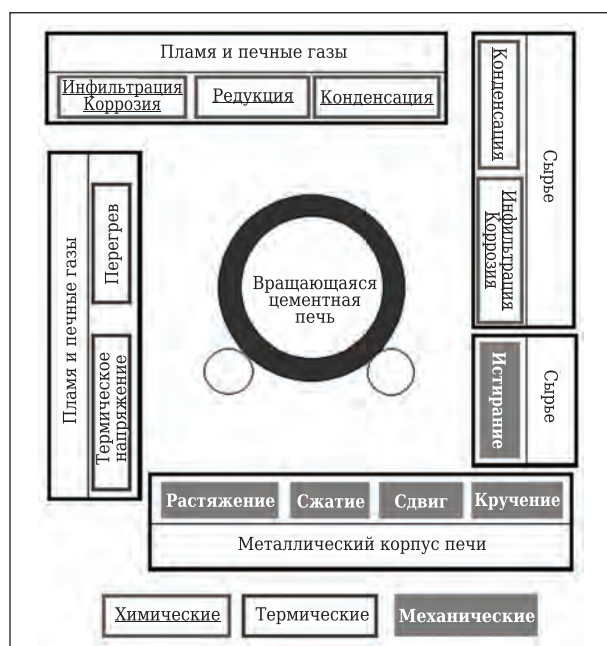


Рис. 2. Факторы, вызывающие износ футеровки цементной вращающейся печи [5, 6]

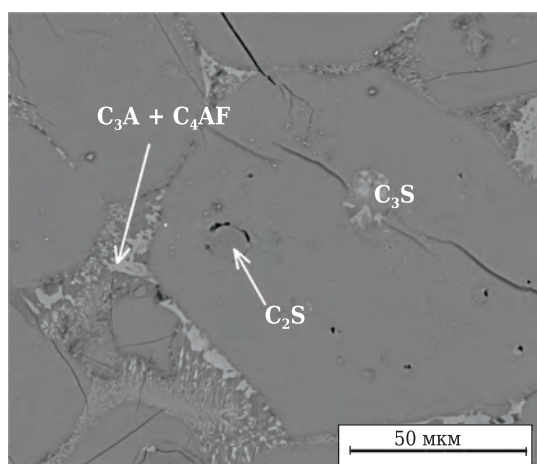


Рис. 3. Характерная микроструктура цементного клинкера: C_3S — алит, C_2S — белит, C_3A — трехкальциевый алюминат; C_4AF — четырехкальциевый алюмоферрит

дующий, мас. %: CaO 66,43, SiO_2 20,54, Al_2O_3 6,37, Fe_2O_3 3,01, SO_3 0,98, MgO 1,23, K_2O 0,71, Na_2O 0,21, другие 0,52. Основные компоненты составляют около 96 %, вторичные компоненты (SO_3 , MgO , K_2O и Na_2O) — около 3 %. Основные компоненты образуют четыре основных соединения: C_3S (Ca_3SiO_5) — алит; C_2S ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) — белит; C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_5$) — трехкальциевый алюминат; C_4AF ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) — четырехкальциевый алюмоферрит. Фактически эти соединения являются твердыми растворами, в которые включены такие ионы, как, например, Mg^{2+} , Si^{4+} , Ca^{2+} .

На рис. 3 представлена характерная микроструктура цементного клинкера, в которой наблюдаются крупные, полигональные зерна алита C_3S , овальные зерна белита C_2S и заполняющие промежутки между ними фазы C_3A и C_4AF .

Суммируя, можно отметить следующие условия эксплуатации футеровки в высокотемпературной зоне цементной вращающейся печи:

1. Температура печных газов 1900–2000 °C.
2. Жидкая фаза в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C: CaO , S: SiO_2 , A: Al_2O_3 , F: Fe_2O_3):
 - 1338 °C — точка жидкой фазы клинкера $\text{C}_3\text{S-C}_2\text{S-C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$;
 - ~1280 °C — точка эвтектики в системе $\text{C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_2(\text{A},\text{F})$;
 - присутствие MgO и R_2O ($\text{R} = \text{K}, \text{Na}$) снижает температуру появления жидкой фазы до 1260 °C;
 - 1200 °C — точка эвтектики в системе CF-CF_2 ;
 - интервал 600–700 °C — образование жидкой фазы в результате присутствия примесей (сульфатов, карбонатов и хлоридов калия/натрия).

ЭВОЛЮЦИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ЗОНЕ СПЕКАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ

На рис. 4 представлены наиболее важные этапы эволюции огнеупорных материалов, используемых в зоне спекания вращающихся цементных печей на протяжении многих десятилетий.

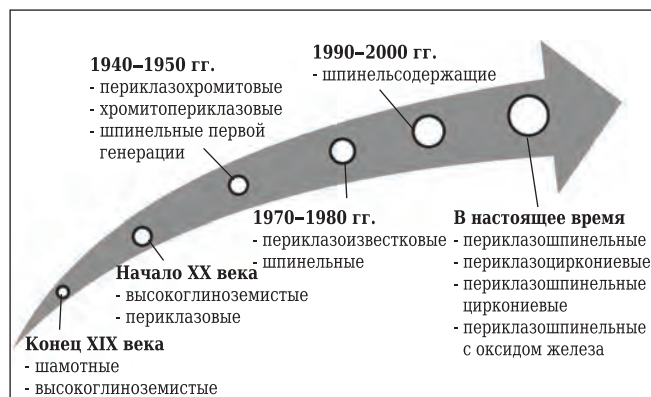


Рис. 4. Стадии эволюции огнеупорных материалов, используемых в зоне спекания цементной вращающейся печи

