

К. Т. Н. О. Н. Борисенко¹, Д. Т. Н. Г. Д. Семченко²,
В. В. Повшук², О. А. Васюк²

¹ Харьковский национальный экономический университет имени Семёна Кузнеця,
г. Харьков, Украина

² Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина

УДК 666.94:666.368

СТОЙКИЕ К ОКИСЛЕНИЮ НАНОУПРОЧНЕННЫЕ ПУ-ОГНЕУПОРЫ. Часть 5. Оптимизация зернового состава заполнителя с помощью симплекс-решетчатого метода планирования при использовании комплексного модифицирования компонентов шихты*

С использованием симплекс-решетчатого планирования эксперимента исследовано влияние фракционного состава периклазового заполнителя на свойства ПУ-огнеупоров, при производстве которых применяли комплексное модифицирование компонентов шихты, термообработанных при 180 и 1350 °С. Оптимизирован фракционный состав периклазового заполнителя, обеспечивающий достижение заданных показателей свойств ПУ-материала для повышения стойкости к окислению за счет создания антиоксиданта $Al + SiC + Ni(NiO)$ из органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$ при использовании неорганической соли никеля в качестве его источника.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, фенолформальдегидная смола (ФФС), модифицирование, комплекс $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$, симплекс-решетчатое планирование эксперимента.

Для производства периклазоуглеродистых (ПУ) огнеупоров используют плотноспеченные и плавленные периклазовые порошки, крупнокристаллический графит, а также специальные добавки, формирующие структуру изделий (связки, антиокислительные добавки и др.). Периклаз — один из наиболее востребованных огнеупорных сырьевых материалов. Качество периклазовых порошков улучшается с увеличением содержания в них MgO , размера кристаллов периклаза и кажущейся плотности зерен с соответствующим уменьшением их пористости [1]. Периклазовые порошки кроме необходимого химического состава должны иметь максимально возможную плотность и высокое отношение CaO/SiO_2 [2, 3]. Требования по содержанию SiO_2 в порошках, как правило, более

жесткие, чем по CaO , что с физико-химической точки зрения целиком оправданно: MgO как основной компонент шихты образует расплавы с SiO_2 при более низких температурах, чем с CaO ; совместимость с графитом (углеродом) у CaO также лучше, чем с SiO_2 [4]. Максимальное содержание CaO и SiO_2 составляет 2,34 и 1,45 % соответственно [5].

Периклазовые порошки перед поступлением в технологический процесс классифицируют на отдельные фракции. Для производства изделий верхнюю границу размера зерна устанавливают менее 3 мм, при изготовлении большемерных бетонных блоков он достигает 15–20 мм [6]. По данным [6], содержание отдельных фракций периклаза при использовании для увлажнения шихты чистой ФФС составляет, %: фракции 3–1 мм 30–60 (50), мельче 1 мм 15–50 (20), тонкомолотой фракции мельче 0,063 мм 10–30 (20), графита 5–25 (10); в скобках указаны средние величины. Функциональные добавки (смола, антиоксидант и др.), как правило, вводят в количестве от 3 до 6 % сверх 100 % шихты [6].

Задача исследования — проведение оптимизации зернового состава периклазового заполнителя с помощью симплекс-решетчатого планирования эксперимента для получения

* Окончание. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 9 за 2016 г., часть 2 — в № 11 за 2016 г., часть 3 — в № 1 за 2017 г., часть 4 — в № 7 за 2017 г.



Л. А. Анголенко
E-mail: gala-shabanova@ukr.net

ПУ-материалов с более высокими эксплуатационными характеристиками при использовании модификаторов шихты для создания органо-неорганического комплекса, являющегося прекурсором самоармирующих углеродистую связку наночастиц SiC и Ni (NiO).

