

На правах рукописи



Сычев Сергей Николаевич

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ
КИАНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА
В ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНАХ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: **Кашеев Иван Дмитриевич**, доктор технических наук, профессор, Заслуженный работник высшей школы РФ.

Официальные оппоненты: **Перепелицын Владимир Алексеевич**, доктор геолого-минералогических наук, профессор, ОАО «ВостИО»/ главный научный сотрудник петрографической лаборатории;

Узберг Лариса Викторовна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией испытаний и исследований огнеупорных и теплоизоляционных материалов/ ОАО «ВНИИМТ».

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова», г. Белгород.

Защита состоится 02 апреля 2012 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал ученого совета (И-420).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Сведения о защите и автореферат диссертации размещены на официальном сайте ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» www.ustu.ru и на официальном сайте ВАК Министерства образования и науки РФ www.vak.ed.gov.ru.

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ученому секретарю университета.

Автореферат разослан: «__» февраля 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.285.09, д.х.н., профессор



Ямщиков Леонид Федорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Опыт применения минералов группы силлиманита (кианита, силлиманита, андалузита) в производстве огнеупоров известен в нашей стране с 30-х годов XX века. Основная сложность во внедрении минералов силлиманитовой группы в огнеупорной промышленности состояла в том, что были необходимы значительные затраты на обогащение, а наиболее совершенный способ с точки зрения чистоты получаемого сырья – флотация, давал концентрат, который затем затруднительно было использовать. В настоящее время разработаны новые эффективные способы обогащения, одним из которых является сухой электростатический метод, предложенный специалистами ОАО «Уралмеханобр» (г. Екатеринбург). Наибольшее число исследовательских работ по применению минералов группы силлиманита проведено в 1960-70-х годах, были выпущены опытно-промышленные партии, небольшое количество концентратов использовалось в серийном производстве огнеупоров.

В России ни одно из многочисленных известных месторождений кианита, силлиманита и андалузита не разрабатывается. Причины этому – как экономические, так и научно-технические, связанные с недостаточной изученностью минералов.

Использование в футеровке высокотемпературных агрегатов алюмосиликатных материалов ограничивает значительная огневая усадка составов, которая приводит к нарушению целостности футеровки. Наибольшая усадка в легковесных теплоизоляционных материалах возникает из-за значительной пористости. С целью компенсации усадки, особенно в изделиях с недостаточным содержанием Al_2O_3 , необходимым для протекания реакции вторичного муллитообразования, вводятся минералы группы силлиманита. Кианит в данном случае имеет наибольшее расширение при нагревании по сравнению с силлиманитом и андалузитом, а также наименьшую температуру начала реакции разложения.

Объект исследования – кианитовый концентрат Карабашского месторождения (Челябинская область), полученный методом сухого электростатического обогащения по технологии ОАО «Уралмеханобр» (г. Екатеринбург).

Предмет исследования – физико-химические и технологические процессы, протекающие при термическом разложении кианитового концентрата Карабашского месторождения.

Цель диссертационной работы – исследование процесса термического разложения кианитового концентрата Карабашского месторождения в зависимости от различных факторов и применение его в составе теплоизоляционных огнеупорных бетонов. При этом решались следующие **задачи**:

- исследование фазовых превращений кианитового концентрата от температуры и времени обжига, расчет кинетических параметров реакции его разложения;
- изучение влияния размера зерен кианитового концентрата на параметры его термического разложения;
- исследование влияния оксидов RO , R_2O_3 , RO_2 и примесных минералов на разложение кианитового концентрата при обжиге в окислительной и восстановительной средах;
- разработка составов теплоизоляционных огнеупорных бетонов плотностью 1,0-1,5 г/см³ и температурой эксплуатации до 1450 °С с добавкой кианитового концентрата;
- исследование процессов формирования структуры и свойств теплоизоляционных огнеупорных бетонов с добавкой кианитового концентрата при нагревании.

Научная новизна

1. Определены параметры процесса и предложен механизм термического разложения кианитового концентрата Карабашского месторождения. Установлено, что с уменьшением размера зерен от 0,315 до 0,06 мм температура максимальной скорости фазового перехода кианитового концентрата снижается от 1400 до 1360 °С, и превращение происходит с меньшей скоростью; линейное

расширение пропорционально размеру зерен кианитового концентрата. Величина энергии активации при термическом разложении зависит от размера фракций кианитового концентрата и возрастает от 642 до 1095 кДж/моль при увеличении размера зерна от 0,06-0,08 до 0,2-0,315 мм соответственно. Характер кинетики протекания реакции разложения кианитового концентрата, величины кажущейся энергии активации и зависимость превращения от размера частиц свидетельствуют о том, что реакция протекает с поверхности зерен вглубь и лимитируется релаксацией упругих напряжений кристаллической решетки кианита.

2. Показано, что примесные минералы (змеевик, мусковит, ильменит) и оксиды RO , R_2O_3 , RO_2 ($R^{II} = Ca, Mg$; $R^{III} = Al, Fe, Cr$; $R^{IV} = Ti, Zr$) снижают на 20-40 °С температуру максимальной скорости протекания реакции муллитизации и на 2,1-4,0 % расширение образцов. CaO уменьшает от 3,6 до 0 % количество кристаллизующегося кристобалита, тогда как Fe_2O_3 и Cr_2O_3 – увеличивают до 9,9 и 6,4 % соответственно. CaO , MgO , TiO_2 снижают содержание муллита от 63,5 до 36,1, 56,0, 54,7 % соответственно, тогда как Cr_2O_3 способствует увеличению его до 65,9 %.

3. Впервые установлено снижение содержания кристобалита при разложении кианитового концентрата в восстановительной среде.

Практическая ценность работы. С использованием кианитового концентрата сухого электростатического обогащения разработаны составы теплоизоляционных легковесных огнеупорных бетонов с кажущейся плотностью от 1,0 до 1,5 г/см³. Показано, что введение в шихту до 20 % кианитового концентрата позволяет получать безусадочные составы теплоизоляционных огнеупорных бетонов. Проведены лабораторные и промышленные испытания составов бетонов на ОАО «Динур». Состав бетона защищен патентом РФ №2329998 «Сырьевая смесь для огнеупорного теплоизоляционного бетона».

На защиту выносятся:

1. Физико-химические особенности термического разложения кианитового концентрата Карабашского месторождения, полученного методом сухого электростатического обогащения.

2. Влияние примесных минералов и оксидов RO , R_2O_3 , RO_2 на параметры термического разложения кианитового концентрата в окислительной и восстановительной средах.

3. Технологические разработки по применению кианитового концентрата Карабашского месторождения в составе огнеупорного теплоизоляционного бетона.

