

В. О. Ареф'єв, аспірант, А. М. Іщенко, аспірант

ІННОВАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: периклазошпінельні матеріали, технологія виробництва, фізико-механічні властивості, термостійкість, технологічна схема виробництва.

Вступ

У сучасній цементній промисловості обертові печі залишаються основними агрегатами для отримання клінкеру, при цьому їх вогнетривка футерівка функціонує в надзвичайно складних експлуатаційних умовах [1, 2]. Еволюція вогнетривких матеріалів для таких печей безпосередньо пов'язана зі змінами в галузі, зокрема впровадженням інноваційних технологій, переходом на альтернативні види палива та посиленням екологічних вимог. Саме екологічні обмеження стали визначальним чинником заміни периклазохромітових матеріалів на периклазошпінельні. Попри те, що хромітовмісні вогнетриви характеризувалися високою корозійною стійкістю та здатністю утворювати захисні шари, небезпека утворення токсичного шестивалентного хрому в окисному середовищі за наявності лужних компонентів призвела до відмови від їх застосування.

Футерівка оборотних печей, особливо в зоні максимальних температур, зазнає інтенсивного впливу низки руйнівних факторів. Серед них – високотемпературне навантаження, механічне стирання внаслідок руху клінкеру, хімічна взаємодія з розплавами, а також напруження, пов'язані зі структурними змінами матеріалу. Усі ці чинники доцільно об'єднати у три основні групи: механічні, термічні та хімічні. Відповідно, до сучасних вогнетривів висуваються комплексні вимоги: вони повинні поєднувати високу міцність, термостійкість, стійкість до агресивних середовищ і абразивного зносу, здатність витримувати складні термомеханічні навантаження, формувати захисний шар та відповідати екологічним нормам [3–5].

Ключовим компонентом периклазошпінельних матеріалів є периклаз, який відзначається високою температурою плавлення та стійкістю до дії шлаків і лужних флюсів, хоча його термостійкість є обмеженою. Іншим важливим складником виступає шпінель, що має ізотропну структуру та характеризується значною міцністю, твердістю і здатністю витримувати термічні навантаження [6, 7]. Спочатку використовували алюмомагнезіальну шпінель, однак сьогодні застосовують широкий спектр її різновидів, що дозволяє покращувати експлуатаційні властивості футерівок. Для підвищення стійкості шпінелі до окиснення розплавами клінкеру, а також для інтенсифікації процесів спікання і зміцнення структури матеріалу, до шихти вводять добавки на основі оксидів титану або цирконію [8–10].

Формування таких вогнетривів базується на багатокомпонентній системі $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$, термодинамічні особливості якої ще не повністю з'ясовані. У цій системі можуть існувати різні стабільні фази, зокрема оксидні сполуки та шпінельні структури. Особливу увагу привертають шпінелі як нормального, так і інвертованого типу, які здатні до утворення твердих розчинів і характеризуються внутрішнім перерозподілом катіонів, що істотно впливає на властивості матеріалу.

Однією з найважливіших характеристик вогнетривів є їх здатність до формування захисного шару в процесі експлуатації та витримування багаторазових термічних циклів, тобто прояв термопластичних властивостей. Значну роль у цьому відіграє шпінельна складова, яка взаємодіє з клінкером і сприяє утворенню стабільного захисного покриття. Різниця у коефіцієнтах теплового розширення між периклазом і шпінеллю забезпечує формування мікротріщинної структури, що, у свою чергу, підвищує термостійкість матеріалу. У сучасній практиці використовують різні типи шпінелей та їхні комбінації, що дозволяє адаптувати склад вогнетривів до конкретних умов експлуатації. Наукові дослідження у цьому напрямі тривають і спрямовані на подальше вдосконалення матеріалів.

Мета роботи

Метою даної роботи є розробка інноваційної технології виробництва периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$ із формуванням термопластичної матриці, яка забезпечуватиме підвищену адаптивність матеріалу, збереження його цілісності та надійність функціонування в умовах інтенсивних змін температур і значних температурних градієнтів.