История использования огнеупоров в футеровке вращающейся печи в цементной промышленности началась в конце XIX века, когда была установлена первая вращающаяся печь, заменившая ранее использовавшиеся шахтные печи. В ней были использованы шамотные огнеупоры, использование которых сохранилось до конца 30-х годов XX века. В то же время стали использовать высокоглинозистые и периклазовые материалы. К сожалению, высокоглинозистые материалы при высоких температурах подвержены химической коррозии, а периклазовые неустойчивы к температурному растрескиванию при термических ударах. Более стойкие в данных условиях эксплуатации периклазохромитовые и хромитопериклазовые материалы в широких масштабах начали использовать в начале 1950-х годов, но по экологическим соображениям их применение было ограничено. На замену пришли магнезиальношпинельные огнеупоры [7].

На рубеже 1970–1980-х гг. использовали периклазоизвестковые материалы, которые обладают повышенной устойчивостью к химическому воздействию компонентов цементного клинкера. Однако основные компоненты огнеупора — MgO и CaO чувствительны к взаимодействию с водой. Из-за гидратации минералов происходит увеличение их объема, что приводит к возникновению растягивающих и сжимающих напряжений, трещинообразованию и последующему разрушению материала.

Ключевым моментом в истории использования огнеупорных материалов в высокотемпературной зоне цементной печи был переход производства цементного клинкера с мокрого метода на сухой. Вследствие этого примерно в 5 раз уменьшилась длина печи. Другим важным изменением была и остается замена более 80 % тепла от традиционных видов топлива теплом от альтернативных, таких как шины, бумага, пластмассы, древесные отходы и нефть [8–11]. Поэтому дальнейшая эволюция использования огнеупоров в значительной степени зависит от изменений, происходящих в цементной отрасли.

В настоящее время основное внимание уделяется разработке новых огнеупорных материалов, которые устойчивы к химически агрессивным компонентам альтернативных видов топлива. Кроме того, состав огнеупорного материала и его микроструктура должны быть подобраны так, чтобы при воздействии сырьевой массы на поверхности огнеупора образовывалось стабильное защитное покрытие.

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Алюмосиликатные огнеупорные материалы содержат 18–99 % Al_2O_3 и до 85 % SiO_2 , а также примеси K_2O , Na_2O , CaO , MgO и Fe_2O_3 . Фазовый

состав алюмосиликатных огнеупоров может включать муллит, глинозем, кварц, кристобалит и аморфные фазы (рис. 5) [12]. С учетом химических составов загрузки печи (см. таблицу) и огнеупора, алюмосиликатные материалы нельзя использовать в футеровке цементной печи при температуре, превышающей 1200–1250 °C, из-за возникающих химических реакций между компонентами клинкера, основным из которых является CaO, и огнеупора. Это видно по эвтектическим точкам диаграммы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Так, формирование первой жидкой фазы наблюдается при 1170 °C — неизменной точке подсистемы тридимит — псевдоволластонит — анортит. Более того, жидкая фаза появляется в подсистеме анортит — псевдоволластонит — геленит при достаточно низкой температуре (1265 °C).

Следует отметить, что CaO является флюсом для алюмосиликатных материалов. От каждого процента CaO при температуре, превышающей 1345 °C, образуется около 10 % жидкой фазы [13].

Аналогичным образом в реакцию с алюмосиликатными огнеупорными материалами вступают магнезиальные огнеупоры. Из-за этого совместная эксплуатация огнеупоров невозможна. При температуре ниже 1400 °C в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ наблюдаются две эвтектики: при 1355 °C (MgO 29,5 %, Al_2O_3 10 %, SiO_2 60,5 %) и 1365 °C (MgO 36,1 %, Al_2O_3 11,8 %, SiO_2 52,1 %). Наблюдается также одна перитектическая точка при 1370 °C (MgO 37,1 %; Al_2O_3 13,1 %; SiO_2 49,8 %).

Щелочные соединения K_2O и Na_2O , присутствующие в альтернативном топливе, также

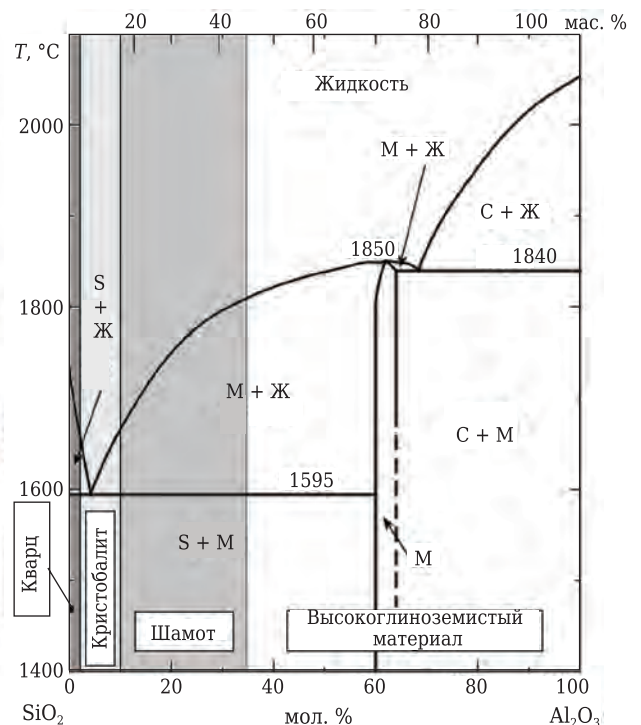


Рис. 5. Диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$: М — муллит, S — SiO_2 , С — корунд

реагируют с алюмосиликатными материалами при высоких температурах. В результате реакции с K_2O образуется ортоклаз, плавящийся incongruently при 1150 °C. Вследствие появления ортоклаза температура образования жидкой фазы понижается до 985 °C. В результате реакции с Na_2O образуется альбит и вышеуказанные температуры составляют 1118 и 1050 °C [13].

