

ОГНЕУПОРНЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БЕЛОРУССКОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Дятлова Е.М., Миненкова Г.Я., Тижовка В.В., Колонтаева Т.В.

Несмотря на чрезвычайно широкое использование огнеупорных и тугоплавких материалов в различных отраслях промышленности, как в качестве футеровок высокотемпературных печей и агрегатов, так и в качестве конструкционного материала при их изготовлении, до настоящего времени для Республики Беларусь они являются предметом импорта. Основными поставщиками этих изделий, а также сырья для имеющихся немногочисленных цехов и участков по их выпуску являются Украина и Россия. Чрезвычайно высокая стоимость импортируемых изделий и сырья в настоящее время, большая потребность предприятий республики в огнеупорах вызывает необходимость налаживания собственного их производства, а также обуславливает увеличение спроса на эффективные виды огнеупоров, изделия с повышенными термомеханическими характеристиками.

В республике имеются запасы отдельных видов сырья, пригодного для выпуска некоторых типов огнеупоров. Однако это сырье сильно отличается по своим показателям от традиционно импортируемых высококачественных аналогов и потребовало дополнительного изучения. Кроме того исследовались и некоторые виды вторичных ресурсов, которые могли бы использоваться в производстве огнеупоров. На основе результатов таких исследований и с учетом критериев термостойкости, наиболее значимых и реально контролируемых при синтезе керамики, основой для получения материалов с требуемыми свойствами выбраны перспективные высокопрочные, достаточно огнеупорные и малорасширяющиеся кристаллические фазы - муллит, кор-

диерит, корунд. Исходными системами явились $Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и кремнеземистая с различными добавками. В указанных системах можно получить кремнеземистые, алюмосиликатные и магнезиально-известковистые огнеупоры. Для других видов огнеупоров сырья в республике практически нет.

Подробно исследовались такие виды сырья Беларуси, как глины огнеупорные и тугоплавкие, каолины, бентонит, кварцевые пески и некоторые виды промышленных отходов (карбидкремниевые абразивные отходы ПО "Интеграл", отходы гальванического производства ПО "Горизонт" и др.). Анализ полученных результатов показал невысокое качество сырья, а именно: непостоянство химического и зернового составов, наличие значительного количества примесей. Приемлемые виды вторичного сырья в основном находятся в некондиционном состоянии и требуют повышения технологичности. Для каждого из выбранных видов сырья разработаны рациональные технологические схемы их обогащения и кондиционирования.

В республике имеется значительное количество месторождений кварцевых песков, поэтому производство огнеупоров на их основе может быть перспективным. С целью получения кремнеземистых огнеупоров проведены исследования составов на основе стекольного кварцевого песка месторождения "Лоевское" Гомельской обл. В качестве минерализаторов, способствующих увеличению скорости перерождения кварца в тридимит при обжиге изделий, опробованы добавки оксидов кальция, железа и марганца. Они вводились в виде извести, шихтовых огарков, марганцевой руды в количестве 3 - 7 мас.%. Гранулометрический состав шихт представлен частицами менее 1 мм, 0,25 мм и 0,16 мм в соотношении 5:3:2. Для улучшения качества прессования к массам добавлялись ССБ и КМЦ, могут использоваться и гумусовые отходы. Прессование полусухих масс осуществлялось при высоких давлениях - не ниже 150 МПа. Обжигались образцы при 1350 и 1450°C. Определение свойств обожженных образцов показало улучшение спекания во всех случаях добавления минерализаторов и с повышением температуры обжига. Водопоглощение (В) при этом снижается на 2,7-4,6 % (до 10-13 %), пористость (Пкаж.) - на 2,6-5,2 % (до 23-27 %). Соответственно повышается кажущаяся плотность (каж.) материалов, но не только за счет изменения пористости, но и за счет перехода кристаллических фаз при обжиге в менее плотные модификации (кварца - в кристобалит и тридимит), о чем свидетельствовали дан-

ные РФА. Наиболее эффективным оказалось воздействие добавок извести, но при этом наблюдалось и наиболее значительное увеличение объема образцов (на 2,6 %).