Матеріали та методи досліджень

Для виготовлення периклазошпінельних матеріалів використовували сировину: спечений периклаз марки П-92; шпінель AR 78 (Німеччина); ільменітовий концентрат українського виробництва; кальцинований глинозем СТ 800 FG, спечений глинозем BSA-96, табулярний та реактивний глинозем RG 4000 (Німеччина) і рідкий технічний лігносульфонат марки АП.

Фізико-механічні властивості зразків визначали відповідно до чинних стандартів: відкриту поруватість і уявну щільність – за ДСТУ ISO 5017:2014, межу міцності при стиску – за ДСТУ EN ISO 8895:2018. Термостійкість оцінювали за ГОСТ 7875.2-94, температуру початку деформації під навантаженням – за ДСТУ ISO 1893:2014, а зміну лінійних розмірів (усадку або ріст) – за ДСТУ ISO 2478:2018.

Результати та обговорення

Відповідно до технічних вимог, периклазошпінельні вогнетриви, призначені для футерування обертових цементних печей, повинні характеризуватися такими показниками: межа міцності при стиску не менше 35 МПа; відкрита поруватість формально не регламентується, однак бажано не перевищувати 16 %; вогнетривкість також не має жорсткого нормування, але бажаний рівень становить не менше 1570 °С; термостійкість (кількість циклів 1300 °С – вода) повинна бути не нижчою за 7 циклів; вміст шпінельної фази – не менше 6 мас. %; матеріали мають бути стійкими до хімічної корозії, абразивного зносу та термомеханічних навантажень; повинні забезпечувати формування захисного гарнісажного шару на межі «вогнетрив – цементний клінкер» і відповідати вимогам екологічної безпеки.

На основі проведених досліджень системи $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$ [10–12] розроблено технологічні схеми виробництва периклазошпінельних матеріалів з різними модифікаторами (рис. 1 – використовували модифікатор ПІ та рис. 2 – використовували модифікатор СГІ).

Модифікатор ПІ складається з периклазу П-92 і ільменітового концентрату (фракція < 0,063 мм). Модифікатор СГІ формують із спеченого глинозему BSA-96 та ільменітового концентрату. Усі компоненти змішують із введенням тимчасового

зв'язуючого, після чого формують вироби на гідравлічному пресі та випалюють у силітових печах при температурі 1500–1540 °С. Модифікатори вводять у сировинну шихту у вигляді фракції 1–0 мм або < 0,063 мм.

Технологічний процес виготовлення передбачає змішування вихідних матеріалів згідно зі схемами (рис. 1 і 2) із зволоженням розчином ЛСТ, подальше пресування виробів заданої форми та їх високотемпературний випал.

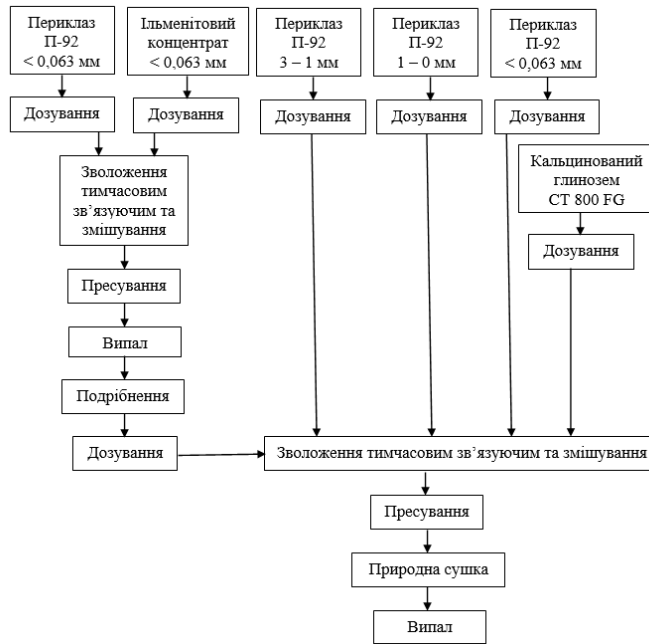


Рисунок 1 – Технологічна схема виробництва периклазошпінельних матеріалів з ПІ-модифікатором