Невозможность использования алюмосиликатных материалов в высокотемпературной зоне не исключает их использования в других зонах цементной вращающейся печи, в которых температура не превышает 1200 °C [14].

ПЕРИКЛАЗОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Первые попытки использования периклазовых огнеупорных материалов в цементной вращающейся печи в начале XX века не дали удовлетворительных результатов. Оксид магния MgO , преобладающий в химическом составе огнеупора, из-за сильно основной химической природы является химически стойким к основным реагентам цементного клинкера. Однако такие огнеупоры обладают значительными недостатками. Это очень высокий температурный коэффициент линейного расширения материала, низкая термостойкость, высокий модуль упругости, тенденции к окислению/восстановлению при высоких температурах и чувствительность к атмосферной влаге [15–17]. Основные характеристики монокристалла MgO приведены ниже [18]:

Температура плавления, °C.....	2800
Растворимость в воде, г/дм ³	0,0062
Теплопроводность, Вт/(м·К), при 0 °C.....	42
Температурный коэффициент линейного расширения при 0 °C, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	10,8
Диэлектрическая постоянная при 1 МГц.....	9,65
Модуль эластичности, ГПа.....	250
Модуль эластичности при срезе, ГПа.....	155
Коэффициент Пуассона.....	0,18

Эти характеристики необходимо учитывать при введении в материал других компонентов с целью сглаживания недостатков огнеупора, относящихся к MgO . Количество возможных для использования компонентов ограничено, что связано с появлением в материале фаз с низкими температурами плавления эвтектик. Од-

Соединения со структурой шпинели [15, 16]

Соединение	Химическая формула	Температура плавления, °C	Кажущаяся плотность, г/см ³
Шпинель	$MgAl_2O_4$	2135	3,58
Герцинит	$Fe^{2+}Al_2O_4$	1760	4,21
Галаксит	$Mn^{2+}Al_2O_4$	1720	4,23
Магнезиоферрит	$MgFe_2^{3+}O_4$	1715	4,52
Магнетит	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	1595	5,15
Магнезиохромит	$MgCr_2O_4$	2325	4,30
Хромит	$Fe^{2+}Cr_2O_4$	1800	5,09

ним из возможных компонентов, улучшающих свойства периклазового огнеупора, являются шпинели и (или) перовскиты. В таблице представлены основные шпинели для изготовления огнеупорных материалов [15, 16].

Периклазохромитовые материалы

Периклазохромитовые материалы широко использовали в цементной промышленности с 1940-х годов. Этому способствовали их хорошие термомеханические свойства, основной химический характер, высокая термостойкость и повышенная сопротивляемость отслаиванию. Кроме того, на их поверхности при воздействии цементного клинкера легко формируется стабильное защитное покрытие.

Содержание Cr_2O_3 в используемых в цементной промышленности огнеупорных материалах 3–18 %. На диаграмме системы $MgO-Cr_2O_3$ наблюдается широкий диапазон растворимости компонентов без образования новых соединений (рис. 6) [19].

Хромовая руда и магнезит $MgCO_3$ являются основным сырьем для изготовления периклазохромитовых огнеупоров. При реакции между компонентами сырья образуется $MgCr_2O_4$. Фактически это твердый раствор, соответствующий $Mg(Cr, Fe, Al)_2O_4$ [19]. Для получения гомогенного материала со стабильным объемом часто используют префабрикат, полученный при спекании смеси магнезита и хромовой руды.

На рис. 7 представлена типичная микроструктура периклазохромитового огнеупора. Методом рентгеноспектрального микроанализа (EDS) установлено, что материал состоит из

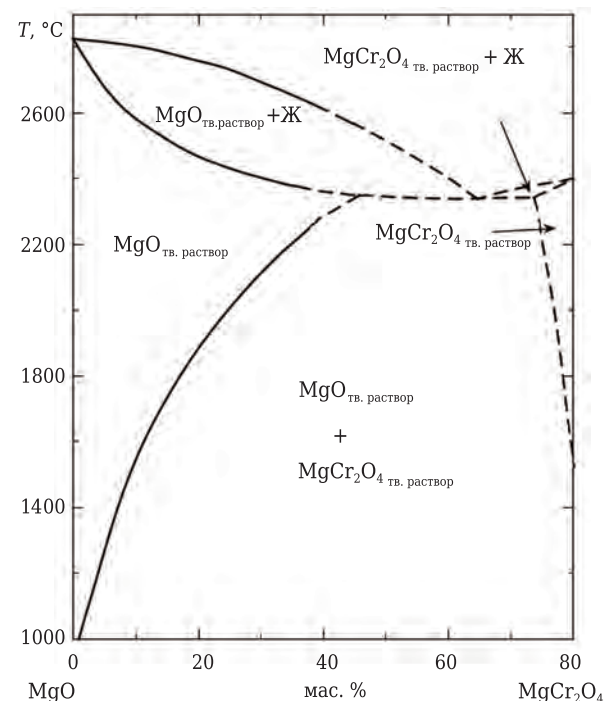


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $MgO-Cr_2O_3$ [19]