Апробация работы. Материалы диссертации представлялись на «Международной конференции огнеупорщиков и металлургов» (Москва, 2006, 2008, 2010 гг.), международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (Харьков, 2006, 2007 гг.), международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2006, 2007 гг.), межрегиональной научно-технической конференции «Физическая химия и химические технологии в металлургии» (Магнитогорск, 2005 г.), научно-практической конференции и выставке студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» (Екатеринбург, 2004-07 гг.), отчетных конференциях молодых ученых ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ» (Екатеринбург, 2005-08 гг.).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 16 работах, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, получен патент РФ.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, научной постановке задач исследования, проведении всего комплекса экспериментов, включая испытание и внедрение технологии теплоизоляционного огнеупорного бетона на ОАО «Динур», обработке и трактовке полученных результатов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, библиографического списка из 81 наименова-

ния и приложения. Работа изложена на 112 страницах, включая 39 рисунков, 24 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена обзору литературы по структуре и свойствам минералов группы силлиманита. Рассмотрено поведение материалов при нагревании, влияние температуры, скорости нагрева, размера зерен, примесей, а также фазообразование, кинетические особенности реакции разложения. Приведены примеры применения минералов группы силлиманита в составах неформованных масс, зависимости показателей свойств от размера и формы зерен, а также особенности материалов некоторых месторождений. На основании анализа результатов исследований, изложенных в научной и технической литературе, обоснованы и сформулированы цель и задачи исследований.

Вторая глава содержит описание основных методов исследований: рентгенофазового анализа, определения термического коэффициента линейного расширения, высокотемпературного линейного расширения, расчета величин кажущейся энергии активации процесса термического разложения кианитового концентрата, а также определения объемного распределения канальных пор по размеру.

Приведены результаты химического (табл. 1), зернового (табл. 2) и фазового анализа кианитового концентрата Карабашского месторождения.

Таблица 1 – Химический состав кианитового концентрата по фракциям

Фракция, мм	Содержание оксидов, мас. %								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк}
1-0	51,05	44,81	1,15	0,30	0,30	0,93	0,24	0,18	1,04
0,5-0,2	52,45	45,54	0,70	0,52	0,42	не опр.	0,25	0,12	не опр.
0,2-0,1	56,30	41,18	1,12	0,75	0,30	не опр.	0,20	0,15	не опр.
менее 0,1	51,60	40,95	2,47	0,90	0,33	не опр.	0,25	0,15	не опр.

Таблица 2 – Гранулометрический состав кианитового концентрата

Фракция, мм	Более	1-	0,5-	0,315-	0,2-	0,1-	0,08-	Менее
-------------	-------	----	------	--------	------	------	-------	-------

	1	0,5	0,315	0,2	0,1	0,08	0,063	0,063
Содержание, мас. %	0,31	2,82	6,26	20,36	48,02	11,03	6,39	4,81

Преобладающими кристаллическими фазами концентрата являются кианит (~83-85 %) и кварц (~15-17 %). В крупных фракциях отмечается наличие мусковита, серпентина, биотита, гидрогетита и незначительного количества магнетита.

Основными компонентами теплоизоляционного огнеупорного бетона, в составе которого кианитовый концентрат использован в качестве расширяющей добавки, являются обожженный боксит марки *Rota HD* (Китай) и алюмосиликатные микросферы Рефтинской ГРЭС (Свердловская область). Химический состав боксита приведен в табл. 3, химический и гранулометрический составы микросфер – в табл. 4 и 5.

Таблица 3 – Химический состав обожженного боксита марки *Rota HD*

Наименование компонента	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O	CaO+MgO	Δm _{прк}
Содержание, мас. %	88,13	5,01	1,50	4,51	0,25	0,50	0,10

Таблица 4 – Химический состав алюмосиликатных микросфер

Наименование компонента	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк}
Содержание, мас. %	36,03	58,38	1,57	1,22	0,30	0,45	1,90	0,16

Таблица 5 – Гранулометрический состав алюмосиликатных микросфер

Фракция, мм	Более 0,315	0,315-0,2	0,2-0,1	0,1-0,08	Менее 0,08
Содержание, мас. %	1,30	23,06	59,16	10,63	5,85

В **третьей главе** приведены результаты исследования процесса термического разложения кианитового концентрата Карабашского месторождения. Первые признаки образования муллита отмечаются при 1300 °С. Кривая «содержание муллита – температура» имеет экспоненциальный характер в начальной стадии, и превращение практически завершается при 1400 °С (рис. 1, а). В изотермических условиях превращение замедляется со временем, и закономерность имеет логарифмический характер (рис. 1, б).

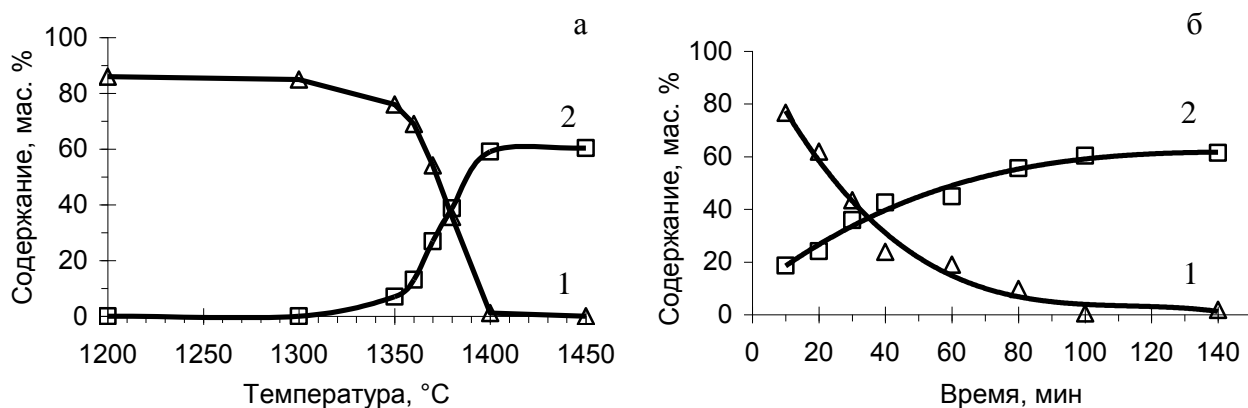


Рис. 1 – Зависимость содержания кианита и муллита от температуры (а) и времени при температуре 1350 °С (б): 1 – кианит, 2 – муллит

С уменьшением размера зерен от 0,315 до 0,06 мм фазовый переход кианитового концентрата происходит при более низкой температуре и с меньшей скоростью (рис. 2). С уменьшением размера зерен закономерно увеличивается отношение поверхности частиц к объему. При этом суммарная доля разложившегося кианита при начальных температурах будет больше и проявляется при меньших температурах. Чем больше геометрические размеры зерна, тем меньше возможностей для релаксации упругих напряжений кристаллической решетки при превращении кианита. Поэтому происходят разрывы зерен с образованием трещин, которые вызывают дополнительное линейное расширение образца.