Для периклазошпінельних вогнетривів із ПІ-модифікатором застосовували периклаз П-92 різних фракцій (3–1 мм, 1–0 мм та <0,063 мм), шпінель AR-78, кальцинований глинозем СТ 800 FG (з надлишком до 100 %), а також ПІ-модифікатор і тимчасове зв'язуюче. Підготовлені сировинні компоненти ретельно змішували із введенням зв'язуючого, після чого суміш пресували на гідравлічному пресі для формування зразків. Отримані вироби випалювали у силітовій печі за температури 1480 та 1540 °С. Проведено фізико-технічні випробування виготовлених зразків, результати яких наведено у табл. 1.

Для периклазошпінельних вогнетривів із СГІ-модифікатором застосовували периклаз П-92 різних фракцій (3–1 мм, 1–0 мм та <0,063 мм), шпінель AR-78, СГІ-модифікатор і тимчасове зв'язуюче. Вихідні компоненти ретельно змішували з додаванням зв'язуючого, після чого формували зразки методом пресування на гідравлічному пресі. Отримані вироби випалювали у силітовій печі при температурах 1480 та 1540 °С. Після випалу виконували фізико-технічні випробування зразків, результати яких наведено у табл. 2.

За результатами виконаних досліджень встановлено, що отримані фізико-технічні характеристики матеріалів відповідають вимогам, які висуваються до периклазошпінельних матеріалів, призначених для футерування високотемпературних зон обертових цементних печей.

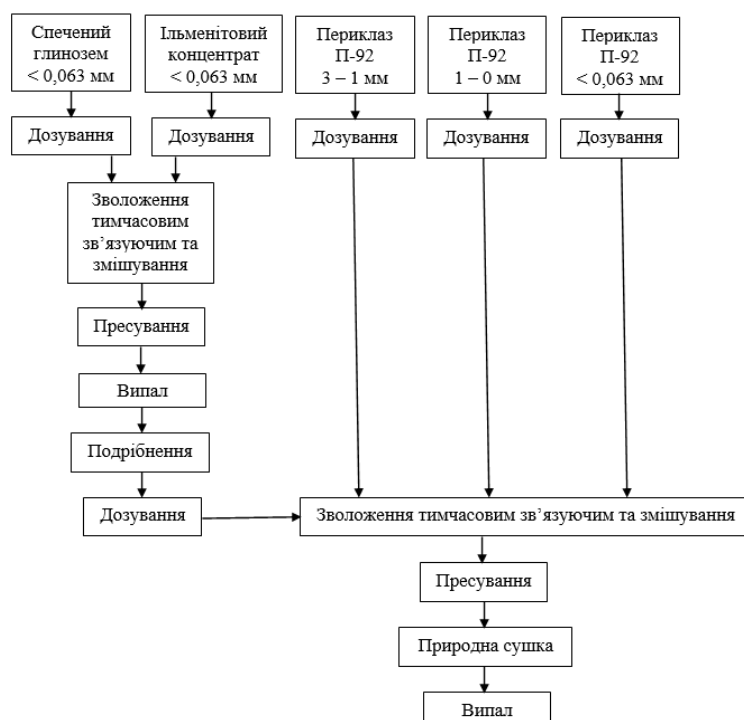


Рисунок 2 – Технологічна схема виробництва периклазошпінельних матеріалів з СГІ-модифікатором

Таблиця 1 – Фізико-технічні властивості зразків з модифікатором-ПІІ

| Фізико-технічні показники | | |
|--|------|------|
| Температура випалу, °С | 1480 | 1540 |
| ρ , г/см ³ | 3,22 | 3,25 |
| П, % | 14,2 | 12,2 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 45,6 | 65,6 |
| Зміна лінійних розмірів, % | +1,2 | +1,4 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплозмін до руйнування | 10 | 12 |
| Термостійкість 950 °С – повітря, теплозмін до руйнування | > 30 | > 30 |
| Температура початку деформації під навантаженням, °С | 1640 | 1640 |