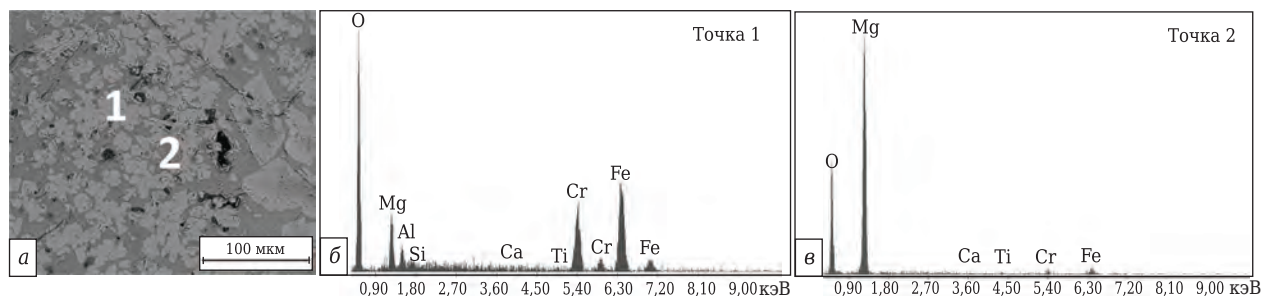


Рис. 7. Микроструктура (а) периклазохромитового огнеупора и спектры EDS (б, в)

двух основных фаз: периклаза (см. рис. 7, в) и магнезиохромита. Кроме основных элементов магнезиохромита (O, Fe, Cr, Al, Mg) в нем обнаружены Si и Ca (см. рис. 7, б).

Использование периклазохромитовых огнеупоров было ограничено во многих странах из-за аллергенных и канцерогенных свойств шестивалентного хрома Cr^{6+} , который образуется в окислительной среде в присутствии щелочи. Из огнеупорных материалов Cr^{6+} попадает в цементный клинкер, а затем в цемент. При соприкосновении с таким цементом возникает риск неблагоприятного воздействия на здоровье человека. Кроме этого, есть риск вымывания Cr^{6+} из отходов огнеупора после его эксплуатации в грунтовые воды [20, 21]. Ограничения были одной из важных проблем в цементной индустрии и большой движущей силой для разработки новых огнеупоров с подобными или намного лучшими свойствами, чем свойства периклазохромитовых огнеупоров.

Периклазошпинельные материалы

Альтернативой периклазохромитовым огнеупорам стали периклазошпинельные материалы, которые и в настоящее время применяются в высокотемпературной зоне цементной печи. Одна из первых используемых шпинелей — MgAl_2O_4 . Как показано на рис. 8 [22], шпинель является единственным комплексным соединением в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Стехиометрическая шпинель содержит 28,2 % MgO и 71,8 % Al_2O_3 . С повышением температуры наблюдается широкий спектр MgAl_2O_4 с отклонением от стехиометрии [22].

Коммерчески доступные шпинели, согласно рис. 8, разделены на три категории: богатые MgO (> 28 %), которые используются в материалах для цементной промышленности; стехиометрические продукты ($\text{MgO} : \text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1 : 1$), которые также использовались в цементной и других отраслях промышленности; продукты, богатые Al_2O_3 (>70 %), используемые в сталелитейной, нефтехимической и стекольной отраслях промышленности и производстве цветных металлов.

Введение шпинели как второго компонента к периклазу значительно улучшает его термические и физико-механические свойства. Вво-

дится синтетический материал, полученный методом спекания или плавления. Кроме того, шпинель может быть образована в изделии при протекании реакции Al_2O_3 с MgO [15, 16]. Интересна комбинация свойств шпинели: высокая температура плавления (2135 °C); меньший по сравнению с этим показателем для MgO температурный коэффициент линейного расширения ($8,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$); значительная твердость, повышенные химическая стойкость, сопротивление к отслаиванию, гидратации и воздействию щелочи.

В результате долговечность футеровки в высокотемпературной зоне увеличилась более чем в 3 раза по сравнению с долговечностью футеровки, изготовленной из традиционных периклазохромитовых огнеупоров. Немаловажно, что периклазошпинельные материалы безвредны для окружающей среды. Вследствие этого до сих пор происходит последовательное развитие и разработка огнеупоров с добавкой шпинели [21–30].

Следует отметить, что из-за различия термического расширения матрицы из MgO (1,40 %) и вклю-

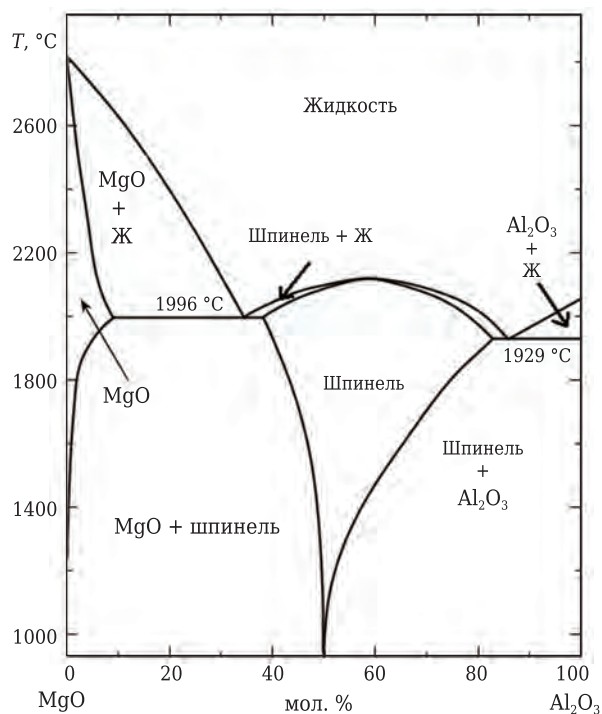


Рис. 8. Диаграмма состояния системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [22]

