Д. т. н. **И. Д. Кащеев**, **А. Э. Глызина** (✉), к. ф.-м. н. **В. М. Устьянцев**

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 666.951:620.181].001.5

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ДИАТОМИТ – ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА ПРИ НАГРЕВЕ ПРИ 800–1400 °С

Исследованы свойства диатомита Ильинского месторождения (Свердловская обл.) и влияние на него ортофосфорной кислоты (ОФК). Установлено, что в системе ОФК – диатомит при температуре обжига 1400 °С с увеличением концентрации ОФК в водном растворе содержание кристобалита достигает 70–71 %. Диатомитовые образцы, сформованные на водном растворе ОФК, не разрушаются и не оплавляются при температуре нагрева 1400 °С, в то время как образцы, не содержащие ОФК, начинают плавиться выше 900 °С.

Ключевые слова: *диатомит, теплоизоляционная смесь, ортофосфорная кислота (ОФК), шлакообразующая смесь.*

ВВЕДЕНИЕ

Современная технология разливки металла выдвигает задачу снижения тепловых потерь металла во время его нахождения в разливочном ковше в процессе выдержки и разливки. Таким образом, создается конкурентная среда, понуждающая огнеупорщиков к разработке новых составов и технологий. Говоря об удельном расходе огнеупорных материалов на тонну продукции при оценке уровня технологий в металлургии, обычно подразумевают степень качества и количества используемых огнеупорных материалов. Отсюда следует, что в ходе совершенствования металлургического производства разумны и вполне логичны изменения требований к качеству, в том числе и к устойчивости к воздействию агрессивной среды [1]. Известно, что шлак на поверхности металла имеет недостаточные теплоизоляционные свойства, вызывает повышенную эрозию футеровки в работе шлакового пояса. Поэтому необходима замена шлака инертной теплоизолирующей смесью.

В последние десятилетия требования к снижению загрязнения ответственного проката примесями легкоплавких соединений в процессе отливки значительно выросли. Во-первых, подплавляющаяся часть материала должна достаточно быстро и в необходимом количестве образовывать на поверхности расплава металла оксидную фазу, предотвращающую металл от окислительного воздействия кислорода воздуха. Во-вторых, оставшаяся часть материала должна оставаться в твердом сыпучем состоянии в течение достаточно длительного периода времени и играть роль непосредственно изолятора, устраняющего потерю тепловой энергии расплава в процессе отливки. В-третьих, материал должен быть максимально инертен по отношению к футеровке ковша и непосредственно к самому отливаемому расплаву.

В современном индустриальном мире широко распространено применение природных материалов в качестве сырья для производства теплоизоляционных смесей. Одним из таких материалов является диатомит. Диатомит обладает высокой пористостью и способностью к адсорбции, плохой звуко- и теплопроводностью, кислотостойкостью и тугоплавкостью [2]. С технико-экономической точки зрения применение диатомитов в качестве сырья для производства теплоизоляционных смесей является выгодным и эффективным: запасы диатомита огромны и легкодоступны для добычи открытым способом, его обработка не требует сложных технологических процессов и операций [3]. Однако диатомит не является огнеупорным материалом из-за содержания в нем разных примесей. Путем корректирования состава и технологическими приемами можно добиться использования диатомита для утепления металла в ковше или в других агрегатах.

В качестве связующего используют ортофосфорную кислоту (ОФК), водные растворы

✉
А. Э. Глызина
E-mail: anna.glyzina94@gmail.com

которой при взаимодействии с диатомитом обеспечивают сохранение постоянства объема без увеличения жидкой фазы при эксплуатации [4]. Применение фосфатных связок, помимо возможности регулирования свойств теплоизоляционной смеси, несет в себе и ряд негативных аспектов. К ним можно отнести необходимость наиболее тщательного соблюдения технологических параметров производства, поскольку исходные факторы (условия приготовления связок, степень нейтрализации и полимеризации) сильно влияют на свойства готовых теплоизоляционных смесей.

В настоящей статье рассмотрено влияние ОФК на диатомит Ильинского месторождения (Свердловская обл.). Химический состав исследуемых материалов определяли методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США). Фазовый состав диатомита исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K_α-излучение, λ = 1,541862 Å, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град), изменение фазового состава диатомита при нагревании — термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5.2.

