

Логвинков С. М.¹, докт. техн. наук, с.н.с.; **Борисенко О. Н.¹**, канд. техн. наук, доц.;
Остапенко И. А.², канд. техн. наук; **Ивашура А. А.¹**, канд. с.-х. наук, доц.;
Цапко Н. С.³, канд. техн. наук, доц.; **Шабанова Г. Н.⁴**, докт. техн. наук, проф.;
Шумейко В. Н.⁴, канд. техн. наук

¹Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця,
г. Харьков, Украина

²ООО «Дружковский огнеупорный завод», г. Дружковка, Украина

³Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем, г. Харьков,
Украина

⁴Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ – СТИМУЛ ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛЬНЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ ПЕЧЕЙ

Оксид магния (периклаз) является основой получения материалов высшей огнеупорности (температура плавления – 2825 °С). Такие огнеупоры безальтернативны при производстве стали в традиционных агрегатах и обеспечивают внедрение прогрессивных технологических приемов, в т.ч. вакуумирования и газокислородного рафинирования стали во внепечных агрегатах непрерывного действия. Именно эта причина обуславливает необходимость их производства в Украине, даже в условиях отсутствия собственных сырьевых природных ресурсов (месторождения магнезита – отсутствуют, а технологии на основе бишофита или морской воды – не освоены). Работая на импортном периклазе (Китай, Турция, Россия), в т.ч. спеченном магнезите и электро плавленом, заводы Украины были вынуждены использовать его для производства изделий наиболее ответственного назначения, с высокой добавленной стоимостью. Однако, чистые периклазовые огнеупоры имеют ограниченное применение и в силу своей низкой термостойкости, характеризующей способность выдерживать резкие переходы температур без разрушения материала. Причины низкой термостойкости периклазовых огнеупоров и способы ее повышения исследовались материаловедцами давно, в соответствии с результатами которых была сформулирована техническая модель: «Наиболее радикальным способом повышения термостойкости магнезита является введение в состав шихты таких добавок, которые в результате обжига образуют с окисью магния связку с коэффициентом расширения, близким к периклазу, которая обладает достаточной эластичностью при резких колебаниях температур». Такими свойствами обладает связка из шпинельных минералов, известная сравнительно давно (1911 г.), но получившая практическое использование лишь с 1935 г. Физико-химические основы производства изделий на шпинельной связке обстоятельно изложены у А.С. Бережного.

Шпинелями называют оксидные соединения, как и периклаз, имеющие элементарную кристаллическую ячейку кубического типа, отвечающих формуле $Me_nMe'_{3-n}O_4$, где Me и Me' – химические элементы со степенью окисления +2 и +3, соответственно. Для производства периклазошпинельных огнеупоров широкое распространение получил и хромистый железняк (оба названия относят непосредственно как к соединению $FeCr_2O_4$, так и к минеральному сырью с содержанием ~ 30 – 50 % Cr_2O_3) из-за наличия значительных по запасам природных месторождений (Турция, ЮАР, Австрия, Россия). С развитием технологии получения алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) не только методом спекания, а и электроплавкой, – интенсифицировалось огнеупорное производство периклазошпинельных материалов с введением в шихту заранее синтезированной шпинели, а не синтезом такой шпинели при обжигу в случае добавления

в шихту Al_2O_3 (в виде глинозема, гидратов алюминия, корунда спеченного и плавленного, бокситов и др.) [2]. Безусловно, что применение природного хромита по сравнению с синтетической алюмомагнезиальной шпинелью, экологически целесообразнее.

Периклазохромитовые огнеупоры в настоящее время широко распространены не только в тепловых агрегатах черной и цветной металлургии, но и в других отраслях промышленности. Лишь в последнее время активно начинается тенденция их замены на мало- или безхромистые виды огнеупоров. Причина заключена в возможности изменения степени окисления хрома с +3 до +6 в условиях восстановительной газовой среды. В периклазохромитовых огнеупорах основная степень окисления хрома +3 и его класс опасности для здоровья человека III (максимальная разовая ПДК в воздухе рабочей зоны 1 мг/м^3 , аллерген). Совершенно иная ситуация для хрома со степенью окисления +6 (при восстановлении Cr_2O_3 до хромового ангидрида CrO_3). Он относится к I классу опасности, самостоятельно является канцерогеном и способствует развитию онкологических заболеваний. ПДК в атмосферном воздухе $0,0015 \text{ мг/м}^3$, ЛД₅₀ определена на крысах (орально) – 80 мг/кг , пород токсичности для человека 5 мг/день , токсичная доза для человека 200 мг , летальная – $3,0 \text{ г}$. Хромовый ангидрид хорошо растворим в воде и в соответствии с тем, что хром является биогенным элементом и входит в состав тканей растений и животных, а также участвует в обменных процессах липидов, белков (в составе трипсина), углеводов, легко усваивается и распространяется.

