

HEAT RESISTANT FORSTERITE REFRACTORIES MADE OF MAGNESIAL-SILICATE MATERIALS FROM KOLA PENINSULA

O.A. Belogurova, N.N. Grishin

Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, KolSC RAS

Some forsterite-carbon refractories with thermal resistance 50 thermal changes (1300°C- water) are obtained on the base of silicate magnesia from deposits of Kola Peninsula. Dependences of thermal resistance from quantity of carbon and antioxidant are investigated.

ТЕРМОСТОЙКИЕ ФОРСТЕРИТОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ ИЗ МАГНЕЗИАЛЬНОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

О.А. Белогурова, Н.Н. Гришин

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, Кольский научный центр РАН, grishin@chemy.kolasc.net.ru

В настоящее время магнетитовые месторождения частично отработаны, и рациональное использование этого высококачественного сырья обуславливает целесообразность его экономии. Существует реальная необходимость вовлечения в производство менее дефицитного оливинового сырья, продукт переработки которого будет обладать похожими или близкими к высокомагнезиальным огнеупорам свойствами.

Перспективное промышленное направление получения огнеупоров из магнезиальносиликатного сырья сдерживается основным недостатком форстеритовых огнеупоров – низкой устойчивостью к резким перепадам температур (низкой термостойкостью). В существующей практике термостойкость огнеупоров оценивают на основании критериальных уравнений, ключевую роль в которых играет теплопроводность. Именно через нее реализуется механизм взаимодействия теплового потока с футеровкой. Теоретические вопросы термостойкости и теплопроводности, несмотря на их важность, недостаточно разработаны, а многочисленные полуэмпирические подходы не учитывают конкретных условий службы огнеупорных футеровок.

Основными объектами настоящего исследования являются месторождения Кольского полуострова. Цель - расширение сырьевой базы огнеупорной промышленности северо-западного региона России путем вовлечения отходов первичной переработки руд цветных металлов в производство термостойких материалов на основе силиката магния.

В результате работы получено аналитическое выражение для критерия термостойкости при деформации огнеупорных футеровок под воздействием градиента температур, исходя из неравновесного характера процесса, которое адекватно описывает разрушение в службе. Установленная температурная зависимость коэффициента теплопроводности и критерия термостойкости позволяет прогнозировать и обосновывать подбор модифицирующих добавок, повышающих термостойкость (Белогурова и др., 2003).

На основании разработанной теоретической модели термостойкости огнеупорных материалов показана возможность повышения показателя термостойкости форстеритовых огнеупоров при использовании углеродсодержащей шихты, так как введение углерода снижает коэффициент линейного расширения, повышает теплопроводность, тем самым, увеличивая термостойкость.

Износоустойчивость форстеритоуглеродистых огнеупоров в процессе эксплуатации определяется в основном скоростью окисления углерода, которая в значительной степени зависит как от фазового, химического состава и структуры углерода, так и от микроструктуры огнеупора. Выгорание углерода в окислительной атмосфере является основным недостатком огнеупоров этого вида.

Интенсивное окисление углерода, имеющее решающее влияние на износ подобных огнеупоров можно преодолеть, используя в составе шихты антиоксидант, окисляющийся легче, чем углерод, например, металлические порошки алюминия, кремния, титана, циркония, железа, карбида кремния или их композиции.

Углерод в составы шихты для получения форстеритоуглеродистого огнеупора был введен в виде боя электродов и жидкого лигносульфоната (ЛСТ). Особое внимание уделялось перемешиванию шихты. Разная плотность огнеупорного заполнителя и графита вызывает так называемое «всплывание» последнего. Пластичность графита уменьшает внутреннее трение частиц шихты, что способствует получению сырья хорошего качества. Хотя возможен некоторый рост пористости из-за его упругой деформации. Частично эти проблемы решались путем организации вылеживания массы для равномерного распределения связующего. Хранение массы не превышало 6 часов. Обжиг форстеритоуглеродистых материалов реализуют в восстановительной среде, в данном случае в засыпке из коксика.

Опробован ряд антиоксидантов для получения термостойкого форстеритоуглеродистого материала.

