

УДК 666.762.3:669.162.266.233(55)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ D-optimal ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВОЙ НАБИВНОЙ СМЕСИ СИСТЕМЫ $MgO-SiO_2-SiC-C$ ДЛЯ ЖЕЛОБОВ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Для разработки набивной смеси применена методика D-optimal, которая гарантирует содержание в новом типе набивной смеси оптимального количества углеродсодержащего сырья — карбида кремния, графита и пека. По специальной программе были изготовлены 16 образцов различного состава, а затем оценена их прочность в высушенном и обожженном состоянии. Были исследованы 12 моделей для подбора оптимального состава. В модели, в которой уровень желаемых свойств достиг 78,5 %, содержалось 11,7 мас. % карбида кремния, 2,6 мас. % графита и 5,7 мас. % пека. Это оптимальный состав набивной массы системы $MgO-SiO_2-SiC-C$.

Ключевые слова: набивная смесь, методика D-optimal, желоба доменной печи, программное обеспечение.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы было проведено множество исследований по монолитным огнеупорам для литейного двора доменных печей, включающего главный желоб, желоба для выпуска чугуна и шлака, скиммерную плиту. Футеровка главного желоба подвергается окислению шлаком и коррозии от воздействия шлака и FeO металла, термическому и механическому отслаиванию, абразивному воздействию расплавленного металла и шлака [1–3]. Главный желоб расположен между выпускным отверстием и скиммерной плитой. Из-за разницы плотности шлака и расплавленного чугуна [4] шлак проходит через верхнюю часть желоба (шлаковый пояс), а металл — через его нижнюю часть (зона металла). Когда шлак и расплавленный чугун достигают скиммерной плиты, потоки разделяются и направляются к шлаковой канавке и желобу для выпуска чугуна [3, 4]. При разработке огнеупоров для главного желоба учитываются конкретные условия эксплуатации шлакового пояса и зоны металла. Для футеровки желоба для выпуска чугуна и шлаковой канавки обычно применяют набивные массы. В последнее десятилетие в литейном дворе доменных печей широко используют монолитные огнеупоры системы $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ [5, 6]. В качестве алюмосиликатного сырья в монолитных огнеупорах

применяют табулярный глинозем, плавленный корунд, кальцинированный боксит, синтезированный муллит и шамот, в качестве углеродного сырья — графит, пек, сажу и антрацит [6].

При производстве чугуна в доменных печах шлак является основным или нейтральным, а алюмосиликатные материалы являются кислыми или нейтральными, в результате чего коррозия может ускоряться. Кроме того, высокоглиноземистые материалы дороже, чем магнезиальносилкатные высокой степени чистоты [7]. Авторы настоящей статьи с использованием методики D-optimal разработали набивную смесь системы $MgO-SiO_2-SiC-C$. Методика дает возможность изготавливать образцы таким образом, чтобы их свойства зависели от пропорции сырьевых материалов, причем содержание сырьевых материалов равно определенному числу [8–10]. Для моделирования смесей используют две компьютерные программы: minitab и design-expert. В настоящем исследовании использовали программу design-expert [11].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В программе design-expert существуют четыре модели для отбора образцов: линейные (Liner), квадратичные (Quadratic), кубические (Cubic) и специальные кубические (Special Cubic). Разница между этими моделями заключается в степени их свободы и количестве требуемых образцов. Степень свободы моделей — это количество переменных величин, способных воздействовать на свойства образцов [10, 11]. Для эксперимента с более высокой степенью свобо-



Э. Салахи
E-mail: e-salahi@merc.ac.ir

ды следует подбирать большее количество образцов для того, чтобы оценить их качество. При использовании модели Linear берут 13 образцов, модели Quadratic — 16, модели Cubic — 20, модели Special Cubic — 20 образцов или более [11]. Авторы использовали модель Quadratic, так как количественное соотношение сырьевых материалов и окисление углеродистых материалов могут влиять на свойства образцов. Известно, что количество углеродистого материала может изменяться в пределах 2–8 мас. % при использовании графита и пека и в пределах 4–16 мас. % при использовании карбида кремния. В этом случае можно получить хорошие физические, механические и термомеханические свойства. Общее количество углеродных материалов 20 мас. % [12]. Плотнospеченный магнезит, кальцинированный змеевик, хлорит магния и микросилика были взяты в качестве оксидного сырья. Их содержание составило 70 мас. % общей массы набивной смеси. Плотнospеченный магнезит и кальцинированный змеевик использованы для формирования структуры набивной массы.

