

К. т. н. Г. А. Лысова, к. т. н. С. И. Боровик (✉)

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»,  
г. Челябинск, Россия

УДК 666.762.32+662.749.38]:66.063.5

## КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ ПЛАВЛЕННОГО ПЕРИКЛАЗА КАМЕННОУГОЛЬНЫМИ ПЕКАМИ

Представлены результаты исследований механизма смачивания периклаза каменноугольными пеками. Выявлены особенности взаимодействия пеков с поверхностью периклаза, обусловленные различиями в химическом составе пеков и в превращении их компонентов при термическом воздействии.

**Ключевые слова:** пек, кинетика, смачивание, периклаз, адгезия.

**В** настоящее время успешно осваиваются современные технологии производства огнеупорного материала высокого качества. Существенную долю современного рынка огнеупоров составляют углеродсодержащие огнеупоры. Это обуславливается комплексом уникальных свойств углерода — высокими огнеупорностью, теплопроводностью, электропроводностью, химической стойкостью по отношению к расплавам на основе большинства металлов как в окисленной, так и в восстановленной форме, низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и др. [1].

В качестве углеродных компонентов используют добавки комплексного действия (антиокислительные добавки, пеки, смолы, графит), назначение которых — защита от окисления структуры коксового каркаса; жидкое фенольное связующее с высокой долей углеродистого остатка, углеродные волокна, обеспечивающие трехмерное объемное упрочнение и повышение стойкости материала и др. Наиболее распространенными и перспективными углеродными добавками являются средне- и высокотемпературные пеки.

По мнению авторов, в многокомпонентных системах, содержащих огнеупорный заполни-

тель, углеродистые ингредиенты создают технологические проблемы с равномерным и воспроизводимым распределением их в объеме смеси, вызванные изменениями физико-химических свойств образующейся массы по мере взаимодействия ингредиентов и приводящие к ухудшению физико-технологических свойств огнеупорных материалов [2].

В качестве углеродной добавки к связующему может быть использован каменноугольный пек, который так же, как и фенольное связующее, в процессе изготовления огнеупорного материала проходит стадию жидкоподвижного состояния и взаимодействует с поверхностью заполнителя. Поэтому изучение смачивающей способности периклаза углеродными связующими представляет определенный интерес.

Цель настоящей работы — изучение кинетики процессов смачивания поверхности плавленного периклаза каменноугольными пеками. Объектами исследования служили средне- и высокотемпературные каменноугольные пеки, различающиеся между собой исходным сырьем, способом получения и свойствами (табл. 1).

Пек принято характеризовать групповым составом по растворимости в органических растворителях:  $\gamma$ -фракция показывает наличие в пеке наименее ароматизированных структур

Таблица 1. Свойства каменноугольных пеков

Пек	Температура размягчения, °С	Выход летучих веществ, %	Содержание веществ, %			Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>
			растворимых в изооктане ( $\gamma$ -фракция)	нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция)	нерастворимых в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция)	
1	70	64	37,9	30,0	10,8	1,32
2	145	48	24,3	45,2	15,2	1,34
3	112	56	39,9	34,8	8,6	1,32



С. И. Боровик  
E-mail: s2305028@yandex.ru

и его пластифицирующие свойства;  $\alpha$ -фракция — наиболее конденсированная часть пека, отвечает за его спекающие и коксующие свойства;  $\alpha_1$ -фракция представляет высокоароматичные конденсированные полициклические углево-

дороды с наибольшим содержанием гетероциклических соединений. Содержание фракций в пеке зависит от исходного сырья, технологии коксования и способа получения пека [3].

Сравнительный анализ свойств каменноугольных пеков показал, что несмотря на различия в температуре размягчения и групповом составе пеки 1 и 3 характеризуются одинаковой пикнометрической плотностью и близким по величине содержанием веществ, растворимых в изооктане, при этом в пеке 3 содержится меньшее количество веществ, нерастворимых в хинолине. Пек 2 имеет температуру размягчения в 2 раза выше в сравнении с этим показателем пека 1, меньший выход летучих веществ и большее содержание веществ, нерастворимых в органических растворителях. Это объясняется особенностью состава исходного сырья, способа получения пека и, как следствие, предполагает различия в качественном составе фракций.