Содержание антиоксиданта существенно влияет на показатель термостойкости. Так если с повышением количества углерода в шихте антиоксидант отсутствовал термостойкость падала от 5 до 0 теплосмен (1300° С – вода). Установлена необходимость выдерживания определенного соотношения углерод: антиоксидант, например, при содержании углерода 10% антиоксиданта не должно быть более 7%. В противном случае термостойкость падает.

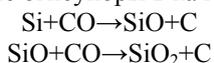
С повышением содержания углерода в шихте необходимо увеличивать количество антиоксиданта. Например, при использовании 20-30% графита в шихте, количество алюминия - 15%. Следует отметить, что показатели термостойкости и прочности возрастают при содержании углерода более 20%.

С увеличением количества углерода и антиоксиданта в шихте можно уменьшить содержание вибромолотого оливинита, в некоторых случаях до нулевого значения, при этом показатель термостойкости остается стабильно высоким.

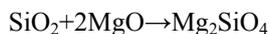
Самая высокая термостойкость (до 56 теплосмен) была получена в серии образцов содержание углерода, в которых было 25%.

Введение в качестве антиоксиданта кристаллического кремния приводит к химическому взаимодействию с углеродом, тем самым, обеспечивая образование дополнительных карбидных связей.

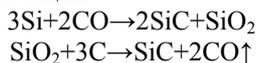
При введении кремния в форстеритовые огнеупоры в качестве антиоксиданта происходят реакции:



Следует отметить, что диоксид кремния взаимодействует с оксидом магния с образованием форстеритовой связи:



Кроме того, происходят следующие реакции:



В данном исследовании использован в качестве антиоксиданта отход производства ферросилиция. Рентгенографический анализ показал наличие линий Si и FeSi₂.

После термообработки в форстеритоуглеродистом огнеупоре присутствуют наряду с углеродом, периклазом и форстеритом – α- кристобалит, как продукт окисления кремния, и карбид кремния.

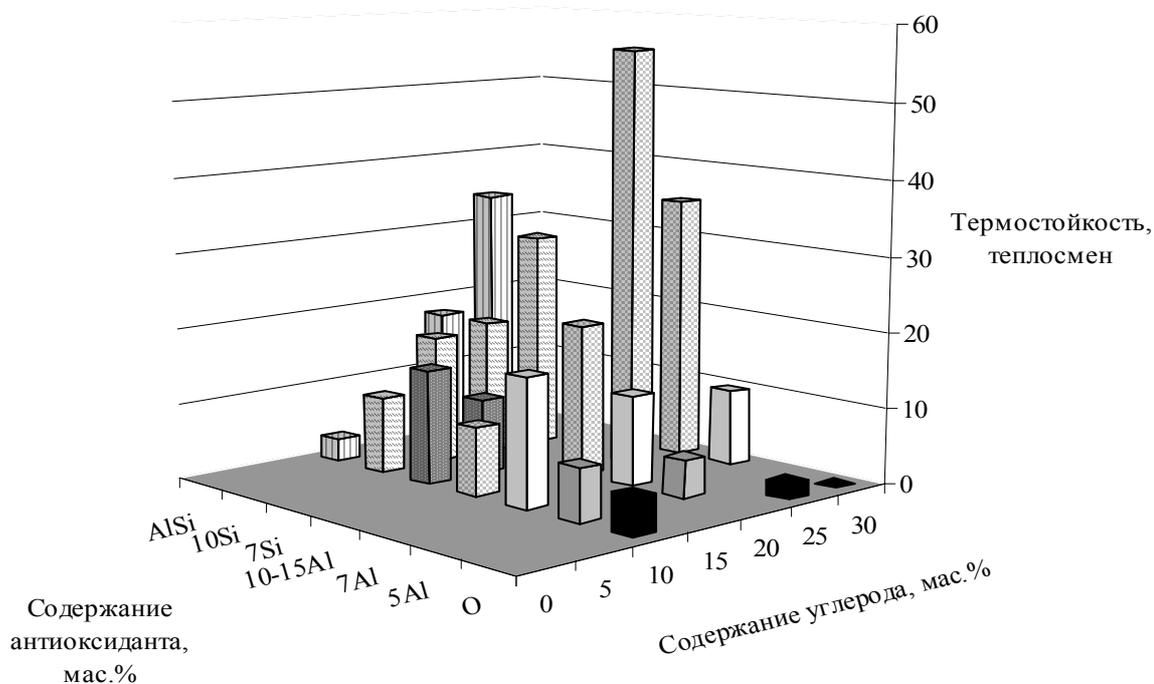


Рис. Зависимость показателя термостойкости материалов на основе форстерита от содержания углерода и антиоксиданта в шихте