Гранулометрический состав массы мельче 5 мм. При нагреве набивной массы в процессе эксплуатации в кальцинированном змеевике образуются форстерит *in situ*. Хлорит магния и микросилику применяют для однородного состояния массы после перемешивания, причем при этом образуется легкоплавкая фаза, что ускоряет спекание и образование форстерита *in situ*. Микросилика способствует снижению пористости, благодаря чему повышаются кажущаяся плотность и предел прочности при сжатии материала. В ходе разработки образцов использовали диаграмму состояния системы $MgO-SiO_2$. Из рис. 1 видно, что для нейтральных и основных магнезиальносиликатных огнеупоров химический состав следует подбирать из форстерита $2MgO \cdot SiO_2$ и периклаза.

Форстерит является промежуточным соединением в диаграмме системы $MgO-SiO_2$. Он имеет призматическую кристаллографическую систему кристалла, пространственную группу $Pbnm$, параметры кристаллической структуры: $a = 4,754 \text{ \AA}$, $b = 10,19 \text{ \AA}$ и $c = 5,19 \text{ \AA}$ [13]. Форстерит характеризуется высокой температурой плавления (1910°C), отличным показателем сопротивления ползучести при высоких температурах, низкой теплопроводностью и высокой коррозионной стойкостью к воздействию расплавленного чугуна, а также основного и нейтрального шлака. Благодаря этому форстерит является подходящим материалом для изготовления набивных масс для футеровки шлаковой канавки и желоба для выпуска чугуна доменной печи [14, 15]. На основании химического состава форстерита, содержащего 57 мас. % MgO , разработан состав образцов таким образом, чтобы получить стехиометрическое количество MgO

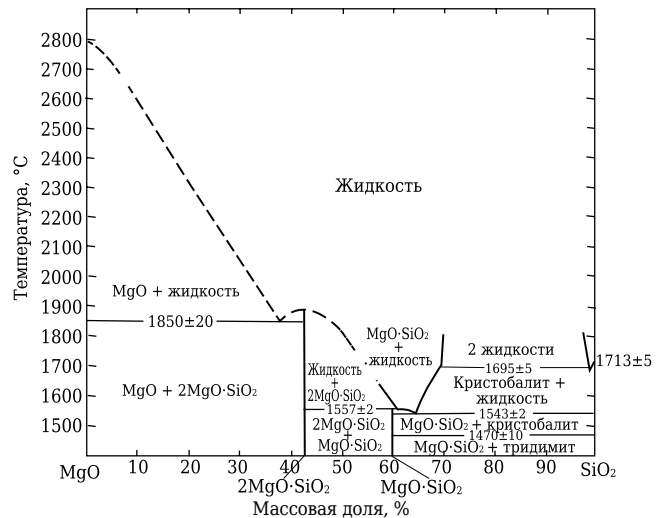


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $MgO-SiO_2$

в форстерите. При изготовлении образцов использовали весы с точностью 1 г и смеситель «Hobart». Сырьевые компоненты перемешивали насухо в течение 10 мин при частоте вращения емкости 100 об/мин. При влажном перемешивании к сухой смеси добавляли 10 мас. % мелассы (черной патоки), и процесс перемешивания продолжался еще 5 мин до достижения гомогенного состояния смеси. Образцы были сформованы на гидравлическом прессе под давлением 10 МПа. Было изготовлено 6 образцов в виде цилиндров высотой и диаметром 5 см для определения физических свойств при одинаковых условиях. Разница между 16 образцами заключалась в количестве карбида кремния, графита и пека. В табл. 1 приведен состав 16 образцов, подобранный по методике составления смесей D-optimal.

Все 6 образцов были высушены при 175°C в течение 2 ч, 3 из них были обожжены в коксо-

Таблица 1. Состав 16 образцов, подобранный по методике составления смесей D-optimal

Образец	Содержание, мас. %		
	SiC	графит	пек
1	11	5	4
2	13	2	5
3	9	6	5
4	16	2	2
5	10	8	2
6	6	7	7
7	7	5	8
8	10	2	8
9	7	8	5
10	4	8	8
11	12	4	4
12	10	6	4
13	10	5	5
14	13	5	2
15	8	6	6
16	14	3	3

* Все образцы содержат, мас. %: плотнospеченный магнезит 25, кальцинированный змеевик 28, хлорит магния 15, микросилика 3.

вой колоше в течение 2 ч при 1100 °С и скорости нагрева 5 °С/мин. Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ высушенных и обожженных образцов определен с точностью $\pm 0,1$ МПа.

Для разработки оптимального состава образца оценивали 12 моделей уравнений, разница между которыми заключалась в способах подбора химического состава и анализе результатов. Критерии оптимального образца с разрабатываемой шихтой по методике D-optimal следующие: минимальный, максимальный и средний показатели $\sigma_{сж}$ образцов в обожженном состоянии должен соответствовать минимальному, а образцов в высушенном состоянии — максимальному или в диапазоне показателей $\sigma_{сж}$. Если максимальным является только показатель $\sigma_{сж}$ образца в высушенном состоянии, это не является оптимальным решением для данного типа набивных масс при их использовании в реальных условиях эксплуатации. Еще один критерий подбора оптимального состава — минимальный уровень распространения ошибки — propagation of Error (POE). Более подробное описание методики D-optimal можно получить в публикациях [8], [11].

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Химический состав сырья (стандарт ASTM C547), используемого для изготовления образцов, приведен в табл. 2, рентгенограммы показаны на рис. 2.

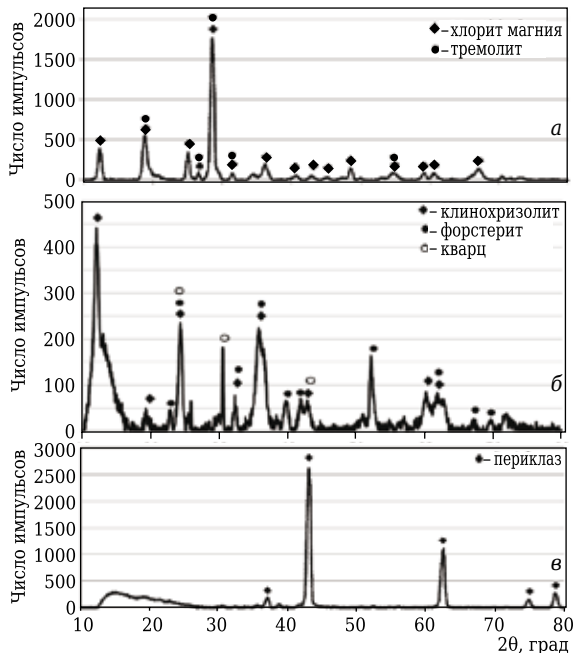


Рис. 2. Дифрактограммы хлорита магния (а), кальцинированного змеевика (б) и плотнospеченного магнезита (в)

Таблица 2. Химический состав сырья, использованного для изготовления образцов, %

Материал	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	$\Delta m_{прк}$
Хлорит магния	30,12	3,85	2,10	2,28	0,05	53,68	0,04	0,01	7,72
Кальцинированный змеевик	49,60	0,38	0,56	8,92	—	38,68	0,024	0,012	1,46
Плотнospеченный магнезит	94,85	0,21	1,19	0,54	—	2,75	0,03	0,14	0,32
Микросилика	0,68	0,31	0,36	0,60	—	96,10	0,22	0,23	1,50

РЕЗУЛЬТАТЫ

Прочность при сжатии образцов в высушенном и обожженном состоянии

В табл. 3 представлены показатели $\sigma_{сж}$ образцов в высушенном и обожженном состоянии.

Прогноз химического состава и $\sigma_{сж}$ образцов по 12 моделям составления рецепта

В табл. 4 приведены состав и $\sigma_{сж}$ образцов. Состав образцов разработан по 12 моделям по методике прогнозирования состава D-optimal.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 3 и 4 видно, что образцы из сырья с более высоким содержанием летучих веществ, такого как пек и графит, обладают меньшим $\sigma_{сж}$ при высоких температурах (1100 °С), но пек с низкой температурой плавления (~140 °С) смачивает поверхность частиц матрицы набивной массы. Поэтому высушенные образцы демонстрируют улучшение свойств по мере увеличения содержания в них пека. В 12 рассмотренных моделях прогнозируется различное содержание карбида кремния, графита и пека. Для выбора оптимальной модели необходимо ориентироваться на разработку массы желаемого качества. Из табл. 4 видно, что модель 5 дает наибольшую гарантию получения желаемых свойств и имеет наивысший показатель $\sigma_{сж}$ образцов в обожженном состоянии. Поэтому был выбран оптимальный состав, подобранный с помощью модели 5. Для доказательства точности этого

Таблица 3. Показатели $\sigma_{сж}$ образцов 1–16 в высушенном и обожженном состоянии

Образец	$\sigma_{сж}$ * образца в высушенном состоянии, МПа	$\sigma_{сж}$ * образца в обожженном состоянии, МПа
1	18,1; 19,7; 22,7	5,8; 6,5; 7,0
2	20,2; 21,5; 22,3	5,2; 6,0; 6,4
3	17,8; 18,4; 19,3	5,2; 5,9; 6,4
4	18,8; 19,3; 20,1	6,8; 7,1; 7,4
5	13,5; 13,8; 14,3	6,0; 6,3; 6,7
6	16,8; 18,0; 19,4	6,4; 6,6; 6,9
7	19,0; 20,3; 21,9	5,8; 5,9; 6,1
8	14,4; 14,9; 15,3	6,5; 6,8; 7,0
9	14,5; 15,3; 15,9	6,0; 6,3; 6,5
10	16,8; 17,2; 17,9	5,6; 6,0; 6,2
11	14,1; 15,4; 16,6	6,5; 6,7; 6,8
12	15,1; 15,7; 16,7	6,2; 6,5; 6,8
13	16,9; 17,4; 17,9	6,6; 6,9; 7,1
14	13,6; 14,2; 14,9	6,2; 6,7; 7,2
15	13,1; 15,6; 18,3	6,1; 6,3; 6,6
16	9,6; 10,7; 11,3	6,0; 6,2; 6,5

* Указаны минимальные, средние и максимальные значения соответственно.

Таблица 4. Состав и $\sigma_{сж}$ образцов, разработанных по 12 моделям

Модель	Прогнозируемое содержание, %			Прогнозируемый показатель $\sigma_{сж}^*$, МПа, образца		Вероятность достижения желаемых свойств с помощью используемой модели, %
	SiC	графит	пек	высушенного	обожженного	
1	10,6	3,0	6,4	16,33; 17,16; 18,52	6,00; 6,41; 6,68	76,0
2	11,0	3,0	6,0	16,36; 17,19; 18,54	5,99; 6,42; 6,69	74,0
3	11,4	3,7	4,9	15,66; 16,56; 17,65	6,01; 6,45; 6,76	75,2
4	11,6	3,4	5,0	15,84; 16,74; 17,85	6,00; 6,45; 6,75	71,4
5	11,7	2,6	5,7	16,22; 17,07; 18,39	5,95; 6,44; 6,77	78,5
6	11,8	2,5	5,7	16,25; 17,07; 18,38	5,95; 6,44; 6,77	76,2
7	11,5	3,7	4,8	15,49; 16,40; 17,48	6,00; 6,45; 6,75	75,6
8	11,5	3,5	5,0	15,64; 16,56; 17,66	5,99; 6,44; 6,74	72,8
9	10,5	2,9	6,6	16,92; 17,70; 19,10	5,89; 6,34; 6,62	73,0
10	11,25	2,25	6,5	17,18; 17,85; 19,14	5,83; 6,39; 6,67	71,3
11	11,0	4,0	5,0	15,78; 16,70; 17,89	5,91; 6,38; 6,74	71,9
12	11,2	3,6	5,2	16,06; 16,99; 18,19	5,89; 6,38; 6,73	68,5

* Указаны минимальные, средние и максимальные показатели соответственно.

предположения были изготовлены 6 образцов при тех же условиях, при которых были изготовлены 16 образцов. Они таким же образом были высушены и обожжены, определен их $\sigma_{сж}$ на приборе для определения предела прочности при сжатии. Предел прочности при сжатии контрольного образца в высушенном и обожженном состоянии, выбранного по модели 5, приведен ниже:

Показатель $\sigma_{сж}$ образца в высушенном состоянии, МПа:	
минимальный.....	16,50
средний.....	17,40
максимальный.....	18,10
Показатель $\sigma_{сж}$ образца в обожженном состоянии, МПа:	
минимальный.....	6,40
средний.....	7,10
максимальный.....	7,70

Как видно, показатели $\sigma_{сж}$ высушенных и обожженных образцов, замеренные на приборе, очень близки. Иногда они даже выше спрогнозированных показателей, полученных с помощью методики D-optimal. На основании проведенного исследования сделан вывод, что оптимальный химический состав набивной массы для футеровки желобов для выпуска чугуна доменной печи в системе MgO–SiO₂–SiC–C с добавкой 2–8 мас. % пека и графита и 4–16 мас. % карбида кремния (если судить по показателям $\sigma_{сж}$ высушенных и обожженных образцов) такой: 11,7 мас. % карбида кремния, 2,6 мас. % графита и 5,7 мас. % пека. Есть смысл подобрать еще более точный химический состав данного типа набивной массы с помощью методики D-optimal путем замеров не только предела прочности

при сжатии, но и предела прочности при изгибе, кажущейся плотности, открытой пористости и коррозионной стойкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Методика подбора состава шихты D-optimal подходит для разработки новых видов набивных масс для желобов доменных печей.
- Свойства набивной массы зависят от соотношения сырьевых материалов и окисления углеродсодержащих материалов при высоких температурах, поэтому при разработке набивных масс использовали квадратичную модель.
- Увеличение количества летучих сырьевых материалов, таких как графит и пек, ведет к снижению прочности при высоких температурах.
- Поскольку графит обладает смачивающим действием, при увеличении его количества происходит проскальзывание частиц, в результате чего прочность материала в высушенном состоянии снижается. Основная цель использования графита состоит в повышении термостойкости и коррозионной стойкости к воздействию шлака и расплава металла.
- Предел прочности при сжатии повышается при увеличении количества пека, поскольку он обладает низкой температурой плавления и смачивает поверхность частиц набивной массы, соединяя их между собой.
- Карбид кремния повышает прочность материала в высушенном и обожженном состоянии, поскольку действует как наполнитель.

Библиографический список

1. **Pilli, V.** Study on the alumina – silicon carbide – carbon based trough castable / V. Pilli, R. Sarkar, S. K. Pal // Department of Ceramic Engineering. Rourkela, India: National Institute of Technology, 2015.
2. **Wang, Z.** Monolithic refractories in casting house of blast furnace / Z. Wang, X. Cao, H. Shi, S. Wang, H. Zhang // 8th India International Refractory Congress, Kolkata India, 2010. — P. 249–258.
3. **Chang, P. L.** Effect of additives on the properties of Al₂O₃–SiC–C blast furnace runner materials / P. L. Chang, L. Y. Wu, Y. C. Pan // Proceedings of the 55th International Colloquium on Refractories, 16–19 2012, Aachen, Germany.
4. **Prompt, N.** High temperature mechanical characterization of an alumina refractory concrete for Blast Furnace main trough. Part I. General context / N.