чений шпинели (0,85 %) при охлаждении материала вокруг зерен $MgAl_2O_4$ образуются радиальные микротрещины. Такие микротрещины гасят напряжения и препятствуют распространению трещин при термических ударах. В случае использования избыточного количества шпинели в материале образуется значительное количество микротрещин, что приводит к снижению показателей механических и термических свойств материала [31–38].

Огнеупоры на основе периклаза и герцинита

Другим компонентом со структурой шпинели, который значительно улучшает термомеханические свойства периклазовых огнеупорных материалов, включая термостойкость, является герцинит $FeAl_2O_4$. Это единственное стабильное соединение в системе $FeO-Al_2O_3$, плавящееся инконгруэнтно при 1780 °C (рис. 9, [39]).

Однако огнеупорные материалы на основе периклаза и герцинита не нашли широкого применения в цементной промышленности вследствие высокой чувствительности герцинита к условиям среды. В окислительной среде вторичная шпинель и твердый раствор образуются в материале в результате изменения степени окисления железа ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) и его диффузии, вследствие чего появляются дополнительные микротрещины и уменьшается механическая прочность материала. Кроме того, герцинит не обладает хорошей химической стойкостью к воздействию цементного клинкера [40].

Небольшие добавки герцинита (несколько процентов) могут положительно влиять на формирование стабильного защитного покрытия на поверхности огнеупора. Такое покрытие значительно уменьшит

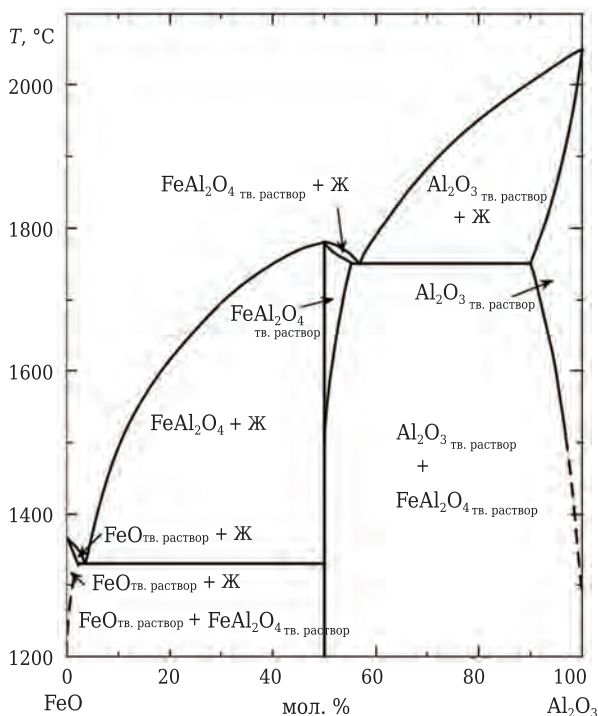


Рис. 9. Диаграмма состояния системы $FeO-Al_2O_3$ [39]

последующее химическое воздействие компонентов цементного клинкера на материал [41, 42].

Герцинит как компонент, модифицирующий свойства огнеупорных материалов, используется в синтезированном виде, так как он редко существует в природе. Огнеупоры на основе периклаза и герцинита начали использовать в 1990-х годах как альтернативу периклазохромитовым материалам с экологической и экономической точек зрения. Для изготовления огнеупоров наряду с герцинитом применяли альпийский магнезит, загрязненный оксидами железа [43]. Герцинит также может быть использован в качестве модификатора материалов на основе $MgO-CaZrO_3$ [44, 45] и $MgO-MgAl_2O_4$ [46].

Периклазоциркониевые материалы

Такие огнеупоры могут быть изготовлены из смеси периклаза и ZrO_2 или периклаза и $CaZrO_3$. Можно изготовить этот вид материала из смеси доломита и ZrO_2 . Для того чтобы получить оптимальную структуру огнеупора, необходимы предварительная подготовка и синтез компонентов [47, 48].

Периклазоциркониевые материалы $MgO-ZrO_2$ характеризуются высокой стойкостью к химическому воздействию цементного клинкера. ZrO_2 реагирует с CaO , образуя $CaZrO_3$ — высокотемпературное соединение (температура плавления 2345 °C). Другими преимуществами огнеупора являются его высокая огнеупорность и повышенные термомеханические свойства.

При использовании MgO и $CaZrO_3$ в материале возникает прямая связь между их зернами. Огнеупор обладает хорошими термомеханическими свойствами и высокой стойкостью к воздействию щелочи, земельные щелочных оксидов и основных шлаков.