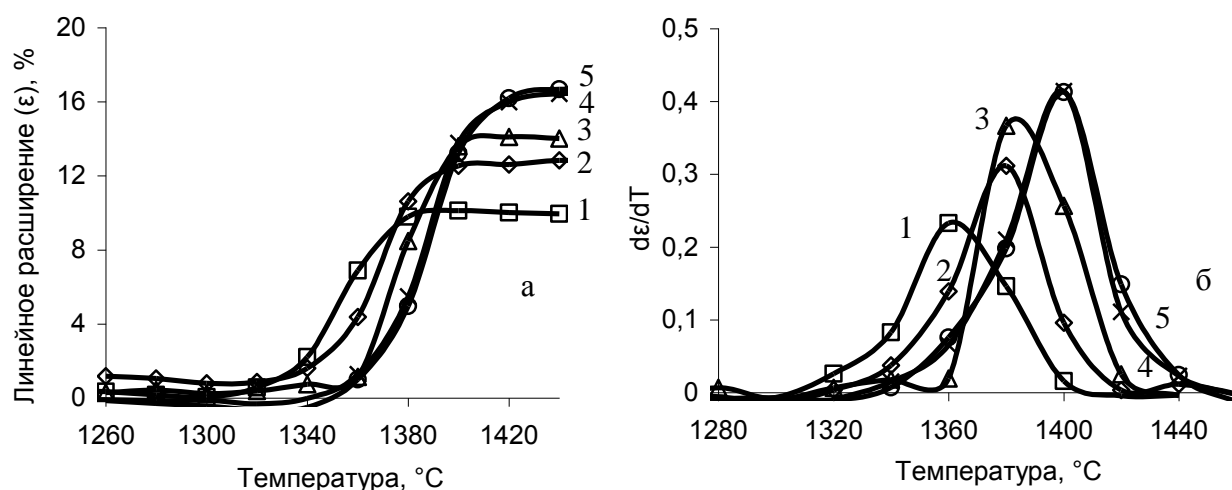


Рис. 2 – Линейное расширение (а) и дифференциальные кривые расширения (б) кианитового концентрата фракций, мм: 1 – 0,06-0,08; 2 – 0,08-0,1; 3 – 0,1-0,16; 4 – 0,16-0,2; 5 – 0,2-0,315

По уравнению Яндера в предположении, что реакция термического разложения кианита протекает в диффузионной области, вычислены кажущиеся энергии активации по кривым расширения (табл. 6). Энергии активации превращения имеют значительные величины, почти на порядок превышающие значения, определяемые при спекании оксидных материалов. Это связано с тем, что значительная часть энергии тратится на упругую деформацию кристаллической решетки. Значения кажущихся энергий активации, рассчитанные при одной и той же температуре, возрастают от 642 до 1095 кДж/моль при увеличении размера фракции от 0,06-0,08 до 0,2-0,315 мм соответственно, что согласуется с ростом температуры превращения из-за увеличения размера зерен кианитового концентрата.

Таблица 6 – Результаты расчета кажущейся энергии активации процесса разложения кианитового концентрата

Фракция, мм	Константа скорости, $\times 10^5$, при температуре, °C							Энергия активации, кДж/моль
	1260	1280	1300	1320	1340	1360	1380	
0,06-0,08	50	238	645	1000	1585	—	—	642
0,08-0,10	65	88	246	708	1425	2040	—	983
0,10-0,16	—	33	138	222	983	1925	2533	1063
0,16-0,20	—	51	111	250	800	1722	2625	1008
0,20-0,315	—	—	67	188	883	1440	—	1095

Превращение кианита в муллит и кремнеземистое стекло идет с поверхности зерен кианита и сопровождается разрыхлением и увеличением объема. Основным лимитирующим фактором реакции является релаксация упругих напряжений кристаллической решетки. При этом легче всего будут расширяться те участки кристалла, которые менее всего ограничены в пространстве, то есть внешние поверхности, ребра и углы. Замедление реакции во времени при постоянной температуре происходит по мере продвижения процесса вглубь, где релаксация упругих напряжений затруднена. С ростом температуры скорость превращения увеличивается.

Введение в кианитовый концентрат природных сопутствующих примесных минералов (змеевик, мусковит, ильменит) приводит к снижению на 20-40 °C температуры максимальной скорости протекания реакции муллитиза-

ции, в то время как добавка альбита не влияет на данный параметр. Перечисленные минералы снижают на 2,1-4,0 % расширение образцов при нагревании вследствие появления жидкой фазы.

Оксиды магния и кальция вызывают снижение количества кристаллизующегося крестобалита (рис. 3, а), тогда как оксиды железа (III) и хрома (III) – увеличение. Оксиды магния, кальция, титана (IV) снижают количество муллита из-за связывания части Al_2O_3 в другие соединения (рис. 3, б), в то время как Cr_2O_3 наоборот увеличивает из-за вхождения Cr^{3+} в решетку муллита. Температура максимальной скорости реакции разложения кианитового концентрата снижается на 20 °C в присутствии Fe_2O_3 , а добавки Cr_2O_3 и ZrO_2 на 20 °C увеличивают указанную температуру. В условиях дефицита кислорода (восстановительная среда) кристаллизуется меньшее количество крестобалита, и на 2,0 % увеличивается значение линейного роста образцов.

