Д. т. н. **Г. Д. Апалькова** (✉)

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет», г. Челябинск, Россия

УДК 666.762.81:539.218]:661.872.225

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗООКИСНЫХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Установлено, что добавка нанодисперсного железоокисного пигмента в количестве 0,25–0,50 % обеспечивает направленное регулирование хемосорбционного взаимодействия связующего и наполнителя при смешивании, способствующее повышению плотности углеродных огнеупоров. Показано, что при введении в углеродную композицию нанодобавки необходима корректировка массы по связующему в сторону уменьшения его содержания. Принцип подбора оптимального содержания связующего в результате пластифицирующего действия нанодисперсного железоокисного пигмента по максимальному крутящему моменту на валу смесителя соответствует высокому уровню затрачиваемой механической энергии и, соответственно, интенсификации процесса смешивания, а также обеспечивает повышение спекаемости массы при обжиге.

Ключевые слова: *углеродные огнеупоры, нанодисперсные железоокисные добавки, вязкопластические свойства, пекококсовые массы, хемосорбционное взаимодействие.*

Современные тенденции в развитии рынка огнеупоров характеризуются увеличением доли углеродных огнеупоров, содержащих до 95–98 % углерода, что обусловлено комплексом уникальных свойств этого материала [1]. Современные огнеупорные композиты включают компоненты, различающиеся как по химическому составу, так и по свойствам. Инновационные сырьевые материалы на основе углеродных материалов, связующих веществ, различных нанодобавок обеспечивают снижение пористости огнеупоров [2–4]. В определенной мере это относится и к нанодобавкам в пропиточный каменноугольный пек, являющийся одним из основных компонентов углеродной технологии [5]. Нанопорошки имеют широкие перспективы при создании композиционных материалов с уникальными характеристиками. Вследствие особого взаимодействия со средой даже небольшие добавки различных наночастиц могут значительно улучшить механические свойства изделий, в том числе повысить плотность [6–9].

В свое время определенное внимание было уделено разработке научных основ регулирования свойств углеродных материалов с использованием добавок — катализаторов графитации, в том числе железоокисных. Было установлено, что железоокисные добавки к массе в количестве 1 % обеспечивают снижение удельного электросопротивления (УЭС) графита. При этом оптимальная дисперсность добавки составляет 0,05–0,16 мм [10]. Вместе с тем для углеродных огнеупоров, не являющихся проводниками электрического тока, актуальной является их плотность, а показатель УЭС не относится к числу определяющих их эксплуатационную стойкость.

Для углеродных пекококсовых композиций зависимость основных физико-механических свойств углеродных изделий от содержания связующего носит выраженный экстремальный характер. На рис. 1 схематично представлена зависимость плотности и прочности изделий от содержания связующего [11]. При недостатке связующего (сухая масса) характерно появление непромесов, что ухудшает качество продукции, при избытке связующего (жирная масса) наблюдаются деформации при прессовании, т. е. оптимальное содержание связующего играет важную роль.

Одним из основных способов повышения плотности углеродных материалов является пропитка пеком, которая представляет собой самостоятельный затратный и энергоемкий технологический цикл в общей схеме производства, в том числе углеродных огнеупоров. Цель настоящей работы — исследование влияния нанодисперсных железоокисных добавок на формирование плотности углеродных огнеупоров на стадии их производства. В качестве исходных материалов были взяты

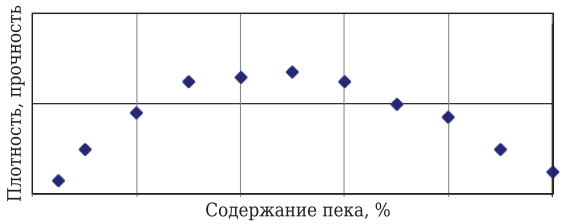

Рис. 1. Зависимость плотности и прочности углеродных изделий от содержания пека (схематично)

✉
Г. Д. Апалькова
E-mail: apalkova@yandex.ru

каменноугольный пек по ГОСТ 10200 с температурой размягчения 70 °С и нефтяной кокс К3 по ГОСТ 22898. Исследовали добавку нанодисперсного железоокисного пигмента с размерами частиц менее 25 нм. Добавку вводили при смешивании сухой части шихты в количестве 0,25, 0,5 и 1,0 %.

Для количественной оценки вязкопластических свойств масс использовали пластограф типа Pl фирмы Brabender, регистрирующий изменение крутящего момента на валу смесителя в условиях моделирования процесса смешивания пекококсовых композиций. Физико-механические свойства масс определяли стандартными методами в соответствии с нормативно-технологической документацией. Результаты экспериментальных исследований показывают (рис. 2) существенное изменение вязкопластических свойств масс при их смешивании в присутствии добавки.