При использовании $ZrSiO_4$ в качестве источника ZrO_2 в реакцию систему, в которой будут формироваться силикаты кальция, вводится SiO_2 . Источником SiO_2 могут быть также примеси в сырье. В системе $CaO-MgO-SiO_2-ZrO_2$ (рис. 10) с

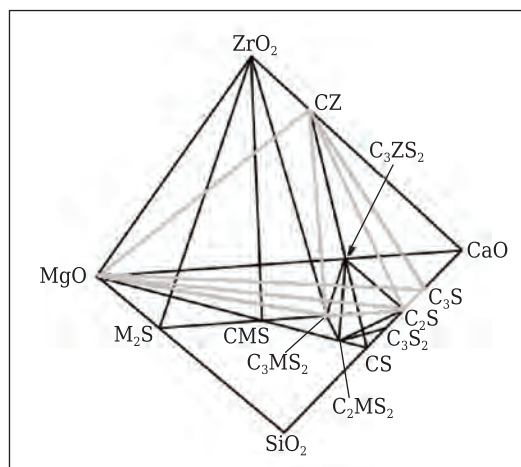


Рис. 10. Диаграмма состояния системы $CaO-MgO-SiO_2-ZrO_2$ [49]: C — CaO ; S — SiO_2 ; Z — ZrO_2 ; M — MgO

MgO и CaZrO₃ наблюдаются три силиката: C₃S, C₂S и C₃MS₂. Образование жидкой фазы в подсистемах диаграммы состояния CaO–MgO–SiO₂–ZrO₂ происходит при температуре, °C: 1475 — CZ–Z–C₃MS₂; 1555 — M–CZ–C₃MS₂–C₂S; 1710 — M–CZ–C₂S–C₃S [49]. Периклазоциркониевые материалы с силикатными связками характеризуются хорошими термомеханическими свойствами, высокой стойкостью к химическому воздействию цементного клинкера и довольно низкой термостойкостью.

Другие примеры модификации периклазовых материалов

В работах [50–52] показана возможность модификации материалов MgO–CaZrO₃ добавкой небольшого количества шпинели. Добавление мелкозернистой шпинели к расплавленным материалам MgO–CaZrO₃ улучшает их термомеханические свойства. Шпинель расположена вдоль границы зерен и тройных точек границы зерен, создавая прочную керамическую связку [50–52].

Введение дополнительного компонента часто вызывает появление эвтектики при относительно низких температурах, что приводит к ухудшению термомеханических свойств материала. В работе [53] модифицирование материала MgO–MgAl₂O₄–ZrO₂ выполняли с помощью оксидов: TiO₂, Ce₂O₃, BaO, Fe₂O₃ и La₂O₃. Мотивацией для проведения этих исследований являлась возможность улучшить адгезию образующегося под воздействием цементного клинкера защитного покрытия к огнеупору, не ухудшая термомеханических свойств материала [53].

Керамическая связка в периклазошпинельных материалах во многом определяет физические и механические свойства огнеупора. Поэтому одним из способов улучшения его свойств является добавка TiO₂ для улучшения образующейся в огнеупоре керамической связки [54].

Футеровка цементной вращающейся печи часто подвергается разрушению из-за термо-

механических эффектов и напряжений, вызванных в материале их воздействием. Этого можно избежать с помощью компонента, который увеличивает «эластичность» периклазовых огнеупоров. Пример такого компонента — плеонаст, относящийся к группе шпинелей MgO–Al₂O₃–Fe_xO_y. Его формулу можно записать в виде (Mg, Fe)O·Al₂O₃ [55].

Следует также отметить, что большие перспективы имеет возможность использования в высокотемпературной зоне цементной вращающейся печи неформованных периклазовых огнеупоров [56].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В течение последних 100 лет огнеупорные материалы, используемые в качестве футеровки зоны спекания вращающейся печи для производства цементного клинкера, подвергаются постоянным изменениям и модификациям. Невозможность использования алюмосиликатных материалов в высокотемпературной зоне обусловлена их низкой химической стойкостью к CaO и щелочным соединениям.

Развитие материалов на основе периклаза было связано с изменениями в технологии производства цемента, внедрением новых технических решений и экологическими аспектами. Чрезвычайно важной задачей исследований является уменьшение величины термического расширения периклазовых изделий. В течение многих лет это было непростой задачей для технологов. Достижение удовлетворительных величин термического расширения огнеупора без существенного ухудшения других свойств будет являться большим преимуществом новых материалов. Это значительно уменьшит риск разрушения материала на основе периклаза в результате возникновения термических напряжений. Для преодоления недостатков MgO необходимо введение второго или нескольких компонентов в состав огнеупора.

Библиографический список

1. Outlook for refractory end markets to 2020. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <https://roskill.com/news/outlook-for-refractory-end-markets-to-2020/>
2. **Chattopadhyay, A. K.** Political & economic challenges facing indian refractory industry / A. K. *Chattopadhyay*, A. *Dasgupta* // Proceedings UNITECR 2015. — 2015. — Proceeding 125.
3. European Commission. Reference document on the best available techniques in the cement and lime manufacturing industries. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain — 2001.
4. Best available techniques for the cement industry. General description of the cement production process. — Brussels : CEMBUREAU 1999. — P. 15–43.
5. **Szczerba, J.** Mechanisms of wear of the refractory lining of rotary kilns. Part I. Mechanical and thermal

- factors / J. *Szczerba*, J. *Piech*, Z. *Janik* // Ceram. Mater. — 1993. — Vol. 1. — P. 17–22 (in Polish).
6. **Szczerba, J.** Mechanisms of wear of the refractory lining of rotary kilns. Part II. Chemical factors / J. *Szczerba*, J. *Piech*, Z. *Janik* // Ceramic Materials. — 1993. — Vol. 2. — P. 11–15 (in Polish).
7. **Szczerba, J.** Refractory materials in rotary kilns of cement industry / J. *Szczerba*, J. *Piech* // Cement-Lime-Gypsum. — 1995. — Vol. 1. — P. 22 (in Polish).
8. **Rahman, A.** Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process / A. *Rahman*, M. G. *Rasul*, M. M. K. *Khan*, S. *Sharma* // Fuel. — 2005. — Vol. 145. — P. 84–99.
9. **Mokrzycki, E.** Alternative fuels for the cement industry / E. *Mokrzycki*, A. *Uliasz-Bocheńczyk* // Applied Energy. — 2003. — Vol. 74. — P. 95–100.