Установлено, что прочность материалов на сжатие в меньшей степени зависит от содержания минерализаторов, а определяется преимущественно видом добавки и температурой обжига. В этом отношении наиболее сильное влияние оказала добавка марганцевой руды. Прочность соответствующих образцов (до 45 МПа) почти в 4 раза превышает значения этого параметра у материалов с добавкой извести, что объясняется более высокой минерализующей способностью MnO. Температура обжига данного вида огнеупоров должна составлять не менее 1430-1450°C, т.к. в этом случае по мере увеличения срока выдержки в материале формируется желаемая фаза - тридимит. Снижение ТКЛР образцов с $12,2 \cdot 10^{-6}$ до $10,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ при повышении температуры обжига до 1450°C подтвердило образование при этом менее склонных к расширению фаз по сравнению с кварцем. Огнеупорность материала оптимального состава - 1690°C. Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа не превысила 1550°C, что несколько ниже, чем у известных сортов динаса. Прочность же образцов на сжатие достигает 45 МПа и является довольно высоким показателем для данного типа огнеупоров. Полученные данные свидетельствуют о том, что на основе белорусских кварцевых песков с добавками минерализаторов могут быть синтезированы кремнеземистые огнеупоры. Следует однако учитывать, что синтез таких огнеупоров сопряжен с высоким давлением прессования, длительными выдержками при высоких температурах обжига.

С целью получения огнеупорных материалов алюмосиликатного типа исследовались керамические системы на основе шамота из боя алюмосиликатных изделий, обогащенного каолина "Ситница" Брестск. обл., бентонита "Острожанского" Гомельск. обл. Содержание в массах последнего не превышало 5 мас.%. Подготовка масс велась полусухим способом. Зерновой состав шамота представлен частицами до 2 мм. Каолин и бентонит тонко измельчались. Увлажнение масс производилось до влажности 8-9% водой или водной суспензией (3%) гумусовых отходов для улучшения прочности сырца из масс с содержанием шамота 60% и выше. Давление прессования составило от 30 до 140 МПа (для многошамотных масс). У обожженных при 1200, 1250, 1300 и 1450°C образцов оценивалась спекаемость. Наименьшие значения В

и Пкаж. показали составы с максимальным содержанием каолина, обожженные при наибольших температурах - соответственно 2-6 и 6-12%. ТКЛР материалов - $(4,6-4,9) \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$, что определяет их достаточно высокую термостойкость. Она составила более 25 теплосмен ($800-20^\circ\text{C}$). Прочность на сжатие колеблется от 20 МПа у многосамотных составов до 96 МПа у составов с наибольшим содержанием глинистых. Средняя удельная теплоемкость в интервале $20-800^\circ\text{C}$ составила $1,03-1,05 \text{ кДж/кг}\cdot\text{K}$, теплопроводность при 800°C - $0,9-1,2 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$. Такие значения указанных свойств характерны для группы алюмосиликатных огнеупоров.

Структуру материалов формируют кварц, кристобалит и муллит, как остаточный, так и вновь образовавшийся. Кристобалит является сопутствующей фазой, содержание его невелико. Такая структура обеспечивает достаточно высокие свойства синтезированных материалов, отвечающих требованиям ГОСТ 390-83 "Изделия огнеупорные шамотные, полукислые общего назначения" для марок ШВ и ШУС.

Улучшить качество огнеупоров, в частности, повысить их термостойкость, можно при использовании добавок магнийсодержащих соединений к материалам системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. При этом в материале формируется кристаллическая фаза кордиерит, характеризующаяся низким ТКЛР ($2 \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$), обеспечивающая повышение термостойкости. С целью получения муллито-кордиеритовой керамики синтезированы и исследованы материалы на основе шамота из боя алюмосиликатных и муллито-кордиеритовых изделий, каолина обогащенного "Ситница", глинозема, талька "Онотского" с добавкой 5% бентонита "Острожанского" или 10% глины "Веселовской".

Приготовление масс производилось традиционным способом по полусухому методу. Отпрессованные при давлении 30 МПа образцы обжигались при $1330-1350^\circ\text{C}$. Полученные материалы характеризовались невысокими значениями V и $P_{\text{каж}}$ ($9,4-9,8\%$ и $19-20\%$ соответственно). ТКЛР материалов не превысил $31,2 \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$, что обусловило хорошую термостойкость изделий. Все образцы выдержали 50 теплосмен ($800-20^\circ\text{C}$) без видимых разрушений. Достаточная огнеупорность синтезированных материалов (более 1500°C) сочетается в них с хорошими показателями прочности на сжатие - $46-54 \text{ МПа}$. РФА подтвердил, что высокие значения свойств обусловлены наличием и рациональным сочетанием в структуре материала нужных кристаллических фаз кордиерита, муллита и частично корунда. Обнаруживаются и следы кварца.

Опробовано модифицирование разработанных материалов муллитокордиеритового типа некоторыми добавками, среди которых отходы SiC Гродненского ПО "Химволокно" и электрокорунда Новополоцкого завода "Измеритель". Наиболее эффективными оказались добавки их, вводимые в количестве до 15% (сверх 100%). Они позволили повысить термостойкость до 70 циклов и более за счет образования прочностного каркаса в материале. Равномерно распределенные по всему объему образцов мелкие трещины, образующиеся при введении зерен отходов, вызывают затухание опасных напряжений при увеличении нагрузки. Прочностные характеристики при этом также повышаются на 12-18 МПа. Указанные отходы нуждаются в кондиционировании, что следует учитывать при их использовании.

Разработанные керамические материалы муллитокордиеритового типа по своим свойствам отвечают требованиям ТУ РБ 02071837-002-96 "Изделия керамические термостойкие муллитокордиеритовые МКК-1:3" и рекомендованы к опытно-промышленным испытаниям.

Несмотря на то, что в керамической отрасли используется большое количество разнообразных промышленных отходов, в производстве огнеупоров они не нашли широкого применения. Это объясняется как малоизученностью отходов, содержащих тугоплавкие и огнеупорные компоненты, так и высокими требованиями, предъявляемыми к огнеупорам. Проведены поисковые работы в области получения огнеупоров на основе карбидкремниевых абразивных отходов ПО "Интеграл" и местного сырья РБ. Указанные отходы представляют собой разнородный черный порошок с размерами частиц от менее 0,1 до 2-3 мм и содержанием SiC - 48,2 %, SiO₂ - 41,4%, Al₂O₃, - 8,92% и примесями TiO₂, Fe₂O₃, CaO и др. В качестве пластичного компонента использовали обогащенный каолин "Ситница" и бентонит "Острожанский". Опробованы две серии составов; 1-я - с каолином, вводимым взамен отходов SiC (до 45%) и постоянной добавкой бентонита (5%) и 2-я - с содержанием только SiC (до 90 %) и бентонита.

После предварительной подготовки материалов составлялись исходные шихты, из которых полусухим прессованием при давлении 30 МПа изготавливались опытные образцы. Обжигали их при 1200, 1300 и также при 1400°C. Полученные зависимости усадочных свойств и качества спекания обожженных образцов от содержания пластичных компонентов и температуры обжига вполне закономерны. С их повышением улучшается спекание материалов. Величина В снижается до

5,3-7,9%, $P_{\text{квж}}$ -- до 15-17,2%. ТКЛР материалов - $(5,4-5,9) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ в интервале 20-400°C. Прочность на сжатие составила 39-43 МПа для материалов серии 1 и 25-32 МПа для материалов серии 2, обожженных при 1400°C. Более низкие значения прочности образцов с повышенным содержанием такого прочного компонента, как SiC, обусловлены недостаточным их спеканием, повышенной пористостью. Исследованные материалы полиминеральны. Кристаллическая фаза представлена карборундом, муллитом, частично кристобалитом, остаточным кварцем и корундом. Рациональное сочетание этих кристаллических фаз и стеклофазы обеспечивает комплекс ценных свойств, характерных, как известно, для материалов данного типа: очень высокие значения износостойкости, удельной теплопроводности, стойкость к растрескиванию, длительный срок службы. Поэтому при наличии достаточного количества карбидкремниевых отходов, решении вопроса их предварительного кондиционирования, производство данного вида изделий будет вполне целесообразным.

Т.о., проведенные исследования показали возможность получения огнеупорных и тугоплавких керамических материалов на основе сырьевой базы Республики Беларусь. Синтезированные материалы алюмосиликатного и муллито-кордиеритового типов по своим показателям не уступают известным аналогам, а в ряде случаев даже превышают их. Разработанные составы рекомендуются к опытно-промышленным испытаниям.