Определение статического краевого угла смачивания периклаза пеками при разных тем-

пературах проводили методом «лежащей» капли на подложке из спрессованных зерен периклаза размерами менее 0,063 мм.

Смачивание периклаза пеками начинается при величине краевого угла смачивания  $\theta = 90^\circ$  и температурах 128, 162 и 138 °С (рис. 1, пек 1, 2, 3, соответственно). При достижении краевого угла смачивания 20° (температуры 170, 220 и 185 °С) начинается впитывание пека в подложку и при дальнейшем повышении температуры краевой угол изменяется незначительно. Кривые изменения краевого угла смачивания в области 90–20° имеют разный наклон, что свидетельствует о разнице в интенсивности процессов, протекающих на поверхности взаимодействия.

Таким образом, процесс смачивания периклаза пеками происходит в температурных интервалах 128–170, 162–220, 138–185 °С для пеков 1, 2, 3 соответственно, и кривые изменения краевого угла при этом имеют разный угол наклона, что свидетельствует о разнице в интенсивности процессов, протекающих на поверхности взаимодействия.

Кинетический анализ кривых смачивания проводили исходя из предположения, что процесс подчиняется кинетике первого порядка. Для обработки кинетических кривых, полученных в условиях проведения эксперимента, использовали уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $k$  — константа скорости реакции I порядка;  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — эффективная энергия активации, кДж/моль;  $T$  — температура процесса, К.

В координатах уравнения Аррениуса  $\lg\theta - 1/T$  изотермы смачивания представляют собой ломаные линии, состоящие из прямолинейных участков, различающихся наклоном относительно осей координат (рис. 2). При этом точки перегиба для пеков соответствуют величине краевого угла смачивания приблизительно 90, 60 и 20°, что, предположительно, свидетельствует об изменении структуры пеков при фазовых переходах из вязкопластичного в вязкотекучее, а затем в жидкоподвижное состояние.

Для прямолинейных участков зависимости  $\lg\theta - 1/T$  произведен расчет эффективной энергии активации, работы адгезии и когезии при смачивании периклаза пеками в пределах 90–60 и 60–20° (табл. 2).

Процесс смачивания — это химический гетерогенный процесс, который сопровождается стадиями:

- 1 — диффузия реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз;
- 2 — активированная адсорбция частиц реагентов на поверхности;

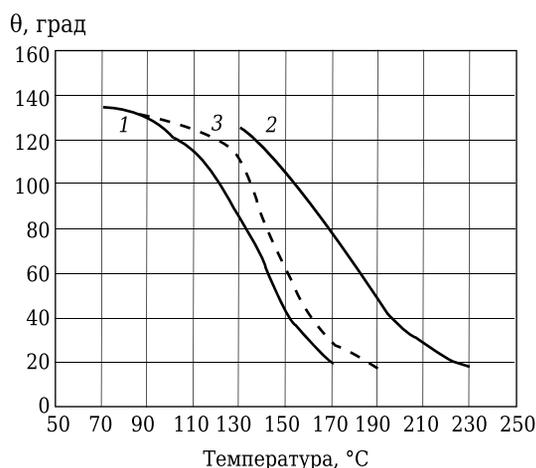


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  периклаза пеками (указаны на кривых) от температуры

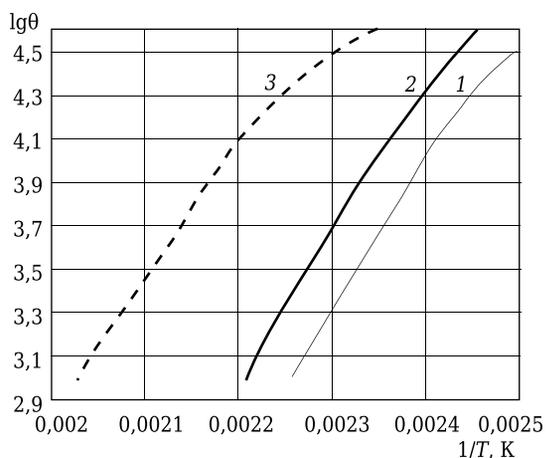


Рис. 2. Изотермы смачивания периклаза пеками (указаны на кривых)