10. **Jenkins, B. G.** Fuelling the demand for alternatives / B. G. Jenkins, S. B. Mather // The Cement Environmental Yearbook. — 1997. — P. 90–97.
11. **Pizant, J.** Burning alternative fuels in rotary kilns / J. Pizant, J. C. Gauthier // World Cement. — 1997. — Vol. 9. — P. 64–75.
12. **Aramaki, S.** Revised equilibrium diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ / S. Aramaki, R. Roy // Nature. — 1959. — Vol. 184. — P. 631–632.
13. **Osborn, E. F.** Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems / E. F. Osborn, A. Muan // Plate 1, published by the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation — 1960.
14. **Szczerba, J.** Aluminosilicate refractories — their quality and resistance to corrosive agents in cement and lime kilns / J. Szczerba // Cement-Lime-Gypsum. — 1993. — Vol. 2. — P. 64 (in Polish).
15. Refractories handbook ; ed. by C. A. Schacht. — New York : Marcel Dekker, 2004.
16. Pocket manual refractory materials: basics-structures-properties ; ed. by G. Routschka. — Essen : Vulkan-Verlag, 2004.
17. **Jastrzębska, I.** An experimental study on hydration of various magnesia raw materials / I. Jastrzębska, J. Szczerba, R. Prorok, E. Śnieżek // Ceram. Silik. — 2015. — Vol. 59. — P. 48–58.
18. Ceramics science and technology. Volume 2. Materials and properties ; ed. by R. Riedel, I. W. Chen. — Weinheim : Wiley-VCH, 2010.
19. **Alper, A. M.** Phase equilibria in the system $\text{MgO--MgCr}_2\text{O}_4$ / A. M. Alper, R. N. McNally, R. C. Doman, F. G. Keihl // J. Am. Ceram. Soc. — 1964. — Vol. 47. — P. 30–33.
20. **Bray, D. J.** Toxicity of chromium compounds formed in refractories / D. J. Bray // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1985. — Vol. 64. — P. 1012–1016.
21. **Szczerba, J.** The effect of magnesia-chrome materials reaction with portland clinker on hexavalent chromium in these materials / J. Szczerba // Cement-Lime-Gypsum. — 1990. — Vol. 4/5. — P. 79 (in Polish).
22. **Mao, H. H.** A reevaluation of the liquid phases in the $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ systems / H. H. Mao, M. Selleby, B. Sundman // CALPHAD. — 2004. — Vol. 28. — P. 307–312.
23. **Liu, G.** Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln / G. Liu, N. Li, W. Yan, G. Gao, W. Zhou, Y. Li // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 8149–8155.
24. **Szczerba, J.** Influence of raw materials morphology on properties of magnesia-spinel refractories / J. Szczerba, Z. Pędzich, M. Nikiel, D. Kapuścińska // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 1683–1689.
25. **Szczerba, J.** Chemical corrosion of basic refractories by cement kiln materials / J. Szczerba // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36. — P. 877–1885.
26. **Szczerba, J.** Effect of oxide additives on properties of magnesia-spinel refractories / J. Szczerba, Z. Pędzich, M. Nikiel // Proceedings UNITECR 2005. — 2005 — P. 702–706.
27. **Kitaguchi, D. Y.** New chrome free brick for the burning zone of cement rotary kilns / D. Y. Kitaguchi, M. Ono, Y. Tsuchiya, E. Nakajima, Y. Kajita // Proceedings UNITECR 2011. — 2011. — 2-B2-3.
28. **Chandra, D.** New generation Mg-alumina spinel refractories for cement rotary kiln / D. Chandra, S. Swain, J. N. Tiwari, B. Mishra, N. Sahoo // Proceedings UNITECR 2011. — 2011. — 2-B2-2.
29. **Szczerba, J.** Causes of application changes and development of spinel products for cement kilns / J. Szczerba // Refractory Materials. — 1997. — Vol. 2. — P. 59 (in Polish).
30. **Szczerba, J.** Application of magnesia-spinel products in the cement industry / J. Szczerba, J. Piech // Cement-Lime-Gypsum. — 1995. — Vol. 2. — P. 57 (in Polish).
31. **Grasset-Bourdel, R.** Influence of thermal damage occurrence at microstructural scale on the thermomechanical behaviour of magnesia-spinel refractories / R. Grasset-Bourdel, A. Alzina, M. Huger [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32. — P. 989, 999.
32. **Ghosh, A.** Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory / A. Ghosh, R. Sarkar, B. Mukherjee, S. K. Das // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 2079–2085.
33. **Aksel, C.** Fracture behaviour of magnesia and magnesia-spinel composites before and after thermal shock / C. Aksel, P. D. Warren, F. L. Riley // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 2407–2416.
34. **Aksel, C.** Mechanical properties of magnesia-spinel composites / C. Aksel, B. Rand, F. L. Riley, P. D. Warren // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 745–754.
35. **Aksel, C.** Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites / C. Aksel, B. Rand, F. L. Riley, P. D. Warren // J. Europ. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 2839–2845.
36. **Aksel, C.** Thermal shock parameters [R, R' and R''] of magnesia-spinel composites / C. Aksel, P. D. Warren // J. Europ. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23. — P. 301–308.
37. **Aksel, C.** Work of fracture and fracture surface energy of magnesia-spinel composites / C. Aksel, P. D. Warren // Compos. Sci. Technol. — 2003. — Vol. 63. — P. 1433–1440.
38. **Aksel, C.** Magnesia-spinel microcomposites / C. Aksel, P. D. Warren, F. L. Riley // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 3119–3128.
39. **Fischer, W. A.** Das Zustandsschaubild Eisenoxydul-Aluminiumoxyd / W. A. Fischer, A. Hoffmann // Arch. Eisenhuettenwes. — 1956. — Vol. 27. — P. 343–346.
40. **Liu, M.** Effects of atmosphere on the periclase-hercynite brick / M. Liu, Y. Li, S. L. Ma [et al.] // Adv. Mater. Res. — 2012. — Vol. 476–478. — P. 1523–1528.
41. **Buchebner, G.** Magnesia-hercynite bricks, an innovative burnt basic refractory / G. Buchebner, T. Molinaria, H. Harmuth // Proceedings UNITECR 1999. — 1999. — P. 201–203.
42. **Chen, J.** The kiln coating formation mechanism of $\text{MgO--FeAl}_2\text{O}_4$ brick / J. Chen, M. Yan, J. Su [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 569–575.
43. **Nievoll, J.** Performance of magnesia hercynite bricks in large Chinese cement rotary kilns / J. Nievoll, Z. Guo, S. Shi // RHI Bulletin. — 2006. — Vol. 3. — P. 15–17.
44. **Contreras, J. E.** Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures / J. E. Contreras, G. A. Castillo, E. A. Rodríguez [et al.] // Mater. Charact. — 2005. — Vol. 54. — P. 354–359.
45. **Rodríguez, E.** Effect of hercynite spinel content on the properties of magnesia-calcium zirconate dense