Одним из основных факторов, определяющих вязкопластические свойства пека, является его химический состав, оцениваемый по групповому составу. Анализ масс методом избирательного растворения показал, что введение добавки в коксопековую смесь сопровождается изменением группового состава масс. Наибольшее изменение зафиксировано по содержанию в массе пековых полярных составляющих — асфальтенов (β-фракции), активно участвующих в процессах коксообразования пека (рис. 3, *а*). Это указывает на то, что нанодобавка в исследованном интервале ее содержания в массе не является инертным наполнителем, а активно участвует в сложных хемосорбционных процессах взаимодействия связующего и наполнителя.

Улучшение пластических свойств масс является следствием преимущественной химически фиксированной адсорбции на добавке полярных составляющих пека — асфальтенов. Связывание молекул, образующих своими функциональными группами «молекулярный ворс», способствует снижению молекулярного сцепления в массе. Наряду со снижением в массе содержания асфальтенов в присутствии добавки наблюдается увеличение содержания низкомолекулярных составляющих пека — γ-фракций, или мальтенов (рис. 3, *б*), что свидетельствует о необходимости корректировки содержания связующего в массе в сторону его уменьшения.

Исходя из того, что оптимуму связующего соответствует максимум вязкопластических свойств, для корректировки массы с добавками пека целесообразно воспользоваться графиком, показанным на рис. 3, *б*, уменьшив содержание пека в рецептуре так, чтобы содержание γ-фракции в массе с добавкой соответствовало ее содержанию в массе без добавки, т. е. максимальному крутящему моменту при смешивании. Снижение содержания избыточного пека в этом случае — благоприятный фактор, так как мальтены практически не участвуют в коксообразовании прослойки пека при обжиге, выделяясь преимущественно в виде летучих газов, разупрочняющих структуру материала. Для каждых рецептуры и группового состава используемого пека корректировка массы по пеку подбирается аналогичным образом.

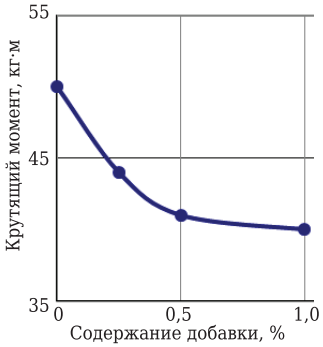

Рис. 2. Зависимость вязкопластических свойств пекококсовой массы от содержания в них добавки

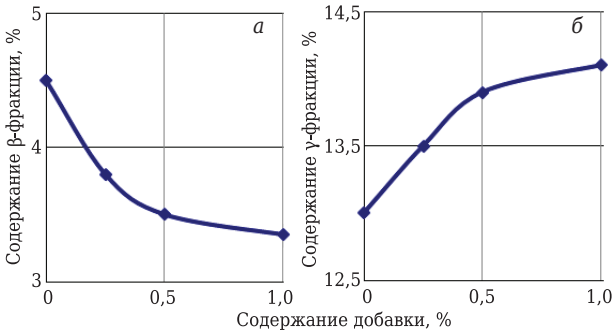

Рис. 3. Изменение содержания полярной (*а*) и низкомолекулярной (*б*) составляющих пека в массе с добавкой

Характер и особенности взаимодействия на стадии процессов смешивания пекококсовых композиций в присутствии нанодисперсных железоокисных добавок, способствующих улучшению вязкопластических свойств масс за счет хемосорбции на добавке активных групп пека, облегчают перемещение при прессовании структурных элементов массы относительно друг друга, что позволяет получить их более плотную упаковку (рис. 4).

Как следует из вышеприведенных данных, полученные зависимости (см. рис. 2–4) имеют вид кривых насыщения, и максимальное изменение свойств наблюдается при содержании нанодобавки 0,25–0,50 %. В качестве оптимального содержания добавки целесообразно принять 0,25 %, что обеспечивает наряду с получением более плотной заготовки минимизацию зольных примесей в материале на уровне их содержания в исходных компонентах шихты и вписывается в требования чистоты материалов ряда огнеупоров по примесям. Принцип подбора оптимального содержания связующего в результате пластифицирующего действия нанодисперсного железоокисного пигмента по максимальному крутящему моменту на валу смесителя соответствует высокому уровню затрачиваемой механической энергии, т. е. интенсификации процесса смешивания. Анализ современных тенденций модернизации процесса смешивания показывает эффективность и перспективность смесителей интенсивного типа [12, 13].