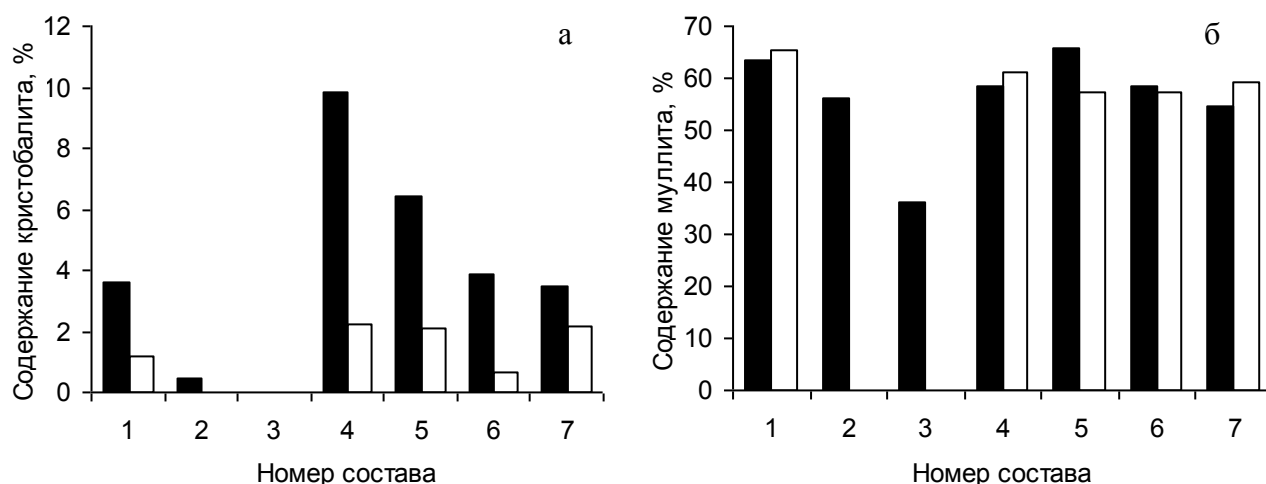


Рис. 3 – Содержание крестобалита (а) и муллита (б) в образцах кианитового концентрата, обожженных при 1400 °C с выдержкой 4 ч в окислительной (■) и восстановительной (□) среде без добавок (1) и с 5 % добавок MgO (2), CaO (3), Fe_2O_3 (4), Cr_2O_3 (5), ZrO_2 (6), TiO_2 (7)

При термическом разложении кианитового концентрата кремнеземистое стекло кристаллизуется в крестобалит только при пониженных температурах. Обжиг образца в течение 8 ч при 1150 °C из предварительно обожженного при 1400 °C (выдержка 2 ч) кианитового концентрата приводит к появлению крестобалита в количестве ~3 %. Последующая обработка того же образца при 1400 °C (выдержка 8 ч) с закалкой для устранения кристаллизации при естест-

венном охлаждении вызывает исчезновение кристобалита, что объясняется переходом последнего в стеклофазу.

ИК-спектроскопия, начиная с температуры 1370 °С, фиксирует сглаживание, увеличение диффузности линий и перераспределение максимумов поглощения, связанных с перестройкой кристаллической структуры при переходе кианита в муллит: изменением длин связей, исчезновением цепочек октаэдров $[-\text{AlO}_6-]$ (500-680 и 930-940 см^{-1}) и появлением группировок $[-\text{AlO}_4-]$ (690-700 см^{-1}), которые отсутствуют в кианите (рис. 4).

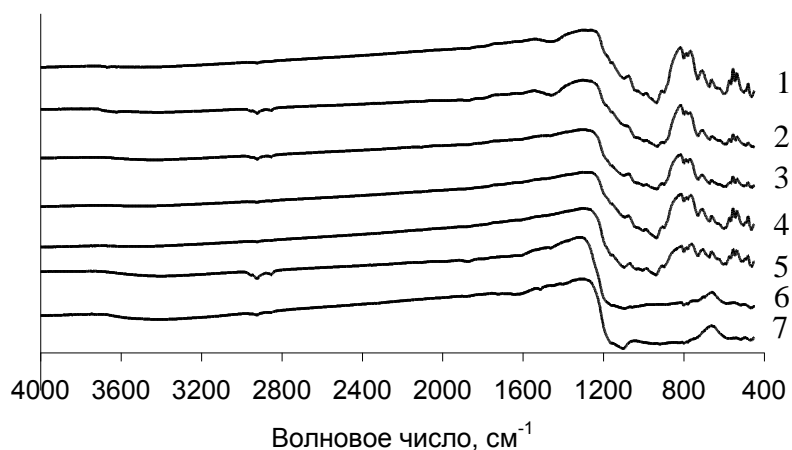


Рис. 4 – Инфракрасные спектры: 1 – кианит (кристаллы); 2 – кианитовый концентрат до обжига; 3 – то же после обжига при 1200 °С; 4 – 1300 °С; 5 – 1370 °С; 6 – 1400 °С; 7 – плавленный муллит

В интервале температур 20-700 °С термический коэффициент линейного расширения составляет для исходного и обожженного образца $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ соответственно. Величина последнего коэффициента соответствует таковой для муллита.

Петрографическими исследованиями установлено, что распад кианита начинается с краев зерен, а также с зон концентрации примесей (рис. 5).

В четвертой главе изучено влияние кианитового концентрата и состава матричной части бетона на физико-механические свойства теплоизоляционных огнеупорных бетонов, которые были разработаны автором в более ранних работах. Введение концентрата в шихту увеличивает на 3-5 % водопотребность бетонной смеси, что в свою очередь снижает на 8,0-14,7 Н/мм^2 прочность образцов при сжатии (рис. 6). С повышением содержания концентрата до 20 %,

как и с увеличением размера фракции от менее 0,1 мм до 0,5-0,2 мм, линейное расширение образцов после обжига при 1400 °С возрастает до 2,2 % (рис. 6, а), повышается открытая пористость от 55,3 % (без добавки концентрата) до 64,8 % (рис. 6, б), снижаются кажущаяся плотность от 1,24 до 1,04 г/см³ (рис. 6, в) и предел прочности при сжатии от 26,1 до 11,4 Н/мм² (рис. 6, г).



Рис. 5 – Микроструктура частично разложившегося зерна кианита. Свет отраженный. Травление HF. $\times 500$: 1 – остаточный кианит; 2 – переходная фаза; 3 – муллит, 4 – стеклофаза, обогащенная кремнеземом

Введение в состав матричной фазы бетона ультрадисперсных порошков микрокремнезема, реактивного глинозема и пыли печей кальцинации глинозема повышает на 0,5-1,3 Н/мм² предел прочности образцов при сжатии после термообработки на 400 °С. Использование микрокремнезема дает небольшой рост образцов (до 0,3 %) после обжига при 1400 °С, а введение реактивного глинозема и пыли печей кальцинации глинозема приводит к усадке на 0,3-1,2 %. Использование белого электрокорунда в матрице вместо боксита вызывает усадку образцов до 1,0 % после обжига при 1400 °С с выдержкой 2 ч, однако детальное исследование линейного расширения образцов матричной части бетона при непрерывном нагреве до 1500 °С показывает, что небольшая усадка при увеличении температуры компенсируется расширением при вторичной муллитизации в матрице. За счет введения электрокорунда на 60 °С повышается температура 0,6 %-ной деформации бетона и на 50 °С – 4 %-ной деформации.