Таблица 2. Эффективные кинетические параметры процесса смачивания для пеков

Показатели	Пек					
	1		2		3	
Интервал изменения краевого угла смачивания, град	90–60	60–20	90–60	60–20	90–60	60–20
Температура, °С	128–142	142–170	162–184	182–220	138–150	151–185
Эффективная энергия активации, кДж/моль	40,62	60,0	33,5	53,83	45,44	60,71
Диаметр капли, мм	3,95	–	4,9	–	5,9	–
Удельная энергия активации, кДж/(моль·см <sup>2</sup> )	13,3	19,9	8,7	14,1	9,8	13,3
Работа адгезии, кДж/м <sup>2</sup>	61	78	119	150,5	105,5	137
Удельная работа адгезии, кДж/(моль·см <sup>2</sup> )	15,4	19,7	24,3	30,7	17,9	23,2
Работа когезии, Дж/м <sup>2</sup>	91	87	189	170	167,6	155

3 — химическое превращение адсорбированных частиц;

4 — десорбция образовавшихся продуктов реакции;

5 — диффузия продуктов реакции из реакционной зоны.

Стадии 1 и 5 протекают в диффузионном режиме, стадии 2, 3 и 4 — в кинетическом. Энергия активации диффузионных процессов  $E < 30$  кДж/моль, что меньше энергии активации химического взаимодействия ( $E > 40$  кДж) [4].

Известно, что чем больше энергия активации, тем медленнее при данной температуре идет процесс. Снижение величины энергии активации показывает как увеличение скорости процесса, так и преобладание диффузионных процессов над реакционными при их конкуренции.

Кроме того, следует учесть, что каменноугольный пек — сложная гетерогенная система, состоящая из множества компонентов органической природы, характеризующихся различными физико-химическими свойствами, в том числе и температурой размягчения. С повышением температуры нагрева в этой системе происходит постоянное изменение количества твердой и расплавленной фаз и их качественного состава. Поэтому процесс смачивания следует рассматривать как результат конкуренции процессов диффузии легкоподвижных компонентов пека к поверхности периклаза и процессов физического и химического взаимодействия, одновременно протекающих на поверхности периклаза.

В области вязкотекучего состояния пека ( $\theta$  находится в пределах 90–60°) минимальной эффективной энергией активации смачивания характеризуется пек 2, а максимальной — пек 3, причем эти величины различаются приблизительно в 1,5 раза. Величина эффективной энергии активации смачивания для пека 1 имеет промежуточное значение. Можно предположить, что для пека 2, характеризующегося минимальным содержанием легкоподвижных

компонентов пека и высокой температурой размягчения, процесс смачивания проходит в диффузионной области, а для пеков 1 и 3 в этой области температур наблюдается переход процесса в кинетическую стадию.

В области жидкоподвижного состояния пека ( $\theta$  находится в пределах 60–20°) процесс смачивания для всех пеков проходит на кинетической стадии. Значения эффективной энергии активации смачивания для пеков 1 и 3 имеют сравнимую величину и, следовательно, сравнимую скорость процесса смачивания. Минимальной величиной эффективной энергии активации смачивания характеризуется пек 2, что свидетельствует о несколько большей скорости процесса смачивания за счет большего химического взаимодействия компонентов высокотемпературного пека с поверхностью периклаза.

Учитывая то обстоятельство, что при определении краевого угла смачивания периклаза капля пеков растекалась на разную величину, т. е. реакция взаимодействия пека и периклаза протекала на разной поверхности, необходимо сравнить величину удельной энергии активации смачивания, т. е. величину эффективной энергии активации реакции, протекающей на площади взаимодействия 1 см<sup>2</sup>.