Как было отмечено выше, снижение содержания избыточного пека при введении добавки спо-

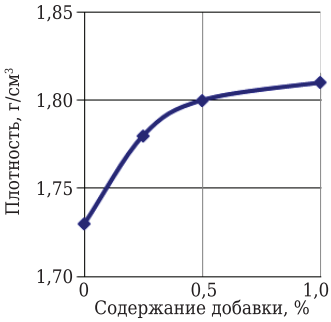

Рис. 4. Зависимость плотности образцов от содержания добавки

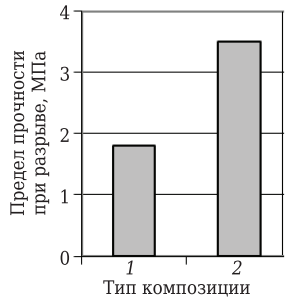

Рис. 5. Спекаемость масс с добавкой 0,25 % с разным содержанием связующего: *1* — без корректировки связующего; *2* — с уменьшенным содержанием пека в массе в результате пластифицирующего действия нанодисперсного железоокисного пигмента

собствует более полному вовлечению в процесс коксообразования при обжиге активных групп пека и повышению спекаемости масс. В качестве показателя прочности спекания таких композиций принят показатель «предел прочности на разрыв». Спекаемость масс с добавкой 0,25 % с разным содержанием связующего показана на рис. 5. Предел прочности на разрыв относится к числу показателей, лимитирующих термостойкость материала [14], и его увеличение относится к числу положительных аспектов действия добавки.

Существенное значение в условиях промышленного производства имеет способ введения добавки в пекококсовую массу. На основании исследований к промышленному использованию рекомендовано введение добавки способом предварительного смешивания с коксом тонкого помола путем подачи через питатель на слив шаровой мельницы.

* * *

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление №211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Библиографический список

1. ***Земляной, К. Г.*** Исследование возможности оценки технологических свойств графита : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва) / *К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 40, 41.

2. ***Дороганов, В. А.*** Огнеупорные композиционные материалы на основе модифицированных искусственных керамических вяжущих : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва) / *В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 40.

3. ***Бухебнер, Г.*** Последние достижения в области периклазоуглеродистых огнеупоров для современных электродуговых печей / *Г. Бухебнер, А. Ханна, М. Хохеггер* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 15–21.

4. ***Kayama, T.*** Recent trend of refractories for steelmaking in Japan / *T. Kayama, J. Yoohitomi* // Refractories World Forum. — 2012. — № 4. — P. 40–44.

5. ***Насибулин, А. В.*** Влияние введения наноматериалов на реологические свойства пека / *А. В. Насибулин, Е. А. Антипов, Н. Ю. Бейлина* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 43–47.

Nasibulin, A. V. Effect of adding nano-materials on pitch rheological properties / *A. V. Nasibulin, E. A. Antipov, N. Yu. Beilina* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 7. — P. 299–303.

6. ***Зобов, К. В.*** Влияние поверхности распределенных наночастиц на макропараметры текучих сред : дис... канд. физ.-мат. наук : 01.02.05 / *К. В. Зобов.* — Новосибирск, 2017. — 114 с.

7. ***Gao, Y.*** Design and application of inorganic nanoparticle superstructures: current status and future challenges / *Y. Gao, Z. Tang* // Small. — 2011. — Vol. 7, № 15. — P. 2133–2146.

8. ***Bardakhanov, S. P.*** Surface functionality features of nanosized silica obtained by electron beam evaporation at ambient pressure / *S. P. Bardakhanov, I. V. Vasiljeva, N. K. Kuksanov* [et al.] // Adv. Mater. Sci. Eng. — 2010. — Article ID 241695. — 5 p.

9. ***Dikalov, S. I.*** EPR detection of cellular and mitochondrial superoxide using cyclic hydroxylamines / *S. I. Dikalov, I. A. Kirilyuk, M. Voinov* // Free Radical Res. — 2011. — Vol. 45, № 4. — P. 417– 430.

10. ***Апалькова, Г. Д.*** Влияние дисперсности добавки оксида железа на формирование свойств графита / *Г. Д. Апалькова, Г. В. Дмитриева, Н. Н. Шипков* // Цветные металлы. — 1982. — № 11. — С. 61, 62.

11. ***Апалькова, Г. Д.*** Исследование вязкопластических свойств пекоуглеродных композиций и закономерности их изменения / *Г. Д. Апалькова* // Производство углеродной продукции. Формирование свойств углеродной продукции на «зеленом» переделе : сб. трудов. Вып. II ; под ред. А. Н. Селезнева. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. — С. 85–96.

12. Интенсивные смесители фирмы АЙРИХ (EIRICH, GERMANY) (Рекламный проспект — техническое описание).

13. ***Фокин В. П.*** Реконструкция смесильно-прессовых переделов на заводах ЗАО «ЭНЕРГОПРОМ МЕНЕДЖМЕНТ» // *В. П. Фокин, И. Н. Калайда, С. В. Ульянченко* // Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов : сб. докл. Междунар. конф., 25–26 ноября 2010. — Челябинск : Энциклопедия, 2010. — С. 103–107.

14. ***Kingery, W. D.*** Factors affecting of thermal stress resistance ceramic materials / *W. D. Kingery* // J. Am. Ceram. Soc. — 1955. — Vol. 38, № 1. — P. 3–15. ■

Получено 05.04.18
© Г. Д. Апалькова, 2018 г.