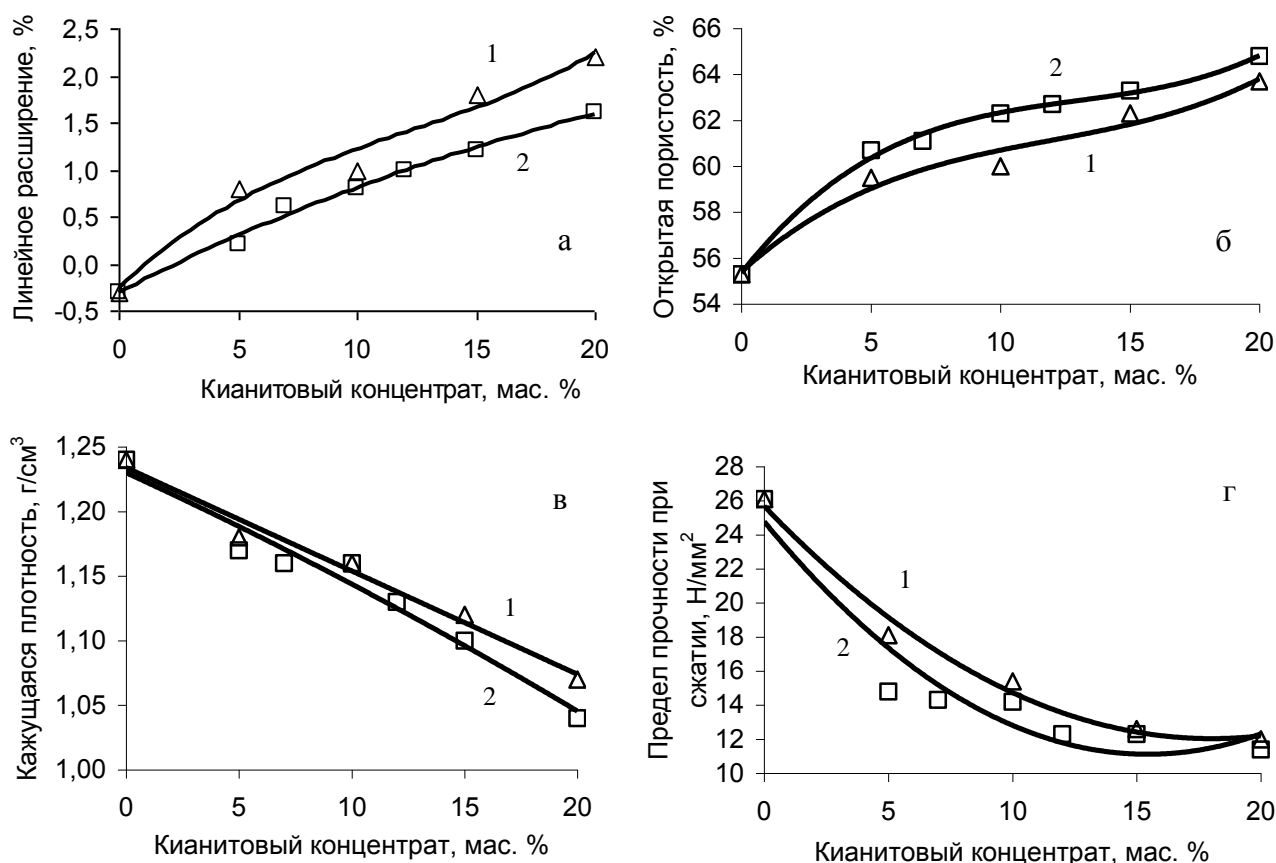


Рис. 6 – Влияние содержания кианитового концентрата фракций 0,5-0,2 мм (1) и менее 0,1 мм (2) на линейные изменения (а), открытую пористость (б), кажущуюся плотность (в), и предел прочности при сжатии (г) образцов

В пятой главе приведены физико-химические и термомеханические свойства составов теплоизоляционных огнеупорных бетонов плотностью 1,5, 1,3, 1,0, 0,8 г/см³ (табл. 7). Наибольшие изменения физико-механических свойств легковесных огнеупорных бетонов начинают происходить после обжига при температуре выше 1100 °С: значительно увеличивается открытая пористость (от 33,7 до 60,5 %), прочность при сжатии (от 13,6 до 26,8 Н/мм²), в интервале 1100-1200 °С наблюдается линейная усадка (до 0,3 %). Добавка кианитового концентрата, компенсирующая усадку при высоких температурах, снижает основные физико-механические свойства бетона из-за увеличения водопотребности смеси, поэтому в составы бетона кажущейся плотностью менее 1,0 г/см³ вводить кианитовый концентрат нецелесообразно. Температура их применения не превышает 1250-1280 °С из-за значительной (более 1 %) линейной усадки.

Таблица 7 – Составы и свойства теплоизоляционных огнеупорных бетонов

Наименование показателя	Значение				
Состав бетона, мас. %					
Номер состава	1	2	3	4	5
Кианитовый концентрат фракции 0,5-0,2 мм	7	7	12	-	-
Боксит <i>Rota HD</i> фракции 3-1 мм	15	-	-	-	-
Алюмосиликатные микросферы	18	25	35	35	48
Боксит <i>Rota HD</i> фракции менее 0,063 мм	47	55	37	52	37
Микрокремнезем <i>971 D</i>	3	3	4	3	-
Высокоглиноземистый цемент <i>СА-270</i>	10	10	12	10	15
Суперпластификатор <i>FS-20</i> (сверх 100 %)	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
Суперпластификатор <i>FW-10</i> (сверх 100 %)	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
Водозатворение (сверх 100 %)	16,5	20	27	23	32
Свойства*					
Линейные изменения (рост +, усадка -), %					
1100 °С	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1250 °С	-	-	-0,3	-0,6	-0,8
1400 °С	-0,2	+0,3	-0,4	-1,2	-2,5
Открытая пористость, %					
400 °С	23,3	25,7	32,1	32,3	31,8
800 °С	24,5	29,0	32,1	32,9	32,8
1100 °С	26,5	33,7	35,2	34,4	40,3
1250 °С	-	-	51,2	50,3	61,1
1400 °С	46,5	60,5	59,2	57,1	57,3
Кажущаяся плотность, г/см ³					
400 °С	1,49	1,31	1,01	0,99	0,82
800 °С	1,47	1,29	0,99	0,98	0,81
1100 °С	1,46	1,29	0,99	0,97	0,78
1250 °С	-	-	1,02	1,03	0,81
1400 °С	1,48	1,27	1,04	1,09	0,97
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²					
400 °С	9,2	7,5	1,2	2,1	1,2
800 °С	11,2	9,6	1,5	2,4	1,2
1100 °С	13,9	13,6	2,3	3,0	1,5
1250 °С	-	-	11,3	18,5	8,2
1400 °С	27,9	26,8	12,5	24,8	17,4
Температура, соответствующая проценту деформации под нагрузкой 0,15 Н/мм ² , °С					
0,6 %	1380	1360	1280	1260	1240**
4 %	1420	1430	1340	1310	1280**