На снижение степени выгорания углерода из форстеритоуглеродистого материала, содержащего более 20 % графита, эффективно действует совместная добавка алюминия и кремния. Это обусловлено диффузией алюминия в углерод с образованием при 740°C карбида алюминия, повышающего прочность изделий, а также диффузией кремния в углерод с образованием при 800°C карбида кремния. При более высоких температурах появляются шпинель и форстерит.

Анализ данных позволил провести некоторые аналогии между изучаемыми антиоксидантами. Зависимости, представленные на рисунке, показывают, что алюминий оказывает более существенное влияние на окислительные процессы в огнеупоре.

Исследована зависимость термостойкости от количества углерода и антиоксиданта в шихте. Получен ряд форстеритоуглеродистых огнеупорных материалов с термостойкостью до 50 теплосмен (1300°C - вода).

Результаты рекомендуется использовать при анализе теплопроводности пористых структур в исследовательских целях и в практике получения и подбора теплоизолирующих, пористых материалов. Разработанные составы и элементы технологии могут быть использованы при производстве ряда магнезиальных огнеупорных материалов на основе как техногенного, так и минерального сырья на предприятиях Центрального и Северо-Западного регионов, занятых разработкой и производством огнеупоров: ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», ЗАО «Огнеупорные технологии», ОАО «Серп и молот», ОАО «Подольскоогнеупор; металлургических комплексах - ОАО «Северсталь», ОАО «Кольская горно-металлургическая компания», комбинат «Североникель».

Литература

Белогурова О.А., Гришин Н.Н., Иванова А.Г. Экспериментально – теоретическое изучение теплопроводности и ее влияния на термостойкость форстеритовых огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. - № 12.– 2003. С.4-15

MICROPROBE ANALYSIS OF THE NEPHELINE-BEARING FILLER - CEMENT STONE CONTACT ZONE

O.A. Belogurova, O.N. Krasheninnikov

Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, KolSC RAS

By studying the nepheline-containing filler – cement stone contact zone with the electronic-probe microanalyzer Cameca MS-46 were detected the changes in the chemical composition of rock-forming minerals in the contact zone with the cement stone. It was found that nepheline interaction with active components of the cement clinker mineral hydration products strengthens the contact zone structure.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ «НЕФЕЛИНСОДЕРЖАЩИЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ - ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ» МЕТОДОМ МИКРОЗОНДОВОГО АНАЛИЗА

О.А. Белогурова, О.Н. Крашенинников,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, Кольский научный центр РАН, krash@chemy.kolasc.net.ru

При исследовании структуры бетонов на основе нефелинсодержащих заполнителей большой интерес представляет изучение физико-химических процессов, происходящих на контакте заполнителя с цементным камнем. Поскольку заполнитель не является мономинеральной породой, было рассмотрено взаимодействие с цементом его основных порообразующих минералов - нефелина, эгирина, полевого шпата и сфена. Исследования по изучению характера взаимодействия цемента с этими минералами нефелинсодержащих пород были проведены с помощью электронно-зондового микроанализатора «Cameca MS-46». Для этого в специальную кювету с цементным раствором помещались предварительно извлеченные из породы минералы. Интенсификация процессов, происходящих при твердении, осуществлялась с помощью пропарки и автоклавной обработки. В возрасте 28 сут. из данных образцов изготавливались полированные аншлифы с максимально гладкой поверхностью без оптически видимого рельефа. Перемещение зонда осуществлялось по линии минерал-портландцемент-минерал. Замеры химического состава минерала проводились в двух точках – в центре зерна и на краю, в зоне контакта с цементным камнем. Цель анализа включений в