Отмеченная токсичность Cr^{+6} создает не гипотетическую, а реальную экологическую проблему. В Украине уже была чрезвычайная ситуация, оставшаяся без широкой общественной огласки. В начале 90-х годов прошлого века из-за валютного дефицита сахарные заводы не могли закупить периклазовые огнеупоры, предусмотренные технологической документацией для футеровки производственных шахтных печей, собственных запасов не делалось, т.к. эти огнеупоры всегда были в наличии на металлургических заводах, являющихся основными их потребителями. Однако, металлурги также были ограничены в валютных средствах и не спешили продавать необходимые огнеупоры сторонним организациям. Соответственно, сахарные заводы стали искать замену и быстро распространился «передовой» опыт применения периклазохромитовых огнеупоров, повышенная термостойкость которых позволяла реже выполнять не только текущие, но и капитальные ремонты футеровки печей. Тревожный колокол зазвонил фактически случайно, после того как на одном из заводов проявили инициативу и сделали полномасштабные анализы на содержание различных примесей в сахаре, обнаружив значительное количество Cr^{+6} . Существовавшая в то время отраслевая централизация в управлении заводов позволила в сравнительно сжатые сроки ликвидировать экологическую проблему, но сколько Cr^{+6} поступило в организм каждого из украинцев с таким сахаром – осталось невыясненным.

В настоящее время существует другая экологическая проблема, связанная с возможностью изменения степени окисления хрома в периклазохромитовых огнеупорах. Такие огнеупоры (в т.ч. хромитопериклазового типа, в которых содержание хромита преобладает над содержанием периклаза) традиционно эксплуатировались и еще продолжают службу в футеровке наиболее ответственных зон вращающихся печей обжига портландцементного клинкера. Над решением этой проблемы с конца 90-х годов начали активно работать материаловеды Германии, где для утилизации различного рода отходов начали широко использовать вращающиеся печи цементного производства. Такие отходы содержат значительное количество органических компонентов, что с одной стороны, позволяет экономить топливные ресурсы, а с другой стороны – создает восстановительную газовую среду в высокотемпературных зонах печей. Высокий уровень автоматизации процессов производства и контроля качества цемента на предприятиях Германии позволил установить попадание Cr^{+6} в готовый продукт. Соответственно, через контакт рук и через органы дыхания Cr^{+6} хотя и в малых дозах, но способен проникать в организм рабочих, накапливаться в почках (до 73 % поступившего Cr^{+6}), печени, эндокринных железах, зубах

и других органах. Из-за много тоннажного использования цементов в строительной индустрии эта проблема затрагивает всех, т.к. возникает значительное количество строительной пыли при истирании и естественной эрозии затвердевших растворов, шпаклевок и бетонов. Практика утилизации отходов с высоким содержанием органических веществ (автомобильные шины, синтетический утиль, ильные отложения сточных вод и т.п.) в цементных печах распространена во многих странах и поэтому к решению отмеченной проблемы привлечены специалисты со всего мира (Германия, Россия, Китай), в т.ч. авторы настоящей публикации.

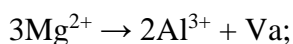
Первые шаги огнеупорщиков решали проблему лишь частично за счет снижения содержания хромита (3 – 6 % Cr_2O_3), но и такие огнеупоры востребованы в странах ближнего зарубежья, где цементные печи не используются для утилизации отходов (Белоруссия, Узбекистан). Попытки заменить хромит на алюмомагнезиальную шпинель показали их хорошие технические характеристики, но такие огнеупоры не смачиваются расплавом цементного клинкера и на футеровке не образуется гарнисаж, защищающий от ударного и истирающего воздействия. Механизм износа таких огнеупоров иной, разрушение происходит с образованием поверхностных сколов, что по мнению специалистов [3 – 7] ведет к быстрому уменьшению толщины футеровки, локальным прогарам вплоть до аварийных остановок. Позитивное влияние на способность огнеупора смачиваться расплавом цементного клинкера оказывает наличие в фазовом состав оксидных соединений, в которых присутствует Fe^{2+} . Поэтому разработаны новые технологии синтеза герценита (FeAl_2O_4) и плеонастовой шпинели ($(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$), введение которых в фазовый состав огнеупора позволяет образовываться обмазке на поверхности футеровки при службе в цементных печах и обеспечивает высокую термостойкость. В наших исследованиях субсолидусного строения системы $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ заложена физико-химическая основа принципиально новой, инновационной технологии формирования фазового состава периклазошпинельных огнеупоров для цементных печей. Базовым принципом является сосуществование определенных комбинаций соединений со шпинельной кристаллической решеткой: ульвошпинель (TiFe_2O_4), квандилит (TiMg_2O_4), алюмомагнезиальная шпинель (MgAl_2O_4) и герценит (FeAl_2O_4). Попутно могут синтезироваться другие заранее заданные фазы, способствующие формированию необходимой микротрещиноватой структуры (полукольцевые микротрещины) для обеспечения высокой термостойкости (ромбоэдрические с кристаллической структурой типа корунда: гейкелит (MgTiO_3), ильменит (FeTiO_3); орторомбические с кристаллической структурой типа псевдобрукита: тиалит (Al_2TiO_5), карроит (MgTi_2O_5), кеннедит (Fe_2TiO_5) и собственно псевдобрукит (FeTi_2O_5).