Для изготовления ПУ-образцов использовали плавленый периклаз различных фракций: 2–1, мельче 1 и мельче 0,08 мм; графит (в количестве 3 % сверх 100 % шихты); антиоксидант — алюминиевый порошок; жидкую и порошкообразную ФФС; уротропин; модификаторы. ФФС модифицировали ЭТС-40, графит — золев на основе гидролизата ЭТС-40 с 20 %-ным раствором NiCl₂. В связи с отсутствием в настоящее время производства ЭТС-32 был использован ЭТС-40, который в исходном состоянии представляет собой более гидролизированный продукт тетраэтоксисилана, что отрицательно сказывается на текучести модифицированной ФФС. Из гидролизатов ЭТС-40 получают более рыхлые кластеры при гелеобразовании, что может сказаться на плотности пленок на поверхности графита при их нанесении и ухудшить степень защиты его от окисления. В шихты вводили модификаторы для создания в ПУ-материале органо-неорганического комплекса (–CH₃)–(SiO₂)_n–Ni(NiO)–C — прекурсора для синтеза дополнительных антиоксидантов SiC и Ni(NiO) [7].

Модифицирование ФФС элементоорганическим соединением приводит к уменьшению ее термодеструкции, что делает процесс эксплуатации огнеупоров более экологически безопасным; при этом в шихте увеличивается количество скоксованного углерода [8]. Таким образом, при введении в шихту модифицированной ФФС эксплуатационные характеристики ПУ-материалов улучшаются. Графит модифицировали непосредственно перед введением его в технологический процесс, в результате чего при службе таких огнеупоров на поверхности графита выше 1000 °C будет образовываться защитный слой с NiO [9], который дополнительно защищает графит от окисления. То есть выгорание углерода будет уменьшаться, что приведет к улучшению эксплуатационных свойств ПУ-огнеупоров [10].

Зернистые фракции периклаза вводили в шихту согласно плану симплекс-решетчатого планирования эксперимента (см. таблицу) и варьировали в следующих пределах: фракцию 2–1 мм в пределах 40–70 %, мельче 1 мм 20–55 %, мельче 0,08 мм 10–40 %. Образцы термообработывали при 180 и 1350 °C и определяли их открытую пористость $P_{отк}$, кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ и предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$. С помощью симплекс-решетчатого планирования эксперимента при использовании программного пакета Statistica были получены следующие уравнения регрессии в системе состав – свойства:

1) для образцов, термообработанных при 180 °C:

$$\sigma_{сж} (180 \text{ } ^\circ\text{C}) = 50x + 49y + 41z - 14xy - 22xz + 24yz + 126xyz,$$

$$P_{отк} (180 \text{ } ^\circ\text{C}) = 2,81x + 2,79y + 2,67z - 0,08xy - 0,069xz + 0,084yz + 0,63xyz,$$

$$\rho_{каж} (180 \text{ } ^\circ\text{C}) = 10x + 10,8y + 14,8z + 4xy + 3,6xz + 2,4yz - 56,1xyz;$$

2) для образцов, термообработанных при 1350 °C:

$$\sigma_{сж} (1350 \text{ } ^\circ\text{C}) = 16x + 18y + 16z - 22xy - 8xz + 10yz - 12xyz,$$

$$P_{отк} (1350 \text{ } ^\circ\text{C}) = 2,74x + 2,72y + 2,63z - 0,08xy + 0,06xz + 0,02yz - 0,99xyz,$$