Таблиця 2 – Фізико-технічні властивості зразків з СГІ-модифікатором

| Фізико-технічні показники | | |
|--|------|-------|
| Температура випалу, °С | 1480 | 1540 |
| ρ , г/см ³ | 3,11 | 3,20 |
| П, % | 15,9 | 12,1 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 48,4 | 105,0 |
| Зміна лінійних розмірів, % | 0 | 0 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплозмін до руйнування | 10 | 13 |
| Термостійкість 950 °С – повітря, теплозмін до руйнування | > 30 | > 30 |
| Температура початку деформації під навантаженням, °С | 1700 | 1700 |

Введення модифікуючих добавок до складу шихти підвищує здатність матеріалу протистояти термомеханічним і корозійним впливам експлуатаційного середовища. Це досягається завдяки формуванню специфічної дисипативної мікроструктури та комплексу фаз, які здатні узгоджено взаємодіяти в умовах граничних навантажень і частково компенсувати надлишкову енергетичну дію, що в підсумку сприяє збереженню цілісності структури вогнетриву. Встановлено, що введення ільменітового концентрату до складу модифікатора сприяє ущільненню матеріалу після випалу та підвищенню його корозійної стійкості. Це пов'язано з наявністю Fe(II)-вмісних фаз, які беруть участь у формуванні гарнісажного шару. Такий шар додатково захищає поверхню від ударних і абразивних навантажень під час експлуатації. У процесі випалу та подальшої роботи матеріалу компоненти шихти активно взаємодіють між собою, утворюючи нові сполуки та тверді розчини з периклазом у системі $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-TiO}_2$. Ці утворення сприяють частковому «самозаліковуванню» структури шляхом заповнення мікротріщин, що виникають під час експлуатації, і тим самим додатково підвищують корозійну стійкість і довговічність вогнетриву.

Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено, що периклазошпінельні матеріали є перспективним та ефективним класом матеріалів для футерування високотемпературних зон обертових цементних печей, експлуатація яких відбувається в умовах одночасного впливу термічних, механічних і хімічних факторів. Актуальність їх розробки обумовлена необхідністю заміни периклазохромітових матеріалів, використання яких обмежене через екологічні ризики, пов'язані з утворенням токсичного шестивалентного хрому. Встановлено, що застосування різних фракцій вихідної сировини у поєднанні з модифікуючими добавками дозволяє регулювати структурні особливості матеріалу та формувати необхідний комплекс фізико-технічних властивостей, що забезпечує адаптацію вогнетривів до конкретних умов експлуатації. Результати експериментальних досліджень підтвердили, що отримані зразки відповідають вимогам, які висуваються до матеріалів для футерування обертових печей, за основними показниками міцності, щільності, пористості та термостійкості. Таким чином, запропоновані технологічні рішення щодо формування периклазошпінельних матеріалів є ефективними та забезпечують отримання вогнетривів із підвищеною експлуатаційною надійністю. Розроблені матеріали здатні стабільно працювати в умовах інтенсивного термоциклювання та абразивного зносу, що сприяє підвищенню довговічності футерівки цементних обертових печей.

Література

1. Shvachko D. G., Shcherbina V. Yu., Borshchik S. A. Thermal protection insulation in the lining of the rotary kilns. *Modern Engineering and Innovative Technologies*. 2021. Iss. 16, pt. 1. P. 18–23.
2. Wang D., Li Y., Li Y., Li R., Li Y. Optimizing performance of magnesia-spinel brick used at cement rotary kiln. *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 250–253. P. 588–594.
3. Liu G., Li N., Yan W., Gao C., Zhou W., Li Y. Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, No. 6. P. 8149–8155.