Prompt, E. Ouedraogo // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28. — P. 2859–2865.

5. **Luz, A. P.** Effect of Al_4SiC_4 on the Al_2O_3 - SiO_2 - SiC -C refractory castables performance / A. P. Luz, M. M. Miglioli, T. M. Souza [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38. — P. 3791–3800.

6. **Borzov, D. N.** Development of low cement castables of the Al_2O_3 - SiC -C system / D. N. Borzov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2002. — Vol. 43, № 3/4. — P. 141–144.

7. **Braulio, M. A. L.** Basic slag attack of spinel-containing refractory castables / M. A. L. Braulio, A. G. T. Martinez, A. P. Luz [et al.] // Ceram. Int. — 2011. — Vol. 37. — P. 1935–1945.

8. **Hoang, P.** Springer Handbook of Engineering Statistics / P. Hoang. — New Jersey : Springer-Verlag London Limited, 2006.

9. **Zhu, L.** A D-optimal design for estimation of parameters of an exponential-linear growth curve of nanostructures / L. Zhu, T. Dasgupta, Q. Huang // University of Southern California, Department of Statistics. Los Angeles, USA: Harvard University, 2010.

10. **Triefenbach, F.** The D-optimal approach and its implementation as a computer algorithm / F. Triefenbach, J. Börstler, T. Stehling // Department of Engineering and

Business Sciences. UMEA, Sweden : Department of Computing Science. — 2008.

11. **Anderson, M. J.** Computer-aided tools for optimal mixture design / M. J. Anderson, P. J. Whitcomb. — Minneapolis : Stat-Ease, Inc., 1999.

12. **Ye, F.** High temperature mechanical properties of bauxite-based SiC -containing castables / F. Ye, M. Rigaud, X. Liu, X. Zhong // Ceram. Int. — 2004. — P. 801–805.

13. **Adriana, M.** Research and development of new nanomaterials based on magnesium silicates. PhD Thesis, University of Cluj-Napoca. — 2013.

14. **Jing, L.** Synthesis process of forsterite refractory by iron ore tailings / L. Jing, W. Qi, L. Jihui, L. Peng // J. Environ. Sci. — 2009. — P. 92–95.

15. **Cheng, T. W.** A Study of synthetic forsterite refractory materials using waste serpentine cutting / T. W. Cheng, Y. C. Ding, J. P. Chiu // Miner. Eng. — 2002. — Vol. 15. — P. 271–275. ■

Получено 03.05.16

© А. Дж. Никхас, Э. Салахи, М. Разави, 2017 г.

Пер. — С. Н. Клявлини

(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12th International Exhibition & Conference
29 - 31 August 2018
Pragati Maidan, New Delhi, India



MINERALS, METALS, METALLURGY & MATERIALS 2018 (MMMM)

12-я Международная выставка металлургической и горнодобывающей промышленности

29–31 августа 2018 г.
г. Дели, Индия

Тематика:

- оборудование и технологии для производства металлов
- сталелитейное оборудование
- прокатные станы
- производство алюминия, меди, цинка, свинца
- производства нержавеющей стали
- производство труб и трубопроводов
- производство и обработка листового металла
- огнеупоры
- оборудование и технологии для горнодобывающей промышленности
- подъемно-транспортное оборудование
- технологии металлообработки
- оборудование для литья, формовки иковки металлов
- обработка поверхностей и защита от коррозии
- оборудование и технологии для сварки и резки
- системы автоматизации
- контрольно-измерительное оборудование
- технологии безопасности и средства защиты и др.

<http://www.mmmm-expo.com/>