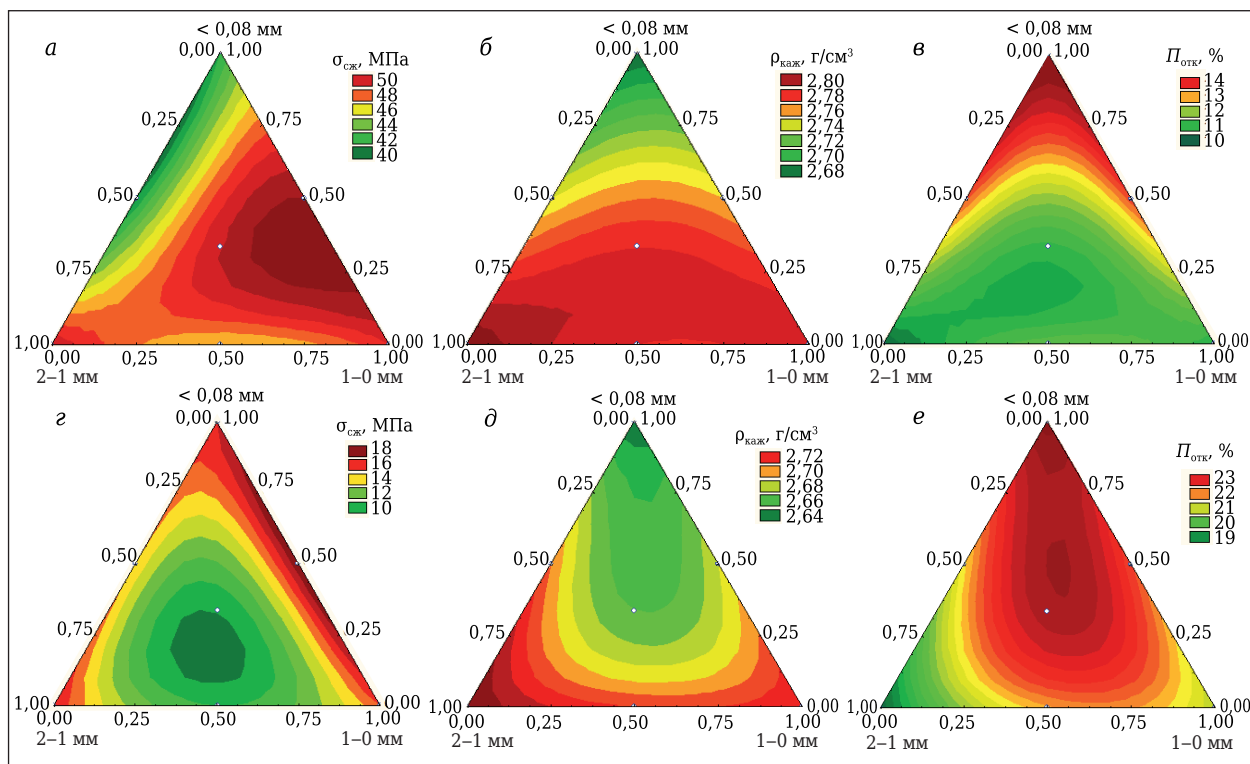
$$\rho_{каж} (1350 \text{ } ^\circ\text{C}) = 18,3x + 20,8y + 23,9z + 8,6xy + 1,2xz - 0,2yz + 36xyz$$

и установлены зависимости свойств ПУ-образцов от фракционного состава периклазового заполнителя (см. рисунок).

Анализируя взаимосвязь фракционный состав периклазового заполнителя – свойства ПУ-образцов, термообработанных при 180 °C (см. рисунок, а–в), можно наблюдать, что максимальные значения прочности, плотности и минимальные значения пористости находятся в нижней части концентрационных треугольников, а именно приближаются к области, в которой содержание фракции 2–1 мм максимально. Хотя максимальную прочность (см. рисунок, а) можно наблюдать и при небольшом введении крупной фракции. Однако эти составы не имеют максимальной плотности (см. рисунок, б) и ми-

Матрица симплекс-решетчатого планирования эксперимента

Номер состава	Кодовое значение			Факторы (натуральные значения)					
				при 180 °C			при 1350 °C		
				$\sigma_{сж}$, МПа	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, МПа	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³
1	1	0	0	50	10,0	2,81	16	2,74	18,3
2	0	1	0	49	10,8	2,79	15	2,72	20,8
3	0	0	1	41	14,8	2,67	16	2,63	23,9
4	0,5	0,5	0	46	11,4	2,78	10	2,71	21,7
5	0,5	0	0,5	40	13,3	2,74	14	2,7	21,4
6	0	0,5	0,5	51	13,4	2,75	18	2,68	22,3
7	0,33	0,33	0,33	50	10,9	2,78	9	2,66	23,4



Зависимости фракционный состав заполнителя – $\sigma_{сж}$ (а, г), $\rho_{каж}$ (б, д), $P_{отк}$ (в, е) ПУ-образцов, термообработанных при 180 (а–в) и 1350 °С (г–е)

нимальной пористости (см. рисунок, в), т. е. такое сочетание зернистых фракций периклаза не дает достаточного уплотнения после термообработки при 180 °С. Установлено, что модификатор графита на основе гидролизата этилсиликата именно с неорганической солью $NiCl_2$ отрицательно сказывается на прессовании массы и пористости образцов после коксования.