* Приведены значения для образцов, обожженных при указанных температурах; выдержка при конечной температуре обжига составляла 2 ч

** Деформация под нагрузкой 0,10 Н/мм²

Установлено, что резкое увеличение открытой пористости ($\Pi_{\text{отк}}$) легковесных бетонов при обжиге свыше $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит за счет снижения закрытой пористости при практически неизменной истинной и кажущейся плотности вследствие расплавления оболочек микросфер при нагреве. В интервале температур $1100\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается перераспределение канальных пор ($\Pi_{\text{кан}}$) по размеру в сторону укрупнения (рис. 7). С увеличением температуры обжига возрастает теплопроводность (рис. 8), снижается термостойкость. Образцы, обожженные при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержали более 30 теплосмен ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$ – воздух), после обжига при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ – только 20 теплосмен.

Увеличение теплопроводности с повышением температуры обжига происходит вследствие изменения структуры, размера пор, характера пористости и увеличения вклада конвекции в теплопроводность. К тому же при высокой температуре (свыше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) бетоны с крупными порами более теплопроводны, чем изделия с мелкими порами при одинаковой общей пористости.

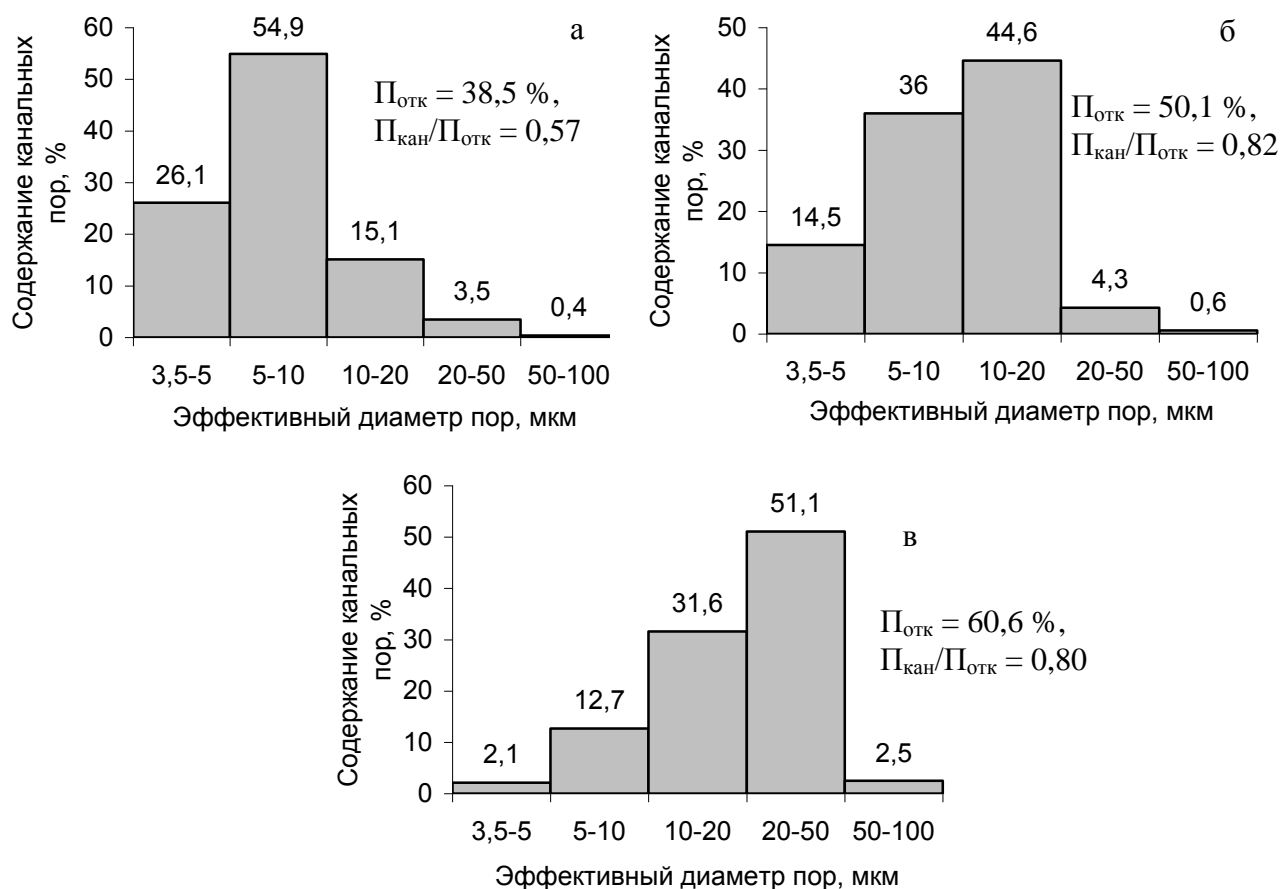


Рис. 7 – Распределение канальных пор по размеру в бетоне с кажущейся плотностью $1,3\text{ г/см}^3$, обожженном при температуре, $^{\circ}\text{C}$: а – 1200, б – 1300; в – 1400

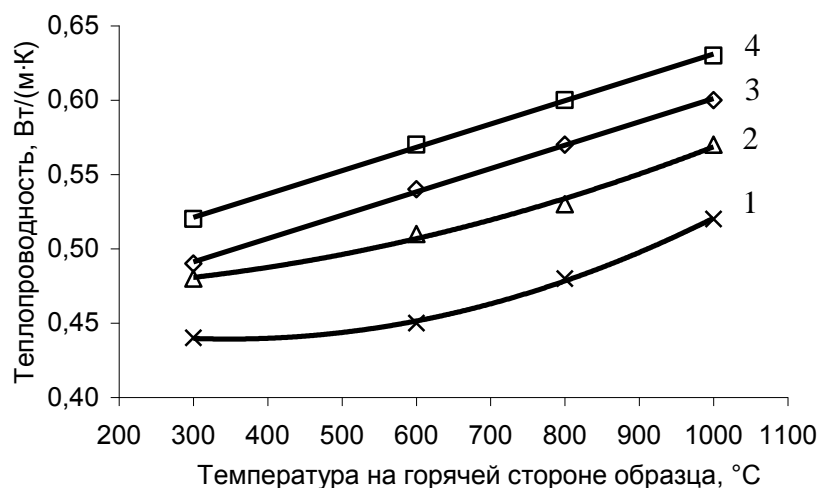


Рис. 8 – Зависимость теплопроводности от температуры на горячей стороне образца бетона с кажущейся плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$, предварительно обожженного при температуре, °C: 1- 1100, 2 – 1200, 3 – 1300, 4 – 1400

Большая термостойкость образцов, обожженных при меньшей температуре, обусловлена присутствием в матрице бетона микротрещин, которые возникают при дегидратации цементного камня и гасят термические напряжения. После обжига при 1400 °C матрица бетона превращается в спеченный каркас, состоящий из стекла и микрокристаллов муллита и корунда, которые уже не противостоят возникающим напряжениям.