- refractory composite / E. Rodríguez, A. K. Limones, J. E. Contreras [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35. — P. 2631–2639.
46. **Ding, X.** Effect of hercynite content on the properties of magnesia-spinel composite refractories sintered in different atmospheres / X. Ding, H. Zhao, Z. Xiang [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 19067–19071.
47. **Szczerba, J.** The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution / J. Szczerba, Z. Pędzich // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36. — P. 535–547.
48. **Szczerba, J.** Modified magnesia refractory materials / J. Szczerba // Ceramics. — 2007. — Vol. 99. (in Polish).
49. **DeAza S.** Compatibility relationships of periclase in the system CaO–MgO–ZrO₂–SiO₂ / S. DeAza, C. Richmond, J. White // Trans. J. Br. Ceram. Soc. — 1974. — Vol. 73 — P. 109–116.
50. **Szczerba, J.** Aluminates influence on evolution of the thermomechanical properties of refractory materials from the CaO–MgO–Al₂O₃–ZrO₂ system / J. Szczerba, M. Szymaszek, E. Śnieżek [et al.] // Proceedings UNITECR 2013. — 2013. — P. 268–273.
51. **Rodríguez, E.** Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in an electrofused MgO–CaZrO₃ refractory brick for the cement industry / E. Rodríguez, G-Alan Castillo, J. Contreras [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38. — P. 6769–6775.
52. **Rodríguez, E. A.** MgAl₂O₄ spinel as an effective ceramic bonding in a MgO–CaZrO₃ refractory / E. A. Rodríguez, G. A. Castillo, T. K. Das [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33. — P. 2767–2774.
53. **Yuan, L.** Spinel and lanthanum zirconate composite for cement kiln / L. Yuan, S. L. Chen, X. F. Chen [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2011. — Vol. 66–68. — P. 1179–1186.
54. **Ghanbarnezhad, S.** New development of spinel bonded chrome-free basic brick / S. Ghanbarnezhad, A. Nemati, M. Bavand-Vandchali, R. Naghizadeh // J. Chem. Eng. Mater. Sci. — 2013. — Vol. 4. — P. 7–12.
55. **Wirsing, H.** Magnesia bricks containing iron spinel troubleshooters for thermomechanically stressed kilns / H. Wirsing, H. J. Klischat, C. Vellmer // Proceeding UNITECR 2015. — 2015. — P. 266.
56. **Bartha, P.** The cement rotary kiln and its refractory lining / P. Bartha // Interceram. Refractories Manual. — 2004. — P. 14–17. ■

Получено 12.05.17
© Я. Щерба, Э. Снежжек,
В. Антонович, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
“Санкт-Петербургский научно-технический центр”
Ассоциация “СПб НТЦ”

VIII Научно-практическая конференция
**Актуальные проблемы
огнеупорного производства**
Санкт-Петербург, 26-27 октября 2017 г.

Тематика конференции: огнеупорное сырье, современные технологии в производстве и эксплуатации огнеупоров, технологическое и лабораторное оборудование, вопросы импортозамещения огнеупорной продукции, независимая экспертиза качества огнеупоров, стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров

Тел: (812) 310-42-00, факс: (812) 310-42-01, e-mail: asspbntc@nm.ru, refinfo@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru