Д. т. н. Ф. И. Пантелеенко¹, Н. А. Шмурадко¹, Жэн Пенчен², А. Ф. Пантелеенко¹, к. т. н. Е. Ф. Пантелеенко¹, В. Т. Шмурадко¹ (⋈), к. т. н. В. А. Кусяк³, к. т. н. Р. Ю. Попов⁴

- ¹ Белорусский национальный технический университет (БНТУ), Минск, Республика Беларусь
- ² Yantai Huaheng Energy Conservation Technology Co. Ltd, Kumaŭ
- ³ Филиал БНТУ «Научно-исследовательский политехнический институт» (НИПИ), Минск, Республика Беларусь
- ⁴ Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), Минск, Республика Беларусь

УДК 666.76:669.21/23

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ПРОФИЛЬНЫХ КЕРАМООГНЕУПОРНЫХ СПЕЦИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДРАГМЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ШЛАМОВ. Сообщение 2*

В сообщении 1 рассмотрена и реализована аналитическая системно-дифференцированная принципиальная блок-схема создания профильных импортозамещающих алюмосиликатных материалов-изделий-спецтиглей, предназначенных для начального и поэтапного проведения химико-термического процесса (ХТП) извлечения драгметаллов. В сообщении 2 представлена материаловедческо-технологическая блок-схема физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии — структурирования как алюмосиликатных спецтиглей, так и периклазошпинелидных и форстеритсодержащих материалов-изделий (шерберов и купелей), предназначенных для заключительных этапов ХТП извлечения драгметаллов из минеральных техногенных шламов.

Ключевые слова: блок-схема, химико-термический процесс (ХТП), извлечение драгметаллов, техногенные шламы, керамоогнеупорные изделия, фазовая диаграмма состояния.

огласно анализу проблемных химико-▼термических процессов (XTП) механизмов извлечения драгметаллов из минеральных техногенных шламов создана материаловедческо-технологическая цептуальная блок-схема разработки, следования, создания и реализации (РИСР) физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии — структурировашия керамоогнеупорных термо- и химически стойких импортозамещающих материалов, изделий и технологий производства спецтиглей, шерберов и купелей на основе алюмосиликат-

ных, периклазошпинелидных и форстеритсодержащих оксидных систем, обеспечивающих ХТП извлечения драгметаллов.

рамках ранее выполненных принципиальная создана системнодифференцированная аналитическая блок-схема поэтапного материаловедческо-технологического передела минерального сырья в профильные материалы-технологии-изделияпроизводства [1-3].инновационные позволило в настоящем исследовании определить и сформировать основные логистические блок-схемы последовательного превращения исходного техногенного минерального рья в заданные термо- и химически стойкие огнеупорные материалы-изделия и технологии, обеспечивающие производство спецтиглей, шерберов и купелей для ХТП извлечения драгметаллов из минеральных шламов.

Согласно результатам микрорентгеноспектрального и фазового анализов зарубежных огнеупоров, используемых в технологии извлечения драгметаллов, установлено, что тигли имеют алюмосиликатный состав, а шерберы и

⊠ В. Т. Шмурадко E-mail: shvt1@tut.by

 $^{^{\}rm t}$ Сообщение 1 опубликовано в журнале «Новые огнеупоры» № 4 за 2024 г.

купели содержат периклаз. Кроме того, определены и реализованы наиболее вероятные химические и структурно-фазовые составы для спецтиглей: силлиманитовые, андалузитовые, кианитовые, корундовые, муллитовые, муллитокремнеземистые, муллитоглиноземистые, для шерберов и купелей магнезитопериклазофорстеритошпинелидные с примесями SiO_2 , FeO, Fe_2O_3 и CaO.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При разработке материалов использова-ЛИ экспериментально-аналитические исследования с комплексным научно-исследовательского экспериментально-технологического лабораторного оборудования. Текущие МРСА, РФА и структурно-фазовые анализы исходных и технологически обработанных оксидных систем проводили на специализированном рентгеновском и электронно-оптическом оборудовании, исследования жидкостного трибохимического и механохимического помола — диспергирования, активирования, гомогенизации и образования золь-гелей, вызывающие реологические превращения в порошковых оксидных системах, выполняли в керамическом спецаттриторе А-5; этот класс оборудования предназначен для получения активированных высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (АВКВС) с заданной технологической реологией. Спецтигли формовали на установке сухого изостатического прессования (УСИП-100/300), шерберы и купели — на гидропрессах под давлением 50-300 МПа в специализированных технологических пресс-формах. Предварительную термообработку и подготовку к спеканию заготовок спецтиглей, шерберов и купелей проводили в сушильном вакуумном шкафу, высокотемпературную обработку заготовок — в электропечи согласно разработанным температурно-временным режимам и диаграммам спекания.

Основными фазовыми компонентами при разработке и создании профильных спецтиглей, шерберов и купелей являлись муллитокремнеземистые и муллитокорундовые твердые растворы — для спецтиглей, магнезитопериклазовые, магнезитопериклазошпинелидные и периклазофорстеритовые системы — для шерберов и купелей.

В производстве периклазовых материаловизделий используют в основном природный минерал — каустический магнезит (MgCO₃), из которого обжигом, спеканием или плавлением получают бесцветный кристаллический оксидмагния (периклаз), являющийся единственным поликристаллическим оксидом с пикнометрической плотностью $\rho = 3.55 \div 3.65$ г/см³. Он име-

ет структуру галита (типа периклаза), которая в зависимости от содержания примесей характерна для двухвалентных оксидов: СаО, ВаО, МпО, FeO, SrO и др. При высоких температурах в MgCO₃ возникают катионные вакансии, на воздухе MgO стабилен; до температуры плавления (2825 °C) полиморфные превращения отсутствуют. Как основной оксид он обладает высокой контактной устойчивостью к оксидам железа и основным металлургическим шлакам. Для производства огнеупоров периклаз получают при обжиге, спекании или плавлении каустического магнезита, гидроксидов, содержащихся в минеральном сырье в виде брусита Mg(OH)₂, паст, получаемых из морской воды [4].

В качестве научной основы настоящего исследования принимали законы физики и химии твердого тела, коллоидной химии, физической химии и физико-химического анализа, представляющего химическую термодинамику и химическую кинетику техногенной переработки минерального сырья, принципы структурной инженерии, а также анализ профильных диаграмм состояния (рис. 1-7). Такой анализ позволяет с учетом эксперимента определять состав, структуру и свойства исходного и перерабатываемого минерального сырья, обеспевыполнение последовательной чивающего экспериментально-аналитической разработки и создание заданных структурно-фазовых комплексов для профильных материалов-изделий: спецтиглей, шерберов, купелей.

Анализ фазовых диаграмм состояния

Системы MgO-FeO (Fe₂O₃) показывают, что оксид магния образует непрерывный ряд твердых растворов (магнезиовюститов) с оксидом железа. Температура плавления таких растворов остается высокой (~2000 °C) даже при 50 %-ном содержании в них FeO или Fe₂O₃ (см. рис. 1). В окислительной среде MgO и FeO образуют магнезиоферрит (MgO·Fe₂O₃ с t_{nn} = 1713 °C). Под воздействием высоких температур периклаз и магнезиоферрит взаимно растворимы, при понижении температуры растворимость уменьшается (см. рис. 2). Присутствие твердого раствора магнезиоферрита в периклазе повышает энергию кристаллической решетки MgO, ускоряет его рекристаллизацию и спекание. Полученные периклазовые системы становятся стойкими к воздействию оксидов железа [4].

Магнезитовые изделия не могут работать при высоких температурах в контакте с алюмосиликатными и шамотными материалами, что обусловлено образованием в системе MgO- Al_2O_3 -SiO $_2$ легкоплавких эвтектик. Эти эвтектики содержат, например, около 20 % MgO, 18 % Al_2O_3 и 62 % SiO $_2$ и плавятся при 1355 °C, что также характерно для инконгруэнтного плав-

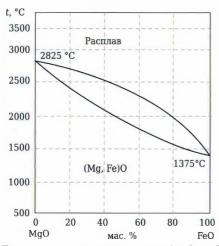


Рис. 1. Диаграмма состояния системы MgO-FeO [4]

ления кордиерита (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) при 1425 °C (см. рис. 3).

Одновременное присутствие в магнезитовых материалах и изделиях оксидов кальция и кремния с молярными соотношением CaO/SiO₂ < 2 или CaO/SiO₂ > 2 отрицательно влияет на их огнеупорность. Например, в системе CaO-MgO-SiO₂ наиболее низкотемпературная овтектика (8 мас. % MgO – 30,6 мас. % CaO – 61,4 мас. % SiO₂) плавится при 1320 °C. Кроме того, CaO·MgO·2SiO₂ (диопсид), CaO·MgO·SiO₂ (монтичеллит), 3CaO·MgO·2SiO₂ (мервинит) и 2CaO·MgO·2SiO₂ (окерманит) не относятся к огнеупорным соединениям (см. рис. 4).

Фазовый и химический составы магнезитовых огнеупоров характеризуются количественным и относительным содержанием оксидов магния, кальция, кремния и железа в рассматриваемых и создаваемых системах. Отсюда следует, что формирование состава, структуры и свойств проектируемых магнезитовых огнеупоров и их температур службы начинается с анализа трех- и четырехкомпонентных диаграмм состояния MgO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃ (рис. 4-6) [5]. В этих диаграммах в зависимости от фазового состава и соотношений CaO/SiO2 с периклазом в равновесном состоянии могут находиться следующие соединения: трехкальциевый силикат $3CaO\cdot SiO_2$ (t_{nn} 2060 °C), двухкальциевый силикат 2CaO·SiO₂ (2130 °C), мервинит 3CaO·MgO·2SiO₂ (1436 °C), монтичеллит CaO·MgO·SiO₂ (1430 °C), форстерит 2MgO·SiO₂ (1890 °C), магнезиоферрит MgO·Fe₂O₃ (1713 °C), двухкальциевый феррит 2CaO·Fe₂O₃ (1449 °C) [5].

Схема определения огнеупорных составов в системе CaO-MgO-SiO₂ показана на рис. 5. К высококачественным огнеупорам относятся материалы-изделия, образующие при температуре службы не более 10 % расплава. В разрабатываемых огнеупорных материалах и изделиях (спецтиглях, шерберах и купелях), эксплуатируемых до 1350 °C, присутствие

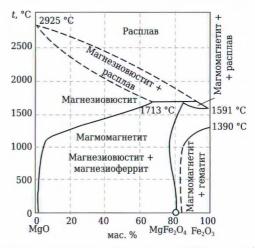


Рис. 2. Диаграмма состояния системы MgO-Fe₂O₃ [4]

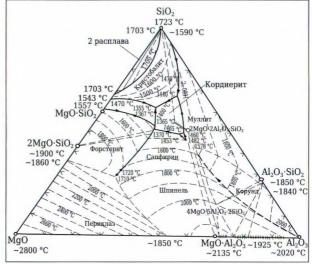


Рис. 3. Диаграмма состояния системы MgO-Al₂O₃-SiO₂ [4]

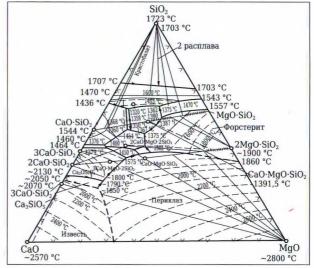


Рис. 4. Диаграмма состояния системы CaO-MgO-SiO₂ [5]

жидкой фазы при проведении ХТП технологического извлечения драгметаллов из шламов исключается. Извлечение драгметаллов из

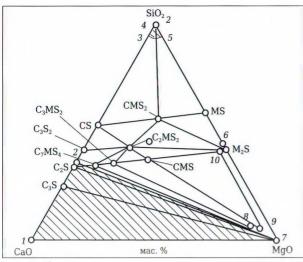


Рис. 5. Схема определения огнеупорных составов в системе $CaO-MgO-SiO_2$ (огнеупорная область заштрихована) [5]

техногенных минеральных шламов проходит по окислительно-восстановительным механизмам ХТП, протекающим постадийно в спецрасплавах, формирующихся последовательно в спецтиглях, шерберах и купелях. Это исключает присутствие расплава в материале самих изделий при температуре службы 800–1250 °C.

При увеличении количества свободного CaO в химическом составе периклазовых систем повышаются пористость и температура деформации под нагрузкой, а предел прочности при сжатии и усадка при обжиге, наоборот, снижаются.

Содержание 3-5 % нестабилизированного двухкальциевого силиката приводит к разрушению (трещинообразованию) при спекании периклазовых изделий. Мервинит и монтичеллит способствуют спеканию магнезитовых изделий, что обусловлено их низкой температурой плавления (1430 °C). Следует отметить, что мервинит и монтичеллит значительно снижают температуру деформации под нагрузкой и увеличивают усадку изделий при спекании, поэтому их относят к нежелательным примесям в магнезитопериклазовых огнеупорах [5].

Использование форстерита в качестве связки в периклазовом материале шерберов и купелей приводит к повышению огнеупорности магнезитовых изделий, благодаря его высокой температуре плавления (1890 °С). Спекание периклазофорстеритовых материалов-изделий довольно затруднительно, поэтому в их составы вводят соответствующие количественные добавки, обеспечивающие спекание при температурах 1500–1700–1750 °С [1].

Присутствие в химическом составе магнезитового материала технологических добавок, в частности примесей оксидов железа, улучшает спекаемость изделий. При этом образуется магнезиоферрит, который, в свою очередь, формирует с периклазом твердые растворы вне-

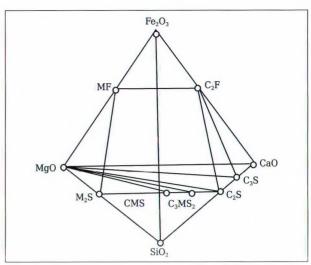


Рис. 6. Диаграмма состояния системы MgO–CaO–SiO $_2$ –Fe $_2$ O $_3$ [5]

дрения, что сопровождается некоторым ростом кристаллов периклаза. Следует отметить, что оксид железа незначительно влияет на температуру начала деформации под нагрузкой и на термостойкость магнезитовых изделий, если его содержание не превышает 10 %. Высокое содержание магнезиоферрита в магнезитовых материалах и изделиях нежелательно, поскольку при этом снижается их огнеупорность [5].

Для повышения термостойкости магнезитовых материалов и изделий в шихту вводят 3-6 % технического глинозема. В результате взаимодействия глинозема с периклазом образуется алюмомагнезиальная шпинель $MgO\cdot Al_2O_3$, которая обладает наивысшей прочностью среди двойных оксидных соединений и пониженным по сравнению с периклазом ТКЛР, что обеспечивает повышенную термостойкость магнезитовых материалов и изделий на шпинельной связке [1, 3].

Магнезиальная шпинель является единственным стабильным соединением в системе MgO-Al₂O₃, которое образует твердые растворы с избытком Al₂O₃ и в меньшей степени с MgO (см. рис. 7), повышая при этом огнеупорность и улучшая физико-химические и термодинамические свойства керамоогнеупоров, а также образует твердые растворы с периклазом. Так как в системе MgO-Al₂O₃ легкоплавкие эвтектики отсутствуют, это определяет ее исключительное значение в технологии получения качественных огнеупоров. В области α-Al₂O₃ температура плавления магнезиальной шпинели составляет 2135 °C [5]. Алюмомагнезиальная шпинель положительно зарекомендовала себя в технологии изготовления периклазошпинелидных беров и купелей и в последующем извлечении драгметаллов из минеральных шламов.

Для производства периклазовых керамоогнеупоров используют в основном природный

минерал — каустический магнезит MgCO₃, из которого с применением ХТП получают бесцветный кристаллический оксид магния (МфО) периклаз. Реакция термического разложения MgCO₃ начинается от 410 °C, при 640 °C процесс активизируется и завершается примерно при 1000 °C. При этом размер частиц МоО достигает около 1 мкм. При 2000 °C образуется спеченный магнезит — периклаз с размерами частиц 30-50 мкм. Низкотемпературный магнезит, обожженный при 800-950 °C, обладает высокими удельной поверхностью и реакционной способностью: с водой образует гидроксид магния Mq(OH)2, обеспечивающий увеличение объема продуктов реакций примерно в 2 раза [4].

Мелкокристаллические магнезитопериклазовые системы при затворении их водными растворами солей MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂ и другими образуют при 24 °C самотвердеющие прочные керамические тела. Магнезитопериклазовые порошки тонкого помола с водными растворами MgCl₂ используют как связку в керамоогнеупорном производстве периклазовых и других материалов. Периклаз, являясь высокотемпературным спеченным магнезитом, твердеет при повышенной температуре (65-85 °C). Обогащенные магнезитопериклазовые порошковые системы с хлористым магнием (MqCl₂·6H₂O - бишофит) или с MgSO₄·8H₂O формируют керамоогнеупорные магнезитовые цементы и связки.

Основные магнезитовые материалы-изделия по фазовому составу содержат не менее 85 % MgO. Технологической базой таких материалов является периклаз, полученный обжигом магнезита при 1600-2000 °C, причем обжиг сопровождается рядом твердофазовых реакций MgO с примесными (сопутствующими) или вводимыми модифицирующими (легирующими) добавками: Al_2O_3 , SiO_2 , CaO_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , участвующими в формировании высокоогнеупорных служебных свойств периклазовых материалов. Следует отметить, что изначально обожженный периклаз должен быть спечен до максимально плотного состояния при более высоких температурах, чем температуры спекания и эксплуатации создаваемых материалов-изделий, обеспечивая тем самым стабильность их геометрических размеров и свойств.

Согласно материаловедческо-логистическим принципиальным подходам, разработанная технологическая блок-схема производства керамоогнеупоров на основе алюмосиликатных и магнезитопериклазовых составов включает следующие этапы.

Этап 1. Техногенная очистка минерального сырья от сопутствующих примесей, образующих легкоплавкие эвтектики, до требуемых структурно-фазовых стехиометрических соста-

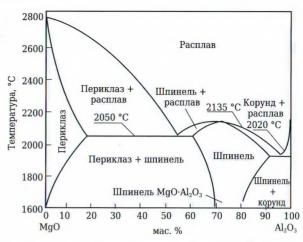


Рис. 7. Диаграмма состояния системы MgO-Al₂O₃ [4]

вов и соотношений, отвечающих стандартным уровням, установленным для керамоогнеупорных материалов и их производства.

Этап 2. Разработка И оптимизация физико-химических процессов и механизструктурной инженерии: структурирования техногенного минерального сырья на материаловедческо-технологических ях, реализующихся в рамках логистической системно-дифференцированной блок-схемы «состав - структура - свойство» — заданный «профильный материал» разработанные «технология» — «изделия» — «инновационное импортозамещающее производство» — текущая «информационная поддержка и обеспечение разработки».

Этап 3. Разработка физико-химических процессов и механизмов сухого и жидкостного (трибохимического, механохимического) помола и физико-химического структурирования оксидных порошковых систем на ультрадисперсных и микро-, мезо-, макроразмерных уровнях, реализующих золь-гель процессы и механизмы коллоидной химии, обеспечивая тем самым создание активированных высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (АВКВС), являющихся эффективным материаловедческо-технологическим этапом и компонентом в керамоогнеупорном производстве.

Этап 4. Подготовка к формованию техногенных порошковых шихтовых систем: сушка при 80-250 °С после помола; введение связки, гомогенизация и гранулирование полифракционных шихтовых гетеросистем.

Этап 5. Формование (прессование, виброформование, шликерное литье) заготовок изделий из гранулированных полифракционных порошковых гетеросистем с АВКВС. Прессование спецтиглей на изостате (УСИП-100/300) в диапазоне давлений 50–75–100–125–150 МПа,

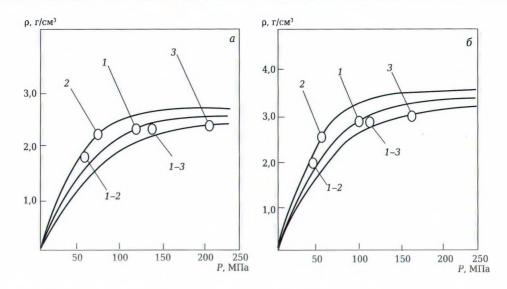


Рис. 8. Зависимость уплотняемости ρ порошковых систем от давления прессования P сырых (a) и спеченных (b) материалов-изделий на основе периклаза (1), периклазошпинелидных (2) и периклазофорстеритовых систем (3); 1-2 и 1-3 — зоны формирования кажущейся плотности периклазошпинелидных и периклазофорстеритовых систем

шерберов и купелей — в специализированных технологических оснастках на гидравлическом прессе при $50-300~\mathrm{MHa}$ (рис. 8-10).

Этап 6. Предварительная термообработка — удаление органических и минеральных низко-

температурных фракций из сформованных заготовок изделий в вакуумном сушильном шкафу при 24-700 °C.

Этап 7. Высокотемпературная обработка обожженных заготовок изделий (рис. 11) из

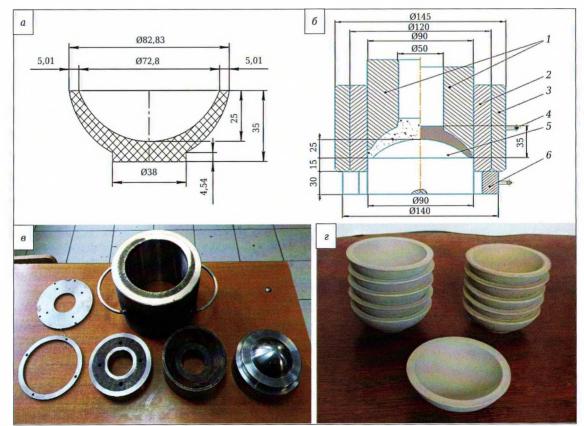


Рис. 9. Конструкция изделий — шербера (a), пресс-формы (b) и технологическая оснастка — пресс-форма (b) для формования заготовок шерберов (c): (b) — пуансон верхний; (c) — матрица; (c) — бандаж; (c) — ручка; (c) — пуансон нижний; (c) — кольцо упорное

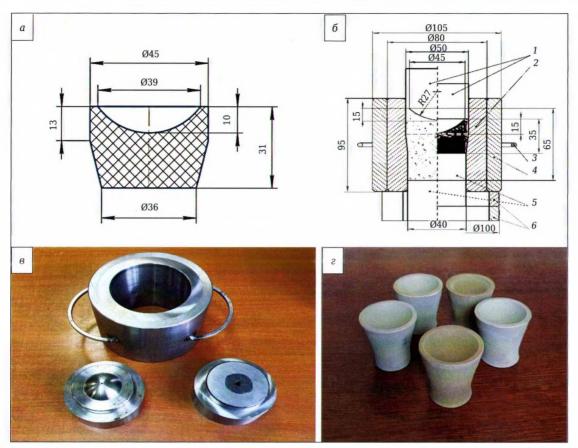


Рис. 10. Конструкция изделий — купели (a), пресс-формы (b) и технологическая оснастка — пресс-форма (b) для формования заготовок купелей (a): a — пуансон верхний; a — матрица; a — ручка; a — бандаж; a — пуансон нижний; a — кольцо упорное



Рис. 11. Керамоогнеупорные изделия: спецтигли (1), шерберы (2) и купели (3) для реализации химикопермических процессов и механизмов извлечения драгметаллов из техногенных минеральных шламов

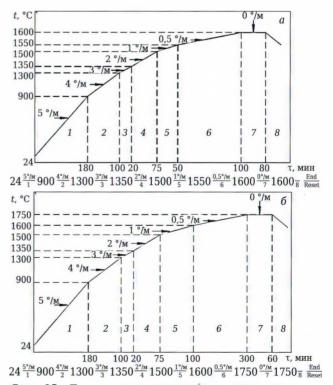


Рис. 12. Температурно-временные зависимости диаграмм спекания алюмосиликатных спецтиглей (a) и магнезитопериклазовых шерберов и купелей (б)

алюмосиликатных и магнезитопериклазовых оксидных систем, согласно разработанным температурно-временным режимам и диаграммам спекания (рис. 12), построенным с учетом эксперимента и физико-химического анализа фазовых диаграмм состояния (см. рис. 1–7).

Этап 8. Текущая механическая обработка и финишное чистовое шлифование в размер керамоогнеупорных изделий (при необходимости) на специализированном абразивно- и алмазношлифовальном оборудовании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и реализована принципиальная системно-дифференцированная блок-схема физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии — структурирования

Библиографический список

- 1. Разработка и исследование термокоррозионноэрозионностойких огнеупорных материалов-изделий для металлургических процессов черных и цветных металлов : отчет о НИР (годовой) / БНТУ ; рук. Пантелеенко Ф. И.; отв. исполн. : Шмурадко В. Т. [и др.] — Минск, 2024. — 41 с.
- 2. **Shmuradko, V. T.** Physicochemical processes in wear-resistant corundum ceramic materials science and technology: nozzles for underground soil tunnelling rimmers / V. T. Shmuradko, F. I. Panteleenko, O. P. Reut [et al.] // Refract. Ind. Ceram. 2016. Vol. 57, № 4. P. 378–383. https://doi.org/10.1007/s11148-016-9988-4.

Шмурадко, В. Т. Физико-химические процессы в материаловедении и технологиях износостойкой корундовой керамики: дюзы для риммеров подземной проходки грунтов / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, Н. А. Руденская // Новые огнеупоры. — 2016. — \mathbb{N} 7. — С. 54–60.

как алюмосиликатных спецтиглей, так и периклазошпинельных и форстеритсодержащих материалов-технологий-изделий (шерберов и купелей) из магнезитопериклазового минерального сырья — для завершающего технологического этапа извлечения драгметаллов из техногенных шламов.

Исследования проводили в рамках гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2025 год.

Исследования проводились в рамках НИР (задание 2.14 от 03.01.2024 г. ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», подпрограмма «Металлургия») и при поддержке гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2025 год (№15рп от 27 января 2025 г.).

- 3. Шмурадко, В. Т. Изделия из керамоогнеупорных материалов для металлургических процессов / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Металлургия машиностроения. 2019. № 2. С. 24-27.
- 4. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. 3-е изд., перераб. М. : Металлургия, 1978. 376 с.
- 5. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. М. : Металлургия, 1985.-480 с.

Получено 08.05.25 © Ф.И.Пантелеенко, Н.А.Шмурадко, Жэн Пенчен, А.Ф.Пантелеенко, Е.Ф.Пантелеенко, В.Т.Шмурадко, В.А.Кусяк, Р.Ю.Попов, 2025 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ







Metal & Steel / METEC 2025 — 14-я международная выставка металлургии и металлообработки

> 7–9 сентября 2025 г. Египет, Каир

Under the auspices of





https://www.metalsteelegy.com/