Существенная наукоемкость разработки инновационной технологии связана с формированием новой концепции обеспечения термостойкости таких огнеупоров, которая предусматривает не только поглощение избытка энергии развивающейся в результате термоудара растущей трещины на препятствиях в виде микротрещин, но и за счет других адаптационных механизмов:

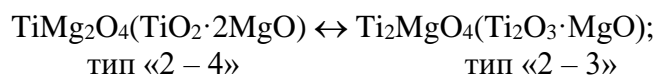
- развития и ветвления при сопряжении твердофазных реакций обмена между оксидными соединениями, в т.ч. с изменением объемов исходных и конечных продуктов взаимодействия;

- образования и фазового распада твердых растворов различных типов: шпинельных, корундоподобных и псевдобрукитовых;

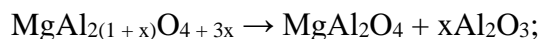
- реализация изо- и гетеровалентного изоморфизма при заселении 2, 3 и 4-х валентных катионных подрешеток твердых растворов, в т.ч. с генерированием катионных вакансий (Va), которые дают дополнительные степени свободы и демпфируют механические напряжения, например:



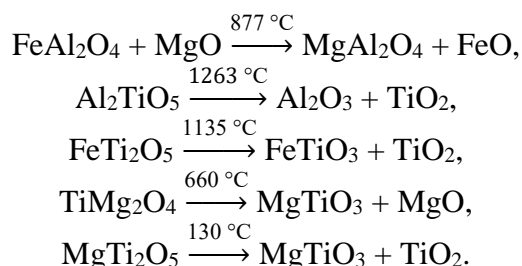
- фазовая инвертируемость шпинельных твердых растворов, в т.ч. даже с изменением типа шпинелей, например, квандилита:



- уменьшение концентрации твердых растворов при охлаждении с выделением индивидуальных оксидов, реакционноспособных в последующем нагреве, например:



- реализация обратимых обменных реакций и реакций диспропорционирования, в частности:



По результатам разработки на ООО «Дружковский огнеупорный завод» выпускаются опытные партии периклазошпинельных огнеупоров для цементных печей с необходимым комплексом физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик.

Литература:

1. Фреберг А.К. Высокоогнеупорные материалы / А.К. Фреберг, С.В. Бабус. – М.-Л.: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1941. – 269 с.
2. Романовский Л.Б. Магнезиальношпинелидные огнеупоры / Л.Б. Романовский. – М.: Металлургия, 1983. – 143 с.
3. Кащеев И.Д. Эксплуатация огнеупоров в футеровке цементных печей / И.Д. Кащеев // Новые огнеупоры. – 2015. – № 9. – С. 25 – 28.
4. Дзюнь-Хун Чэнь. Влияние микроструктуры на образование поврежденного слоя на периклазогерценитовых изделиях // Чэнь Дзюнь-Хун, Янь Мин-Вэй, Лиу Дун-Фан [и др.] // Новые огнеупоры. – 2016. – № 5. – С. 39 – 43.
5. Савченко Ю.И. Магнезиальные огнеупоры для футеровки вращающихся цементных печей / Ю.И. Савченко // Новые огнеупоры. – 2002. – № 4. – С. 41 – 46.
6. Аксельрод Л.М. Разработка новых огнеупорных материалов для вращающихся печей цементной промышленности / Л.М. Аксельрод, О.Н. Пицык И.Г. Марясев [и др.] // Новые огнеупоры. – 2017. – № 1. – С. 10 – 14.
7. Щерба Я. Развитие огнеупорных материалов для зоны спекания вращающихся печей / Я. Щерба, Э. Снежек // Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – С. 20 – 21.