При рассмотрении взаимосвязи фракционный состав периклазового заполнителя – свойства ПУ-образцов, термообработанных при 1350 °С (см. рисунок, г–е), наблюдается довольно узкий диапазон высокой прочности (см. рисунок, г) и плотности (см. рисунок, д) при низкой пористости (см. рисунок, е), и он сдвигается в область, в которой содержание фракции 2–1 мм максимально, т. е. уплотнение образцов при таком сочетании фракций с использованными модифицированными компонентами шихты (ФФС и графитом) при высокотемпературном нагревании до 1350 °С проходит интенсивнее при использовании в шихте более крупных фракций (2–1 мм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизирован фракционный состав периклазового заполнителя, обеспечивающий достижение заданных показателей свойств ПУ-материала для повышения стойкости к окислению за счет создания антиоксиданта $Al + SiC + Ni(NiO)$ из органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n-Ni(NiO)-C$ при использовании

неорганической соли никеля в качестве его источника.

В результате проведенных исследований установлено, что для получения ПУ-материалов с высокими эксплуатационными характеристиками — $\sigma_{сж}$ выше 50 МПа, $\rho_{каж}$ более 2,81 г/см³ и $P_{отк}$ менее 10 % — и при использовании комплексного модифицирования компонентов шихты (с применением для модифицирования графита гидролизата с неорганической солью никеля при одновременном модифицировании ФФС алкоксидом кремния, что способствует созданию органо-неорганического комплекса, являющегося прекурсором компонентов для синтеза дополнительных антиоксидантов в ПУ-огнеупорах, защищающих графит от окисления) в ее состав желательно вводить фракции периклазового заполнителя в следующем соотношении, мас. %: фракции 2–1 мм 65–70, мельче 1 мм 20–25, мельче 0,08 мм 10–15.

Библиографический список

1. **Сиваш, В. Г.** Плавленный периклаз / В. Г. Сиваш, В. А. Перепелицын, Н. А. Митюшов. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2001. — 584 с.
2. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов : уч. пособие для вузов / К. К. Стрелов, И. Д. Кашеев. — М. : Металлургия, 1996. — 608 с.
3. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.
4. **Юдина, В. Е.** Патентирование изобретений в области создания новых огнеупорных материалов и спо-

собои их получения / В. Е. Юдина, Г. А. Макаровская // Новые огнеупоры. — 2004. — № 1. — С. 61–67.

5. **Аксельрод, Л. М.** Высококачественное периклазовое сырье для производства современных видов огнеупоров / Л. М. Аксельрод, Ф. С. Каплан, Г. Г. Мельникова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 5. — С. 23–30.

6. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

7. **Семченко, Г. Д.** Создание комплексного антиоксиданта-модификатора жидкой фенолформальдегидной смолы для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Д. А. Бражник [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 21–24.

8. **Борисенко, О. Н.** Влияние вида модификатора и периклазового наполнителя на свойства периклазоу-

глеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 7. — С. 11–15.

9. **Борисенко, О. Н.** Влияние солей никеля на процесс гидролиза этилсиликатных связующих для защиты графита от окисления в углеродсодержащих огнеупорах / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, А. А. Колесникова // Сборник научных трудов «УкрНИИО им. А. С. Бережного». — 2011. — № 111. — С. 47–51.

10. **Борисенко, О. Н.** Влияние количества графита и модификатора на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / О. Н. Борисенко // Технологический аудит и резервы производства. — 2016. — № 3/3 (29). — С. 38–41. ■

Получено 16.09.16

© О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко,
В. В. Повшук, О. А. Васюк, 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/>