Исследуемый диатомит является материалом с высоким содержанием кремнезема (75,22 мас. %) и примесей разных оксидов (табл. 1). Минеральный состав диатомита представлен кварцем, монтмориллонитом в виде нонтронита $(Ca, Na)Fe_2^{3+}[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, каолинитом и аморфной фазой, которая представлена опаловой породой ($SiO_2 \cdot nH_2O$) [5]. Фазовый состав диатомита показан на рис. 1.

При взаимодействии ОФК или алюмофосфатных растворов с глинистыми минералами, присутствующими в составе исследуемого диатомита, возможно образование высокоогнеупорного алюмофосфатного связующего. В качестве связующей фосфатной связки была использована ОФК плотностью 1,689 г/см^3. Взаимодействие ОФК с диатомитом исследовали на цилиндрических образцах диаметром и высотой 20 мм. Для этого диатомит высушивали до постоянной массы при ±105 °С, увлажняли до 20 % полученными растворами ОФК концентрацией от 10 до 100 % с интервалом 10 % и подвергали термообработке при 800–1400 °С. На образцах определяли усадку, открытую пористость и кажущуюся плотность, предел прочности при сжатии и фазовый состав. Результаты показаны на рис. 2–4.

Минимальная усадка наблюдается у образцов диатомита с концентрацией ОФК 100 %. Воздушная усадка образцов составила 2,2 %, объемная 5,8 %. Наибольшая усадка наблюдается у образцов с 20 %-ным раствором ОФК и составляет 3,6 и 21,1 % соответственно. На образцах, содержащих 10 %-ный раствор ОФК, наблюдались сильная деформация и поверхностные выплавки.

Открытая пористость $П_{отк}$ и кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ образцов, содержащих 20–40 %-ные растворы ОФК, практически не изменяются и составляют 15 % и 2 г/см^3 соответственно (см. рис. 3, *а*, *б*). Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ снижается и не превышает 8 МПа. Данный процесс вызван образованием большого количества стеклофазы. Все образцы после обжига имеют темно-коричневый цвет. На поверхности образцов наблюдаются выплавки темного цвета, а макроструктура представлена коричневыми и темно-красными вкраплениями. При увеличении концентрации раствора ОФК до 50 % и выше наблюдаются рост $П_{отк}$ и снижение

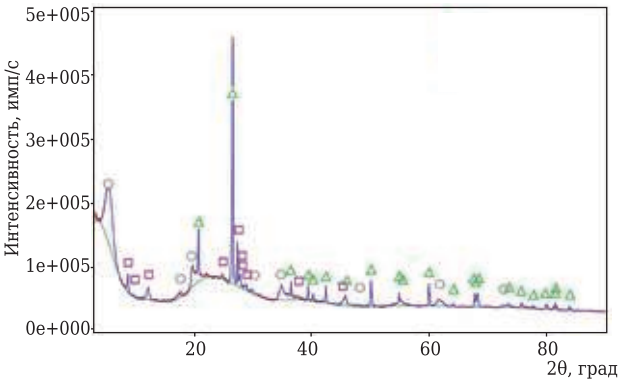

Рис. 1. Результаты РФА диатомита Ильинского месторождения: △ — кварц; ○ — монтмориллонит; □ — каолинит

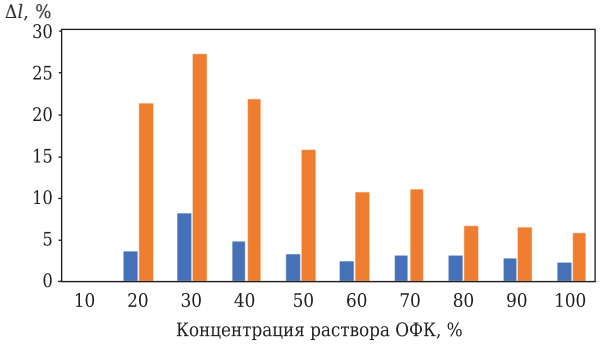

Рис. 2. Линейная воздушная (■) и объемная (■) усадка Δ*l* образцов в зависимости от концентрации раствора ОФК

Таблица 1. **Химический состав диатомита Ильинского месторождения, мас. %**

Диатомит	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	$\Delta m_{прк}$
Сухой	75,22	9,45	4,00	0,98	1,16	0,32	1,27	0,56	7,01
Прокаленный	80,90	10,20	4,30	1,10	1,25	0,35	1,37	0,60	–