4. Fan Q., Xueke D., Wengang Y., Guoqi L., Hongxia L. Research progress of magnesia chrome refractories and their application in greenization for high temperature furnace. *Materials Reports*. 2019. Vol. 33, No. 23. P. 3882–3891.
5. Malfliet A., Lotfian S., Scheunis L., Petkov V., Pandelaers L., Jones P. T., Blanpain B. Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014. Vol. 34, No. 3. P. 849–876.
6. Ludwig M., Sniezek E., Jastrzebska I., Prorok R., Li Y., Liao N., Nath M., Vlcek J., Szczerba J. Corrosion resistance of MgO- and Cr₂O₃-based refractory raw materials to PbO-rich Cu slag determined by hot-stage microscopy and pellet corrosion test. *Materials*. 2022. Vol. 15. 725.
7. Zhenxin G. Phase relationship at subsolidus temperature of MgO–MgAl₂O₄–ZrO₂ subsystem. *China's Refractories*. 2020. Vol. 29, No. 1. P. 1–6.
8. Kusiorowski R. Effect of titanium oxide addition on magnesia refractories. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2020. Vol. 56. P. 1583–1593.
9. Gonçalves G. E., Pacheco G. R. C., Brito M. A. de M., Silva S. L. C. da, Lins V. de F. C. Influence of magnesia in the infiltration of magnesia-spinel refractory bricks by different clinkers. *REM: Revista Escola de Minas*. 2015. Vol. 68, No. 4. P. 409–415.
10. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO–Al₂O₃–FeO–TiO₂ system. *Chemistry & Chemical Technology*. 2022. Vol. 16, No. 3. P. 367–376.
11. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ishchenko A. M., Arefiev V. O. Special features of the structure of modifier of periclase-spinel materials with an increased thermal shock resistance. *Scientific Research on Refractories and Technical Ceramics: Collection of Scientific Papers*. 2023. No. 122–123. P. 60–72.
12. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Ishchenko A., Arefiev V. Analysis of volumetric changes of composite materials based on the MgO–Al₂O₃–FeO–TiO₂ system during phase formation. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New Solutions in Modern Technology*. 2025. No. 1 (23). P. 3–8.

Bibliography (transliterated)

1. Shvachko D. G., Shcherbina V. Yu., Borshchik S. A. Thermal protection insulation in the lining of the rotary kilns. *Modern Engineering and Innovative Technologies*. 2021. Iss. 16, pt. 1. P. 18–23.
2. Wang D., Li Y., Li Y., Li R., Li Y. Optimizing performance of magnesia-spinel brick used at cement rotary kiln. *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 250–253. P. 588–594.
3. Liu G., Li N., Yan W., Gao C., Zhou W., Li Y. Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, No. 6. P. 8149–8155.
4. Fan Q., Xueke D., Wengang Y., Guoqi L., Hongxia L. Research progress of magnesia chrome refractories and their application in greenization for high temperature furnace. *Materials Reports*. 2019. Vol. 33, No. 23. P. 3882–3891.
5. Malfliet A., Lotfian S., Scheunis L., Petkov V., Pandelaers L., Jones P. T., Blanpain B. Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014. Vol. 34, No. 3. P. 849–876.
6. Ludwig M., Sniezek E., Jastrzebska I., Prorok R., Li Y., Liao N., Nath M., Vlcek J., Szczerba J. Corrosion resistance of MgO- and Cr₂O₃-based refractory raw materials to PbO-

rich Cu slag determined by hot-stage microscopy and pellet corrosion test. *Materials*. 2022. Vol. 15. 725.

7. Zhenxin G. Phase relationship at subsolidus temperature of MgO–MgAl₂O₄–ZrO₂ subsystem. *China's Refractories*. 2020. Vol. 29, No. 1. P. 1–6.

8. Kusiorowski R. Effect of titanium oxide addition on magnesia refractories. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2020. Vol. 56. P. 1583–1593.

9. Gonçalves G. E., Pacheco G. R. C., Brito M. A. de M., Silva S. L. C. da, Lins V. de F. C. Influence of magnesia in the infiltration of magnesia-spinel refractory bricks by different clinkers. *REM: Revista Escola de Minas*. 2015. Vol. 68, No. 4. P. 409–415.

10. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO–Al₂O₃–FeO–TiO₂ system. *Chemistry & Chemical Technology*. 2022. Vol. 16, No. 3. P. 367–376.

11. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ishchenko A. M., Arefiev V. O. Special features of the structure of modifier of periclase-spinel materials with an increased thermal shock resistance. *Scientific Research on Refractories and Technical Ceramics: Collection of Scientific Papers*. 2023. No. 122–123. P. 60–72.

12. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Ishchenko A., Arefiev V. Analysis of volumetric changes of composite materials based on the MgO–Al₂O₃–FeO–TiO₂ system during phase formation. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New Solutions in Modern Technology*. 2025. No. 1 (23). P. 3–8.

УДК 666.762

В. О. Ареф'єв, аспірант, А. М. Іщенко, аспірант

ІННОВАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

У роботі розглянуто особливості розробки та отримання периклазошпінельних вогнетривких матеріалів для футерування обертових цементних печей, що працюють в умовах інтенсивних термічних, механічних і хімічних навантажень. Футерівка обертових печей, особливо в зоні максимальних температур, зазнає інтенсивного впливу низьки руйнівних факторів – високотемпературне навантаження, механічне стирання внаслідок руху клінкеру, хімічна взаємодія з розплавами, а також напруження, пов'язані зі структурними змінами матеріалу. Обґрунтовано доцільність заміни периклазохромітових вогнетривів на периклазошпінельні у зв'язку з екологічними обмеженнями, пов'язаними з утворенням токсичного шестивалентного хрому. Досліджено вплив складу багатокомпонентної системи MgO–Al₂O₃–FeO–TiO₂ на формування структури та властивостей матеріалів. Особливу увагу приділено ролі шпінельної фази у забезпеченні термостійкості, міцності та здатності до формування захисного гарнісажного шару. Встановлено, що введення модифікуючих добавок до складу шихти підвищує здатність матеріалу протистояти термомеханічним і корозійним впливам експлуатаційного середовища. Це досягається завдяки формуванню специфічної дисипативної мікроструктури та комплексу фаз, які здатні узгоджено взаємодіяти в умовах граничних навантажень і частково компенсувати надлишкову енергетичну дію, що в підсумку сприяє збереженню цілісності структури вогнетриву. Встановлено, що введення ільменітового концентрату до складу модифікатора сприяє ущільненню матеріалу після випалу та підвищенню його корозійної стійкості. За результатами виконаних досліджень вста-

новлено, що отримані фізико-технічні характеристики матеріалів відповідають вимогам, які висуваються до периклазошпінельних матеріалів, призначених для футерування високотемпературних зон обортових цементних печей.

Ключові слова: периклазошпінельні матеріали, технологія виробництва, фізико-механічні властивості, термостійкість, технологічна схема виробництва.

V. O. Arefiev, A. M. Ischenko

INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF PERICLASE-SPINEL MATERIALS

The paper considers the features of the development and production of periclase spinel refractory materials for lining rotary cement kilns operating under conditions of intensive thermal, mechanical and chemical loads. The lining of rotary kilns, especially in the zone of maximum temperatures, is subjected to intense influence from a number of destructive factors: high-temperature loading, mechanical abrasion due to clinker movement, chemical interaction with melts, and stresses associated with structural changes in the material. The feasibility of replacing periclase chromite refractories with periclase spinel refractories is substantiated in connection with environmental restrictions associated with the formation of toxic hexavalent chromium. The influence of the composition of the multicomponent system $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$ on the formation of the structure and properties of materials is investigated. Particular attention is paid to the role of the spinel phase in ensuring heat resistance, strength and the ability to form a protective armor layer. It has been established that the introduction of modifying additives into the charge composition increases the material's resistance to the thermomechanical and corrosive effects of the operating environment. This is achieved through the formation of a specific dissipative microstructure and a complex of interacting phases that partially compensate for the excess energy effect, ultimately preserving the integrity of the refractory structure. It has been established that the introduction of ilmenite concentrate into the composition of the modifier contributes to the densification of the material after firing and increasing its corrosion resistance. According to the results of the studies, it was established that the materials' physical and technical characteristics meet the requirements for periclase spinel materials intended for lining the high-temperature zones of rotary cement kilns.

Keywords: periclase-spinel materials, production technology, physical and mechanical properties, heat resistance, production flow chart.

Отримано редколегією 25.03.2026

Ареф'єв Вадим Олегович (Vadym Arefiev), аспірант Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0009-0006-2880-1477>;

Іщенко Антон Михайлович (Anton Ischenko), аспірант Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0009-0007-4028-5687>.