Разработанные составы теплоизоляционных огнеупорных бетонов (табл. 8) различной кажущейся плотности внедрены в производственных условиях на ОАО «Динур».

Таблица 8 – Составы теплоизоляционных огнеупорных бетонов

Наименование компонента	Содержание в шихте, мас. %				
Номер состава	1	2	3	4	5
Алюмосиликатные микросферы	12	12	18	25	35
Боксит фракции 1-3 мм	28	28	25	-	-
Боксит фракции 0-1 мм	10	10	10	-	10
Боксит фракции менее 0,063 мм	28	28*	25	48	25
Высокоглиноземистый цемент СА-270	10	10	10	10	10
Микрокремнезем	5	5	5	5	5
Кианитовый концентрат	7	7	7	12	15
Триполифосфат натрия (сверх 100 %)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Лимонная кислота (сверх 100 %)	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Водозатворение (сверх 100 %)	10	9	14	18	25

* Электрокорунд фракции менее 0,063 мм.

Таблица 9 – Свойства теплоизоляционных огнеупорных бетонов

Наименование показателя	Значение				
Номер состава	1	2	3	4	5
Кажущаяся плотность после обжига при 1400 °С (выдержка 3 ч), г/см ³	1,80	1,81	1,48	1,29	1,00
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , обожженного с выдержкой 3 ч при температурах, °С:					
400	49,1	-	9,8	5,9	4,7
1000	54,2	-	24,9	15,7	8,0
1400	85,0	50,1	30,1	35,2	22,3
Линейные изменения после обжига при 1400 °С, %, не более	-0,5	+0,5	-0,1	-0,4	-0,3
Дополнительные линейные изменения при 1400 °С, %	+0,5	0,0	-0,2	+0,2	-0,5
Теплопроводность при средней температуре образца 350±25 °С, Вт/(м·К)	0,90	1,00	0,70	0,60	0,40
Химический состав, мас. %:					
Al ₂ O ₃	73	78	73	60	56
SiO ₂	18	14	18	33	37
CaO	3,0	3,2	3,0	3,2	3,5
Fe ₂ O ₃	1,0	0,6	1,0	1,1	1,0
Na ₂ O+K ₂ O	1,0	0,35	0,3	0,6	0,7
Фазовый состав кристаллической части, мас. %:					
корунд	53	67	50	50	29
муллит	26	23	37	38	61
анортит	14	10	9	7	6
тиалит	7	-	5	5	4

Бетон состава 1 (табл. 9) внедрен на ОАО «Динур» для футеровки воронки и корпуса камеры дожигания пиролизных летучих цеха корундографитовых изделий взамен шамотного кирпича. При заливке с применением глубинного вибратора отмечалась хорошая укладываемость бетонной смеси, а в процессе эксплуатации огнеупорного бетона (температура на горячей поверхности 1250-1350 °С) – снижение температуры внешних стенок топки по сравнению с шамотной футеровкой от 80 до 50-60 °С.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс термического разложения кианитового концентрата Карабашского месторождения (Челябинская область). Показано, что появление муллита в кианитовом концентрате отмечается при 1300 °С, реакция практически завершается при температуре 1400 °С. В изотермических условиях превращение замедляется со временем. С уменьшением размера зерен от 0,315 до 0,06 мм температура максимальной скорости фазового перехода кианита уменьшается от 1400 до 1360 °С, превращение происходит с меньшей скоростью, а линейное расширение пропорционально размеру зерен кианитового концентрата.

2. Величина кажущейся энергии активации термического разложения кианитового концентрата возрастает от 642 до 1095 кДж/моль при увеличении размера фракции от 0,06-0,08 до 0,2-0,315 мм соответственно. Характер кинетики протекания реакции разложения концентрата, величины кажущейся энергии активации превращения, зависимость параметров процесса от величины фракции свидетельствуют о том, что реакция протекает с поверхности вглубь зерен кианита и лимитируется релаксацией упругих напряжений кристаллической решетки. Петрографическими исследованиями отмечено начало распада кианита с периферии зерен и участков с повышенной концентрацией примесей.

3. Введение в шихту кианитового концентрата природных примесных минералов (змеевик, мусковит, ильменит) снижает на 20-40 °С температуры максимальной скорости протекания реакции муллитизации, в то время как добавка альбита не влияет на данный параметр. Указанные минералы снижают на 2,1-4,0 % расширение образцов из-за появления жидкой фазы. СаО снижает количество кристаллизующегося кристобалита от 3,6 до 0 %, а Fe₂O₃ и Cr₂O₃ – увеличивают до 9,9 и 6,4 % соответственно. СаО, MgO, TiO₂ снижают количество муллита от 63,5 % до 36,1, 56,0, 54,7 % соответственно вследствие связывания части Al₂O₃ в другие соединения, в то время как Cr₂O₃ способствует увеличению до 65,9 % из-за вхождения Cr³⁺ в решетку муллита. Температура максимальной скорости реакции разложения кианитового концентрата снижается на

20 °С в присутствии Fe_2O_3 , а добавки Cr_2O_3 и ZrO_2 на 20 °С увеличивают указанную температуру. Содержание кристобалита уменьшается от 3,6 до 1,2 % при термическом разложении кианитового концентрата в условиях дефицита кислорода.

4. Установлено, что после разложения кианитового концентрата кремнеземистое стекло кристаллизуется в кристобалит только при пониженных температурах (1150 °С). При температуре 1370 °С и выше происходит сглаживание, увеличение диффузности линий инфракрасного спектра, перераспределение максимумов поглощения, связанных с перестройкой кристаллической структуры при переходе кианита в муллит вследствие изменения длин связей, исчезновения цепочек октаэдров $[\text{-AlO}_6\text{-}]$ и появления группировок $[\text{-AlO}_4\text{-}]$, которые отсутствуют в кианите. Величины ТКЛР кианитового концентрата до и после обжига составляют $9,5 \cdot 10^{-6}$ и $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

5. С использованием кианитового концентрата разработаны составы теплоизоляционных легковесных огнеупорных бетонов кажущейся плотностью от 1,0 до 1,5 г/см³, которые защищены патентом РФ № 2329998 «Сырьевая смесь для огнеупорного теплоизоляционного бетона».