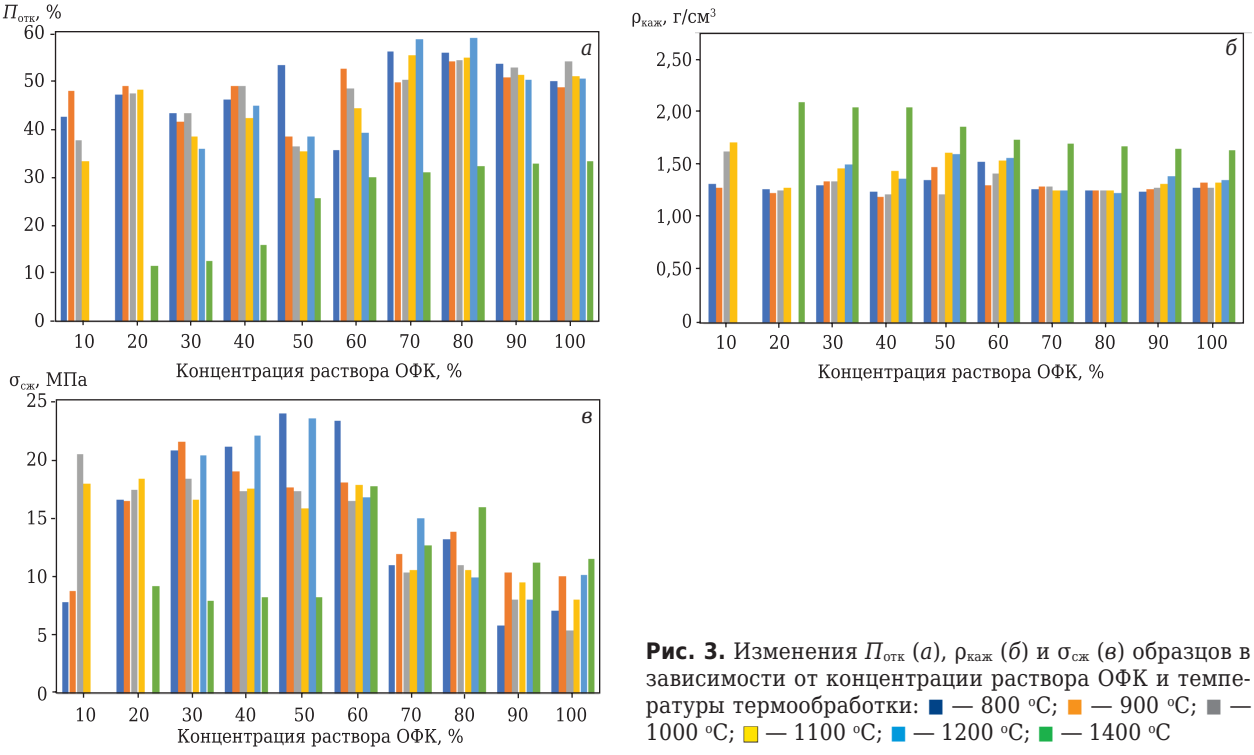

Рис. 3. Изменения $П_{отк}$ (*а*), $\rho_{каж}$ (*б*) и $\sigma_{сж}$ (*в*) образцов в зависимости от концентрации раствора ОФК и температуры термообработки: ■ — 800 °С; ■ — 900 °С; ■ — 1000 °С; ■ — 1100 °С; ■ — 1200 °С; ■ — 1400 °С

$\rho_{каж}$, $\sigma_{сж}$ возрастает до 13–18 МПа. Воздушная усадка образцов не превышает 10 %. Окраска остается темно-коричневой.

Результаты РФА (рис. 4) показали, что от концентрации раствора ОФК, введенной в состав, зависит количество в образцах кристобалита (табл. 2). При 40 %-ном растворе ОФК кристобалит присутствует в количестве 46 %, а при 70 %-ном — увеличивается до 71 %. При более низких температурах (от 800 до 1200 ˚С) такой разницы не наблюдается. Увеличение количества кристобалита в образцах позволяет повысить температуру применения теплоизоляционной смеси, поскольку его присутствие увеличивает огнеупорность шихты.