Анализ показывает, что на участке зависимости, соответствующей изменению краевого угла смачивания в пределах 90–60°, максимальной величиной удельной энергии активации, а значит, минимальной скоростью процесса смачивания характеризуется пек 1, имеющий минимальную температуру размягчения. Вследствие большего растекания по поверхности периклаза пеков 2 и 3 с большей температурой размягчения величина удельной энергии активации для них оказывается меньше, чем у пека 1, соответственно на 34,5 и 10,2 %. Это происходит как за счет большего содержания легкоподвижных компонентов, растворимых в изооктане, для пека 3, так и, вероятно, за счет качественно отличающегося состава  $\gamma$ -фракции пека 2.

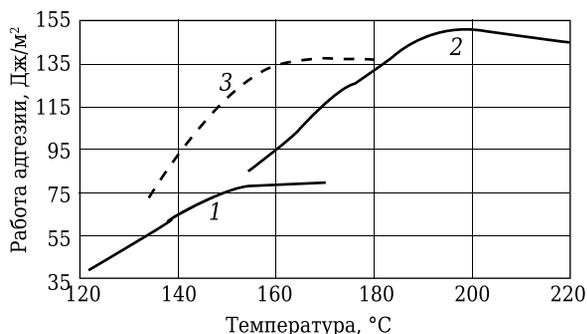


Рис. 3. Изменение работы адгезии пеков (указаны на кривых) в зависимости от температуры

На участке зависимости, соответствующей изменению краевого угла смачивания в пределах 60–20°, величина удельной энергии активации смачивания растет, что свидетельствует об увеличении вклада в общую скорость процесса смачивания реакций химического взаимодействия пек с периклазом. Максимальной величиной удельной энергии активации смачивания на этом участке температур характеризуется также пек 1, а минимальной — пек 3 вследствие большего содержания растворимых в изооктане компонентов и химического состава этой фракции.

#### Библиографический список

1. **Земляной, К. Г.** Исследование возможности оценки технологических свойств графита / К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 101–108.
2. **Суворов, С. А.** Свойства периклазовых карбонированных огнеупоров с использованием углеродистых пластифицирующих гранул / С. А. Суворов, В. В. Козлов, Н. В. Арбузова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 52, 53.

Следовательно, величину удельной энергии активации можно использовать как критерий оценки скорости протекания процесса смачивания периклаза каменноугольными пекками.

Анализ изменения работы адгезии пеков в зависимости от температуры (рис. 3) показывает, что в процессе смачивания работа адгезии увеличивается для всех пеков и имеет максимум для пеков 1, 2 и 3 при температурах 154, 196 и 166 °С соответственно, близких к температурам начала впитывания пекка в межзеренное пространство подложки.

При этом величина работы адгезии увеличивается с ростом температуры размягчения пекка, а следовательно, и с ростом содержания в пекке высокомолекулярных компонентов, что приводит также к увеличению работы когезии пекков.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен механизм смачивания плавленного периклаза каменноугольными пекками, выявлены особенности взаимодействия пекков с поверхностью периклаза. Установлено, что кинетические параметры процесса смачивания зависят от химического состава пекка и превращений его компонентов при термическом воздействии.

3. **Привалов, В. Е.** Каменноугольный пек: получение, переработка, применение / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. — М. : Металлургия, 1981. — 208 с.

4. **Кнорре, Д. Г.** Курс химической кинетики / Д. Г. Кнорре, Н. М. Эммануэль ; 4-е изд. — М. : Высшая школа, 1984. — 463 с. ■

Получено 28.12.15

© Г. А. Лысова, С. И. Боровик, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**TECNARGILLA 2016**  
 25° Salone internazionale delle tecnologie e delle forniture per l'industria ceramica e del laterizio

Il futuro della ceramica

26-30 сентября 2016 г.  
 г. Римини, Италия

[tecnargilla.it](http://tecnargilla.it)