6. Введение в состав матричной фазы ультрадисперсных порошков микрокремнезема, реактивного глинозема и пыли печей кальцинации глинозема повышает на 0,5-1,3 Н/мм² предел прочности бетона при сжатии после термообработки на 400 °С. Использование микрокремнезема незначительно повышает линейное расширение образцов бетона (до 0,3 %) после обжига при 1400 °С, а введение реактивного глинозема и пыли печей кальцинации глинозема приводит к их усадке на 0,3-1,2 %. Использование белого электрокорунда в матрице вместо боксита приводит к усадке бетона до 1,0 % после обжига при 1400 °С с выдержкой 2 ч, однако детальное исследование линейного расширения образцов матричной части бетона при непрерывном нагреве до 1500 °С показывает, что небольшая усадка при увеличении температуры компенсируется последующим расширением при вторичной муллитизации в матрице. Введение элек-

трокорунда повышает температуру 0,6 %-ной деформации бетона на 60 °С и 4 %-ной деформации – на 50 °С.

7. Наибольшие изменения физико-механических свойств легковесных огнеупорных бетонов плотностью 1,5, 1,3, 1,0 г/см³ происходят при нагреве выше 1100 °С: открытая пористость возрастает от 33,7 до 60,5 %, предел прочности на сжатие повышается от 13,6 до 26,8 Н/мм². Установлено, что значительное увеличение открытой пористости легковесных бетонов при обжиге свыше 1100 °С происходит за счет расплавления микросфер, при этом снижается закрытая пористость. В интервале температур 1200-1400 °С в бетоне наблюдается перераспределение канальных пор по размеру в сторону укрупнения (54,9 % пор размером 5-10 мкм при 1200 °С и 51,1 % пор размером 20-50 мкм при 1400 °С). С увеличением температуры обжига от 1100 до 1400 °С возрастает теплопроводность от 0,45 до 0,57 Вт/(м·К) (при 600 °С на горячей стороне образца) и снижается термостойкость.

8. Разработанные составы теплоизоляционных огнеупорных бетонов опробованы и внедрены на ОАО «Динур» при модернизации теплового агрегата предприятия.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Кащеев И.Д., **Сычев С.Н.** Кианитовый концентрат Карабашского месторождения // Новые огнеупоры. 2006. № 4. С. 10-11.

2. Кащеев И.Д., Устьянцев В.М., **Сычев С.Н.** Кианитовый концентрат Карабашского месторождения: фазовые превращения при нагревании // Новые огнеупоры. 2007. № 9. С. 24-29.

3. Кащеев И.Д., **Сычев С.Н.** Исследование деформации под нагрузкой теплоизоляционных легковесных огнеупорных бетонов // Новые огнеупоры. 2008. № 3. С. 51.

4. Кашеев И.Д., **Сычев С.Н.**, Дунаева М.Н., Карпец Л.А., Емельянов П.А., Ряхова О.С. Теплоизоляционный легковесный огнеупорный бетон // Новые огнеупоры. 2008. № 4. С. 29-32.

5. Кашеев И.Д., **Сычев С.Н.**, Елизаров А.Ю. Влияние оксидов RO , R_2O_3 , RO_2 и примесных материалов на разложение при нагревании кианита в окислительной и восстановительной средах // Новые огнеупоры. 2011. № 2. С. 18-22.

в других изданиях:

6. **Сычев С.Н.**, Кашеев И.Д., Иванова А.В., Лескина Т.В. Изучение спекания кианитового концентрата Карабашского месторождения // Сборник научных трудов межрегиональной научно-технической конференции «Физическая химия и химические технологии в металлургии». Магнитогорск: МГТУ, 2005. С. 142-145.

7. **Сычев С.Н.**, Кашеев И.Д., Иванова А.В. Применение кианитового концентрата для производства огнеупорных теплоизоляционных изделий // Энерго- и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции и выставки студентов, аспирантов и молодых ученых. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. С. 398-399.

8. Кашеев И.Д., **Сычев С.Н.** Кианит – эффективная расширяющая добавка в высокоглиноземистые массы // Сборник научных трудов международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». Харьков: УкрНИИО им. А.С. Бережного, 2006. С. 12-13.

9. **Сычев С.Н.**, Кашеев И.Д. Исследование процесса муллитизации кианитового концентрата Карабашского месторождения // XII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск: ТПУ, 2006. С. 487-488.

10. **Сычев С.Н.**, Кашеев И.Д., Ряхова О.С. Теплоизоляционные огнеупорные бетоны // Сборник научных трудов международной научно-технической

конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». Харьков: Каравелла, 2007. С. 35-36.

11. **Сычев С.Н.**, Кашеев И.Д. К вопросу о термическом разложении кьянита // XIII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск: ТПУ, 2007. С. 217-219.

12. Kashcheev I.D., Ust'Yantsev V.M., **Sychev S.N.** Kyanite concentrate of the Karabash deposit: Phase transformations during heating // Refractories and Industrial Ceramics. July, 2007. Vol. 48. N. 4. P. 250-254.

13. Бренчукова М.А., **Сычев С.Н.** Разработка составов теплоизоляционных огнеупорных бетонов // Энерго- и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции и выставки студентов, аспирантов и молодых ученых. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. С. 256-257.

14. Хужина А.Р., **Сычев С.Н.** Изучение термомеханических свойств теплоизоляционных огнеупорных бетонов // Энерго- и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции и выставки студентов, аспирантов и молодых ученых. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. С. 313-315.

15. Kashcheev I.D., **Sychev S.N.**, Dunaeva M.N., Karpets L.A., Emel'yanov P.A., Ryakhova O.S. A light refractory concrete for thermal insulation // Refractories and Industrial Ceramics. 2008. Vol. 49. N. 2. P. 131-134.

16. Kashcheev I.D., **Sychev S.N.**, Elizarov A.Yu. Effect of oxides RO, R_2O_3 , RO_2 and impurity materials on decomposition during heating of kyanite in oxidizing and reducing atmospheres // Refractories and Industrial Ceramics. 2011. Vol. 52, N. 1. P. 44-47.

17. Патент РФ № 2329998, Российская Федерация, МПК C04B 38/08. Сырьевая смесь для огнеупорного теплоизоляционного бетона / **С.Н. Сычев**,

И.Д. Кашеев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, заявл. 29.11.2006; опубл. 27.07.2008, Бюл. № 21.

Подписано в печать	Плоская печать	Формат 60 x 84 1/16
Заказ	Бумага писчая	Тираж 100

Ризография НИЧ ФГАОУ ВПО УРФУ
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19