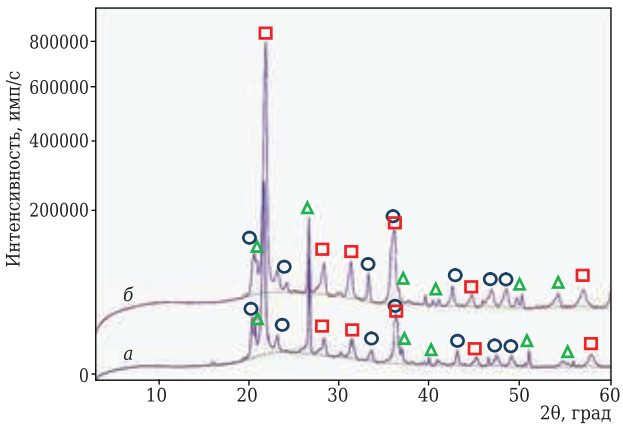

Рис. 4. Результаты РФА диатомита с концентрацией раствора ОФК 40 % (*а*) и 70 % (*б*) после термообработки при 1400 ˚С: △ — кварц; ○ — тридимит; □ — кристобалит

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие ОФК с диатомитом Ильинского месторождения. Установлено, что в системе ОФК – диатомит при концентрации ОФК в водном растворе 40 % и более при 1400 ˚С образуется 46 % кристобалита, 24,4 % тридимита и 7 % муллита. С увеличением концентрации ОФК до 70 % содержание кристобалита возрастает до 70–71 %.

Диатомитовые образцы, сформованные на водном растворе ОФК, не разрушаются и не оплавляются при 1400 ˚С, в то время как образцы, не содержащие ОФК, начинают плавиться при нагреве выше 900 ˚С.

Таблица 2. **Фазовый состав диатомита с концентрацией ОФК 40 и 70 % после термообработки при 1400 ˚С**

Минеральная фаза	Содержание фазы, %, в диатомите с ОФК	
	40 %-ной	70 %-ной
Кварц	25,36	11,5
Кристобалит	46	71
Гематит	–	0,2
Муллит	7,07	–
Тридимит	21,4	17,2

Библиографический список

1. ***Аксельрод, Л. М.*** Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы / *Л. М. Аксельрод* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 3–13.

2. ***Архангельский, А. Л.*** Горные породы Свердловской области / *А. Л. Архангельский.* — Свердловск : УПИ, 1996. — 296 с.

3. ***Кривенко, А. П.*** Опыт применения универсальных теплоизолирующих смесей для промежуточного ков-

ша / *А. П. Кривенко, А. Н. Легченков, Ю. В. Климов* [и др.] // Сталь. — 2007. — № 11. — С. 13–16.

4. ***Кащеев, И. Д.*** Технология неформованных огнеупоров / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной*. — Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2022. — 424 с.

5. ***Kashcheev, I. D.*** Unmolded diatomite based heat insulating material for aluminum alloys / *I. D. Kashcheev, A. E. Glyzina, A. B. Finkel'shtein* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 362–364.

Кащеев, И. Д. Неформованный теплоизоляционный материал на основе диатомита для алюминиевых сплавов / *И. Д. Кащеев, А. Э. Глызина, А. Б. Финкельштейн* [и др]. // Новые огнеупоры. — 2019. — № 7. — С. 43–46. ■

Получено 25.02.22
© И. Д. Кащеев, А. Э. Глызина, В. М. Устьянцев, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Tecna 2022 — 27-я международная выставка технологий и оборудования для керамической промышленности

27–30 сентября 2022 г. г. Римини, Италия

Tecnargilla будет проходить в выставочном центре Римини в соответствии с традицией, которая существовала ранее. Принимая во внимание текущую международную ситуацию, единственный способ обеспечить высокий уровень ведущей мировой выставкой керамических технологий — это поддержание ее обычного двухгодичного формата. По этой причине было принято решение не изменять двухгодичную периодичность выставки, которая традиционно проводится в Римини в четные годы. Tecnargilla, организованная Итальянской выставочной группой в сотрудничестве с Acimac, меняет свое название на **Tecna**.

Секторы выставки:

- Сырье и массы, химические изделия и добавки
- Добыча сырья и подготовка, взвешивание и дозирование
- Прессование, формование и литье
- Сушка, обжиг и тепловые системы
- Сортировка, упаковка и паллетизация
- Качество и управление производственным процессом
- Обработка поверхности, инструменты для окончательной обработки и принадлежности
- Лабораторное и измерительное оборудование
- Приспособления для применения сжатого воздуха, электричества, электронной и нагревательной системы
- Огнеупорные материалы, ролики, печная фурнитура и плиты
- Инструменты, запасные части и принадлежности
- Разное: проектирование, консультационные услуги издательства, торговые ассоциации, разные организации и т. д.

https://en.tecnaexpo.com/